ÁGUA SUBTERRÂNEA

R. Allan Freeze/John A. Cherry



SUSTENTAVEL

Apoio:



Patrocínio:



ÁGUA SUBTERRÂNEA

R. Allan Freeze

Departamento de Geologia Universidade da Columbia Britânica Vancouver, Canadá

John A. Cherry

Departamento de Ciências da Terra Universidade de Waterloo Waterloo, Canadá

ÁGUA SUBTERRÂNEA

Os direitos autorais de todo o material apresentado neste livro digital são propriedade dos autores. A reprodução, adaptação, modificação ou utilização do conteúdo deste livro, parcial ou integralmente, é permitida somente com a autorização prévia dos autores.

Qualquer uso não autorizado de material incluído neste livro pode constituir uma violação das leis de direitos autorais, das leis de marcas comerciais e das leis de privacidade e das leis e regras de comunicação.

F877a Freeze, Allan R. Águas subterrâneas / Allan R. Freeze, John A. Cherry ; tradução de Everton de Oliveira ... [et al.] ; Everton de Oliveira (Coord.). – São Paulo (SP): Everton de Oliveira, 2017. 698 p. : il. ; 30 cm Traduzido de: Groundwater ISBN: 978-85-94189-00-4 Inclui bibliografia e índice
1. Águas subterrâneas. 2. Hidrogeologia. 3. Aquíferos.
4. Contaminação de água subterrânea. 5. Hidrogeoquímica.
6. Hidráulica de aquíferos. I. Cherry, John. II. Oliveira, Everton. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada por Marli Machado de Souza – CRB 14/785

Edição Instituto Água Sustentável

Este pode muito bem ser o único livro que iremos escrever. Não podemos guardar nossas dedicatórias, como fazem os escritores de ficção, e ir liberando-as uma por vez. Reconhecemos a influência de toda uma vida de nossos pais, nossas esposas, nossas familias, nossos professores e nossos estudantes. Este livro é dedicado a todos eles.

Este livro também é dedicado a todos os pagadores de impostos do Canadá e dos Estados Unidos da América, poucos dos quais o lerão, mas que contribuiram para o seu nascimento através de bolsas de estudo durante nossos dias de estudantes e apoio à pesquisa e aos nossos períodos sabáticos em tempos mais recentes.

ÍNDICE

1 Introdução 1

1.1 Água subterrânea, a Terra e o Homem 2

ÁGUA SUBTERRÂNEA E O CICLO HIDROLÓGICO ÁGUAS SUBTERRÂNEAS COMO UM RECURSO CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS ÁGUA SUBTERRÂNEA COMO UM PROBLEMA GEOTÉCNICO ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E PROCESSOS GEOLÓGICOS

- 1.2 Embasamentos Científicos para o Estudo de Águas Subterrâneas 12
- 1.3 Embasamentos Técnicos para o Desenvolvimento de Recursos de Águas Subterrâneas 14

2 Propriedades e Princípios Físicos 16

- 2.1 Lei de Darcy 17
- 2.2 Carga Hidráulica e Potencial de Fluido 20

ANÁLISE DO POTENCIAL DE FLUIDO DE HUBBERT 20 DIMENSÕES E UNIDADES 25 PIEZÔMETROS E PIEZÔMETROS MULTINÍVEIS 26 FLUXO ACOPLADO 28

- 2.3 Condutividade Hidráulica e Permeabilidade 29
- 2.4 Heterogeneidade e Anisotropia da Condutividade Hidráulica 33

HOMOGENEIDADE E HETEROGENEIDADE 33 ISOTROPIA E ANISOTROPIA 35 LEI DE DARCY EM TRÊS DIMENSÕES 38 ELIPSÓIDE DA CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA 39

2.5 Porosidade e Índice de Vazio 40

2.6 Fluxo Insaturado e Nível Freático 42

TEOR DE UMIDADE NÍVEL FREÁTICO CARGAS DE PRESSÕES NEGATIVAS E TENSIÔMETROS CURVAS CARACTERÍSTICAS DE PARÂMETROS HIDRÁULICOS INSATURADOS ZONAS SATURADAS, INSATURADAS E SATURADAS POR TENSÃO NÍVEIS FREÁTICOS INVERTIDOS E SUSPENSOS FLUXO MULTIFÁSICO

2.7 Aquíferos e Aquitardes 52

AQUÍFEROS, AQUITARDES E AQUICLUDES 53 AQUÍFEROS CONFINADOS E LIVRES 54 SUPERFÍCIE POTENCIOMÉTRICA 55

2.8 Fluxo de Estado Estacionário e Fluxo Transiente 55

2.9 Compressibilidade e Tensão Efetiva 58

COMPRESSIBILIDADE DA ÁGUA TENSÃO EFETIVA COMPRESSIBILIDADE DE UM MEIO POROSO COMPRESSIBILIDADE DO AQUÍFERO TENSÃO EFETIVA EM UMA ZONA INSATURADA

2.10 Transmissividade e Armazenamento 66

ARMAZENAMENTO ESPECÍFICO 67 TRANSMISSIVIDADE E ARMAZENAMENTO DE UM AQUÍFERO CONFINADO 68 TRANSMISSIVIDADE E RENDIMENTO ESPECÍFICO EM AQUÍFEROS LIVRES 69 ARMAZENAMENTO NA ZONA INSATURADA 71

2.11 Equações de Fluxo de Água Subterrânea 71

FLUXO SATURADO DE ESTADO ESTACIONÁRIO 72 FLUXO TRANSIENTE SATURADO 74 FLUXO TRANSIENTE INSATURADO 76 PROBLEMAS DE VALORES DE CONTORNO 76

2.12 Limitações de Abordagem Darciana 78

CONTINUUM DARCIANO E VOLUME ELEMENTAR REPRESENTATIVO VAZÃO ESPECÍFICA, VELOCIDADE MACROSCÓPICA E VELOCIDADE MICROSCÓPICA LIMITES SUPERIORES E INFERIORES DA LEI DE DARCY FLUXO EM ROCHAS FRATURADAS

2.13 Dispersão Hidrodinâmica 85

3 Propriedades e Princípios Químicos 91

3.1 Água Subterrânea e Seus Constituintes Químicos 93

ÁGUA E ELETRÓLITOS 93 CONSTITUINTES ORGÂNICOS 98 GASES DISSOLVIDOS 98 UNIDADES DE CONCENTRAÇÃO 99

3.2 Equilíbrio Químico 101

LEI DE AÇÃO DAS MASSAS 101 COEFICIENTES DE ATIVIDADE 102 EQUILÍBRIO E ENERGIA LIVRE 103 GASES DISSOLVIDOS 108

3.3 Associação e Dissociação de Espécies Dissolvidas 109

A CONDIÇÃO DE ELETRONEUTRALIDADE 109

DISSOCIAÇÃO E ATIVIDADE DA ÁGUA 110 ÁCIDOS POLIPRÓTICOS 112 ÍONS COMPLEXOS 114 CÁLCULO DE ESPÉCIES DISSOLVIDAS 116

3.4 Efeitos dos Gradientes de Concentração 117

3.5 Dissolução e Solubilidade Mineral 120

SOLUBILIDADE E A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO EFEITO DA INTENSIDADE IÔNICA O SISTEMA CARBONATO O EFEITO DO ÍON COMUM DESEQUILÍBRIO E ÍNDICE DE SATURAÇÃO

3.6 Processos de Oxidação e Redução 130

ESTADOS DE OXIDAÇÃO E REAÇÕES REDOX CONSUMO DE OXIGÊNIO E MATÉRIA ORGÂNICA CONDIÇÕES REDOX DE EQUILÍBRIO FATORES MICROBIOLÓGICOS DIAGRAMAS PE-PH

3.7 Troca de Íons e Adsorção 144

MECANISMOS **144** CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA **145** EQUAÇÕES DA AÇÃO DE MASSAS **147**

3.8 Isótopos Ambientais 152

CARBONO-14 **152** TRÍTIO **154** OXIGÊNIO E DEUTÉRIO **155**

3.9 Medida a Campo de Parâmetros Indexadores 157

4 Geologia da Água Subterrânea 163

- 4.1 Litologia, Estratigrafia e Estrutura 164
- 4.2 Depósitos Fluviais 166
- 4.3 Depósitos Eólicos 168
- 4.4 Depósitos Glaciais 169
- 4.5 Rochas Sedimentares 172

ARENITOS **172** ROCHAS CARBONÁTICAS **175** CARVÃO **178** FOLHELHO **179**

- 4.6 Rochas Ígneas e Metamórficas 179
- 4.7 Permafrost 185

5 Redes de Fluxo 189

5.1 Redes de Fluxo por Construção Gráfica 190 SISTEMAS HOMOGÊNEOS ISOTRÓPICOS 191 SISTEMAS HETEROGÊNEOS E A LEI DA TANGENTE **195** SISTEMAS ANISOTRÓPICOS E A SEÇÃO TRANSFORMADA **197**

- 5.2 Redes de Fluxo por Simulação Analógica 203 ANALOGIA COM PAPEL CONDUTOR 204 ANALOGIA POR REDE DE RESISTÊNCIA 205
- 5.3 Rede de Fluxo por Simulações Numéricas 206
- 5.4 Redes de Fluxo em Meio Saturado-Não Saturado 211
- 5.5 A Superfície de Infiltração e o Fluxo de Dupuit 213

FACE DE INFILTRAÇÃO, PONTO DE SAÍDA E SUPERFÍCIE LIVRE **213** TEORIA DUPUIT-FORCHHEIMER DE UM FLUXO DE SUPERFÍCIE LIVRE **215**

6 Água Subterrânea e o Ciclo Hidrológico 219

6.1 Fluxo de Água Subterrânea Regional de Estado Estacionário 220

ÁREAS DE RECARGA, DESCARGA E DIVISORES DE ÁGUA SUBTERRÂNEA 220 EFEITO DA TOPOGRAFIA NO SISTEMA DE FLUXO REGIONAL 223 EFEITO DA GEOLOGIA NO SISTEMAS DE FLUXO REGIONAL 225 POÇOS ARTESIANOS DE FLUXO CONSTANTE 227 MAPEAMENTO DO SISTEMA DE FLUXO 228

6.2 Balanço Hídrico em Regime Estacionário 232

INTERPRETAÇÃO QUANTITATIVA DE SISTEMAS DE FLUXOS REGIONAIS 232 RECARGA E DESCARGA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS COMO COMPONENTES DE UM BALANÇO HÍDRICO 234

6.3 Fluxo de Águas Subterrâneas Regional Transitório 237

6.4 Infiltração e Recarga de Água Subterrânea 241

A TEORIA DA INFILTRAÇÃO 241 MEDIDAS NO CAMPO (IN SITU) 245

6.5 Hidrologia de Encosta e Geração de Escoamento Superficial 248

ESCOAMENTO SUPERFICIAL **249** FLUXO DE SUBSUPERFÍCIE **250** INDICADORES QUÍMICOS E ISOTÓPICOS **253**

- 6.6 Recessão do Escoamento de Base e Armazenamento de Margens 256
- 6.7 Interações Entre as Águas Subterrâneas e Um Lago 259

6.8 Flutuações nos Níveis da Água Subterrânea 262

EVAPOTRANSPIRAÇÃO E CONSUMO FREATOFÍTICO 263 APRISIONAMENTO DE AR DURANTE A RECARGA 264 EFEITOS DA PRESSÃO ATMOSFÉRICA 266 CARGAS EXTERNAS 267 INTERVALO DE TEMPO EM PIEZÔMETROS 267

7 Evolução Química das Águas Subtenâneas Naturais 271

7.1 Sequências Hidroquímicas e Fácies 272

QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO **273** GÁS CARBÔNICO NO SOLO EVOLUÇÃO **274** DOS ÍONS MAIORES **276** SEQUÊNCIA DE EVOLUÇÃO ELETROQUÍMICA 280

7.2 Métodos Gráficos e Fácies Hidroquímicas 283

7.3 Água Subterrânea em Terrenos Carbonático 289

DISSOLUÇÃO EM SISTEMA ABERTO SISTEMA FECHADO DISSOLUÇÃO INCONGRUENTE OUTROS FATORES INTERPRETAÇÃO DE ANÁLISES QUÍMICAS

7.4 Águas Subterrâneas em Rochas Cristalinas 307

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS **307** EXPERIMENTOS LABORATORIAIS **312** INTERPRETAÇÃO DOS DADOS DE CAMPO **314**

7.5 Água Subterrânea em Sistemas Sedimentares Complexos 318

ORDEM DE ENCONTRO **319** COMPOSIÇÃO DA ÁGUA EM DEPÓSITOS GLACIAIS **323** ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM ROCHAS SEDIMENTARES ESTRATIFICADAS **326**

- 7.6 Interpretação Geoquímica a Partir da Datação com ¹⁴C 330
- 7.7 Efeitos-Membrana em Bacias Sedimentares Profundas 333
- 7.8 Taxas de Processos e Difusão Molecular 336

8 Avaliação de Recursos Hídricos Subtenâneos 344

8.1 Desenvolvimento dos Recursos Hídricos Subterrâneos 345

PROSPECÇÃO, AVALIAÇÃO E EXPLOTAÇÃO **345** RENDIMENTO DO POÇO, RENDIMENTO DO AQUÍFERO E RENDIMENTO DA BACIA **346**

8.2 Prospecção de Aquíferos 347

MÉTODOS GEOLÓGICOS DE SUPERFÍCIE MÉTODOS GEOLÓGICOS DE SUBSUPERFÍCIE MÉTODOS GEOFÍSICOS DE SUPERFÍCIE MÉTODOS GEOFÍSICOS DE SUBSUPERFÍCIE PERFURAÇÃO E INSTALAÇÃO DE POÇOS E PIEZÔMETROS

8.3 A Resposta ao Bombeamento dos Aquíferos Ideais 356

FLUXO RADIAL A UM POÇO 357 A SOLUÇÃO DE THEIS 359 AQUÍFEROS SEMICONFINADOS 362 AQUÍFEROS LIVRES 366 SISTEMAS DE POÇOS MÚLTIPLOS, ENSAIOS DE BOMBEAMENTO ESCALONADO, ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO E POÇO PARCIALMENTE PENETRANTE 370 AQUÍFEROS COM FRONTEIRAS HIDRÁULICAS 372 A RESPOSTA DE AQUITARDES IDEAIS 375 O MUNDO REAL 377

8.4 Determinação de Parâmetros: Testes de Laboratório 378

CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA 378 POROSIDADE 380 COMPRESSIBILIDADE 380 CURVAS CARACTERÍSTICAS DO MEIO NÃO SATURADO 382

8.5 Determinação de Parâmetros: Ensaios em Piezômetros 382

8.6 Determinação de Parâmetros: Testes de Bombeamento 386

AJUSTE DE CURVAS DO TIPO LOG-LOG **387** GRÁFICOS SEMILOGARÍTMICOS **391** VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS TESTES DE BOMBEAMENTO 393

8.7 Estimativa da Condutividade Hidráulica Saturada 394

8.8 Predição da Produtividade do Aquífero por Simulação Numérica 396

MÉTODO DE DIFERENÇAS-FINITAS **396** MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS **400** CALIBRAÇÃO DO MODELO E O PROBLEMA INVERSO **401**

8.9 Previsão da Produção em Aquífero Usando Simulação por Analogia 403

ANALOGIA ENTRE FLUXO ELÉTRICO E FLUXO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS **404** REDE RESISTÊNCIA-CAPACITÂNCIA **405** COMPARAÇÃO DE SIMULAÇÃO POR ANALOGIA E COMPUTACIONAL **407**

8.10 Rendimento da Bacia 408

RENDIMENTO SEGURO E RENDIMENTO IDEAL DE UMA BACIA HIDROGEOLÓGICA **408** RENDIMENTO HIDROLÓGICO TRANSIENTE E O RENDIMENTO DA BACIA HIDROGEOLÓGICA **409**

8.11 Recarga Artificial e Infiltração Induzida 412

8.12 Subsidência de Terrenos 415

MECANISMO DO PROCESSO DE SUBSIDÊNCIA 415 MEDIÇÕES DE SUBSIDÊNCIA DE TERRENOS EM CAMPO 418

8.13 Intrusão Salina 420

9 Contaminação de Água Subterrânea 429

9.1 Padrões de Qualidade da Água 432

9.2 Processos de Transporte 435

CONSTITUINTES NÃO REATIVOS EM MEIO HOMOGÊNEO 436 CONSTITUINTES NÃO REATIVOS EM MEIO HETEROGÊNEO 444 TRANSPORTE DE CONSTITUINTES REATIVOS 449 TRANSPORTE EM MEIO FISSURADO 456

9.3 Comportamento Hidroquímico de Contaminantes 460

NITROGÊNIO METAIS TRAÇOS NÃO METAIS SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS

9.4 Medição de Parâmetros 474

DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE 474 DISPERSIVIDADE 478 PARTICIONAMENTO QUÍMICO 480

9.5 Fontes de Contaminação 483

DESCARTE DE RESÍDUOS SÓLIDOS DISPOSIÇÃO DE ESGOTO EM SUPERFÍCIE ATIVIDADES AGRÍCOLAS VAZAMENTOS E DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS RADIOATIVOS DESCARTE DE RESÍDUOS LÍQUIDOS EM POÇOS PROFUNDOS OUTRAS FONTES

10 Água Subtemânea e Problemas Geotécnicos 513

10.1 Poro-pressões, Escorregamentos e Estabilidade de Taludes 514

TEORIA DE RUPTURA DE MOHR-COULOMB **515** MÉTODOS DO EQUILÍBRIO LIMITE NA ANÁLISE DE ESTABILIDADE DE TALUDES **518** O EFEITO DAS CONDIÇÕES HIDROGEOLÓGICAS NA ESTABILIDADE DE TALUDES DE SOLO **521**

EFEITO DAS CONDIÇÕES DA ÁGUA SUBTERRÂNEA NA ESTABILIDADE DE TALUDES EM ROCHAS **523**

10.2 Água Subterrânea e Barragens 526

TIPOS DE BARRAGENS E RUPTURAS DE BARRAGENS PERCOLAÇÃO EM BARRAGENS DE CONCRETO IMPERMEABILIZAÇÃO E DRENAGEM DAS FUNDAÇÕES DE BARRAGENS PERCOLAÇÃO EM FLUXO ESTACIONÁRIO ATRAVÉS DE BARRAGENS DE TERRA FLUXO ESTACIONÁRIO POR BARRAGENS DE TERRA IMPACTOS HIDROGEOLÓGICOS EM RESERVATÓRIOS

10.3 Entrada de Água Subterrânea em Túneis 539

UM TÚNEL COMO DRENO EM ESTADO ESTACIONÁRIO OU TRANSITÓRIO **540** RISCOS HIDROGEOLÓGICOS NA ESCAVAÇÃO DE TÚNEIS **542** ANÁLISE PREDITIVA DAS ENTRADAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA EM TÚNEIS **543**

10.4 Afluxo de Água Subterrânea para Dentro de Escavações 544

DRENAGEM E DESAGUAMENTO DE ESCAVAÇÕES **544** ANÁLISE PREDITIVA DO AFLUXO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA PARA DENTRO DE ESCAVAÇÕES **547**

11 Água Subterrânea e Processos Geológicos 550

11.1 Água Subterrânea e Geologia Estrutural 552

A TEORIA HUBBERT-RUBEY DE FALHAS DE CAVALGAMENTO **552** PREVISÃO E CONTROLE DE TERREMOTOS **554**

11.2 Água Subterrânea e Petróleo 556

MIGRAÇÃO E ACUMULAÇÃO DE PETRÓLEO APRISIONAMENTO HIDRODINÂMICO DO PETRÓLEO SISTEMA DE FLUXO REGIONAL E ACUMULAÇÃO DE PETRÓLEO IMPLICAÇÕES PARA A EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO

11.3 Água Subterrânea e Processos Termais 562

REGIMES TERMAIS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NATURAIS SISTEMAS DE FLUXO 563 SISTEMAS GEOTERMAIS 565 POSICIONAMENTO DE PLUTÔNIO 567

11.4 Águas Subterrâneas e Geomorfologia 568

CARSTES E CAVERNAS DESENVOLVIMENTO NATURAL DA DECLIVIDADE PROCESSOS FLUVIAIS PROCESSOS GLACIAIS

11.5 Águas Subterrâneas e Mineralização Econômica 575

GÊNESE DOS DEPÓSITOS MINERAIS ECONÔMICOS 576 IMPLICAÇÕES PARA A EXPLORAÇÃO GEOQUÍMICA 578

Apêndices

- I Elementos de Mecânica dos Fluidos
- II Equação para Escoamento Transiente em Meios Saturados Deformáveis
- III Exemplo de uma Solução Analítica para um Problema de Valor de Contorno
- IV Equação de Debye-Hückel e Tabela Kielland para Coeficientes de Atividade lônica
- V Função Erro Complementar (erfc)
- VI Desenvolvimento de Equação de Diferenças Finitas para Escoamento Estacionário em Meio Homogêneo Isotrópico
- VII Solução Analítica de Toth para o Escoamento Subterrâneo Regional
- VIII Solução Numérica do Problema de Valor de Contorno Representando Infiltração Unidimensional em um Sistema de Escoamento de Águas Subterrâneas com Recarga
- IX Desenvolvimento da Equação de Diferenças Finitas para o Escoamento Transiente em um Aquífero Heterogêneo, Anisotrópico, Horizontal e Confinado
- X Derivação da Equação de Advecção-Dispersão para Transporte de Solutos em Meio Poroso

Referências

Índice

PREFÁCIO

O livro "Águas Subterrâneas" é um clássico. À época de seu lançamento, há aproximadamente quatro décadas, teve um imenso impacto. Juntamente com conceitos estabelecidos, trouxe uma perspectiva que viria a causar uma quase revolução no campo da hidrogeologia, ao introduzir os conceitos de contaminação de aquíferos e incorporar conceitos de várias outras áreas do conhecimento. Foi um marco. Passou com todos os méritos pelos obstáculos que costumam deixar pelo caminho outros livros-texto de ciência básica. A esse momento visionário, documentado com clareza no prólogo da edição original, somou-se o enorme talento descritivo e didático dos autores. E foi esse talento que imprimiu longevidade ao livro e que permitiu que uma tradução como essa fosse lançada tanto tempo depois e com tanto interesse.

A própria história desta tradução para o português merece ser registrada neste prefácio, pois foi uma demonstração da sedução e respeito que o livro provoca ainda hoje nos hidrogeólogos do Brasil, tanto naqueles que cresceram sob sua sombra segura na área de hidrogeologia, quanto pelo público mais jovem, que o utiliza para sua formação atual. Foi confiando nisso que optamos pelo convite aberto para a participação em um trabalho em mutirão. Usando os contatos de anos de aulas, cursos e eventos, enviamos uma chamada: "coloque seu nome num clássico". Em meros dois dias atingimos quase trezentos voluntários. Encerramos então as inscrições pois estas continuavam a chegar em grande quantidade. Contando com o entusiasmo e empenho dos voluntários, os trabalhos andaram céleres e o todo o texto da tradução, sem formatação final, ficou pronto em impressionantes 60 dias, contados a partir do momento em que recebemos o convite inicial dos autores. Uma experiência gratificante, estão todos de parabéns.

A decisão dos autores de permitir que a semente lançada originalmente continue a dar frutos evoluiu para um projeto de distribuição gratuita do livro, com livre acesso, em arquivos digitais. Esta iniciativa, que contará com a participação de vários hidrogeólogos e aspirantes em traduções para diversas línguas ao redor do mundo, tem tudo para marcar novamente nossa área do conhecimento. Da mesma forma que sua publicação inicial, que ocorreu num momento precioso e ajudou a moldar o futuro das águas subterrâneas como hoje conhecemos.

Agora, em outro momento precioso, com quase o dobro da população mundial de quando o livro foi lançado, com muitas preocupações voltadas para a disponibilidade de água, o estudo da hidrogeologia com foco no uso sustentável das águas subterrâneas deverá ocupar um espaço cada vez maior. Afinal, os aquíferos são os grandes reservatórios de água do planeta e a manutenção e melhora da qualidade das águas sempre fez parte dos objetivos deste livro. Cuidar dos aquíferos e das águas subterrâneas é uma missão do tamanho do cuidado que devemos ter para com as gerações futuras.

Para o bem das águas subterrâneas, esperamos que a tradução deste clássico para o português ajude a marcar esse novo ponto de partida e estenda a longevidade do livro.



Everton de Oliveira São Paulo, Brasil



Edição em português

A produção do livro "Groundwater", de Freeze e Cherry, foi publicada em inglês em 1979 e depressa tornou-se reconhecida internacionalmente na educação em hidrogeologia. Ficamos surpresos por este sucesso internacional porque nossa intenção era tão somente a de produzir um livro que nos fosse útil nos cursos que lecionávamos nas universidades no Canadá e para os colegas principalmente dos Estados Unidos, onde nós fizemos nossos cursos de pós-graduação. Posteriormente, ficamos felizes em saber que o livro fora traduzido para o turco e para o chinês e esperamos que o livro tenha sido útil nestes países. E ficamos muito gratos que, em 2016, agora que o livro está fora de catálogo, os editores das versões em inglês e turco tenham nos doado os direitos autorais para que deles façamos o uso que julgarmos adequado.

Estamos encantados que esta edição em português tenha sido produzida e que fique disponível gratuitamente para todos. Estamos contentes que o primeiro grande benefício de nossa posse dos direitos autorais seja o lançamento da edição em português, porque o Brasil é um grande país com muitos problemas de água subterrânea que necessitam de atenção e porque no Brasil existe um número crescente de programas educacionais em água subterrânea e uma comunidade crescente de profissionais em hidrogeologia. Esperamos sinceramente que esta edição em português seja útil.

Gostaríamos de estender nossos agradecimentos aos muitos voluntários brasileiros que participaram da tradução do livro sob a liderança de Everton de Oliveira. Este processo gerou um exemplo através da tradução colaborativa com o envolvimento de tantos brasileiros trabalhando juntos para conseguir entregar o resultado dentro de um prazo tão reduzido.

Edição Original

Percebemos uma tendência no estudo e na prática da hidrologia de água subterrânea. Enxergamos uma ciência que emerge de suas raízes geológicas e de suas aplicações hidráulicas iniciais para uma ciência ambiental completa. Vemos uma ciência que está se tornando de natureza mais interdisciplinar e de maior importância nas preocupações humanas.

Este livro é a nossa resposta a essas tendências. Tentamos oferecer um texto que é adequado ao estudo da água subterrânea durante este período de emergência. Fizemos uma tentativa consciente para integrar geologia e hidrologia, física e química, e ciência e engenharia numa escala muito maior do que foi realizada no passado.

Este livro foi projetado para ser utilizado como livro texto em cursos de introdução à água subterrânea, dos tipos que são normalmente ensinados nos currículos dos primeiros anos dos cursos de graduação em geologia, engenharia geológica ou engenharia civil. Possui consideravelmente mais material do que pode ser coberto num curso de um semestre de duração. Nossa intenção é oferecer uma ampla cobertura dos tópicos de água subterrânea de modo a permitir que os instrutores usem capítulos selecionados ou partes de capítulos como uma estrutura para ser seguida ao longo do semestre. O material remanescente pode servir como base para a sequência em outro curso de graduação ou como curso introdutório de pós-graduação. Reconhecemos que a abordagem multidisciplinar pode criar dificuldades para estudantes com base exclusiva em ciências da terra, mas estamos convencidos de que os benefícios desta abordagem ultrapassam em muito o custo do esforço adicional que ela requer.

O estudo de água subterrânea em nível introdutório requer a compreensão de princípios básicos de geologia, física, química e matemática. Este livro é planejado para estudantes que têm esse conhecimento em nível do primeiro ano da universidade. Formação adicional nestes assuntos é naturalmente desejável. Cálculo elementar é utilizado com frequência em vários capítulos. Embora o conhecimento de tópicos mais avançados de cálculo sejam definitivamente uma vantagem para estudantes que buscam a especialização em água subterrânea. Esperamos que para os estudantes que não possuam esse embasamento este texto sirva como um caminho para o entendimento básico dos princípios físicos do fluxo da água subterrânea. Equações diferenciais foram usadas muito esporadicamente, mas estão incluídas onde achamos que seu uso era essencial. O significado físico das equações e de suas condições de contorno foram considerados primordiais. Para se evitar interrupções matemáticas na apresentação dos conceitos físicos, as deduções detalhadas e os métodos de solução estão restritos aos apêndices do livro.

Até recentemente os cursos de água subterrânea em nível universitário eram vistos somente sob os aspectos geológicos e hidráulicos do assunto. Em resposta à crescente importância da qualidade natural da água subterrânea e da sua contaminação pelo homem, incluímos três capítulos com ênfase essencialmente na parte química.

Assumimos que os leitores são versados nos símbolos químicos usuais e podem escrever e balancear equações de química inorgânica. Baseados nisso, descrevemos os principais princípios de fisico-química necessários para uma cobertura introdutória dos aspectos geoquímicos da água subterrânea. Estudantes que desejarem um tratamento mais avançado destes tópicos necessitam de conhecimentos de termodinâmica num nível além do escopo deste livro.

Embora tenhamos tentado oferecer uma ampla cobertura interdisciplinar dos princípios da água subterrânea, não pudemos incluir informações detalhadas sobre aspectos técnicos de tópicos tais como projeto e instalação de poços, operação de bombas, métodos de amostragem de água subterrânea, procedimentos para análises químicas de água subterrânea e testes de permeâmetros e de consolidação. Os princípios destes testes práticos e importantes estão discutidos no texto, mas os aspectos operacionais deverão ser buscados nos muitos manuais e artigos técnicos citados.

Agradecimentos

O manuscrito deste texto foi revisado em sua totalidade por Pat Domenico, Eugene Simpson e Dave Stephenson. Seus comentários e sugestões nos ajudaram imensamente a chegar a versão final. Somos também gratos a Bill Back, Lee Clauton, Shlomo Neuman, Eric Reardon e Leslie Smith, que nos forneceram valiosas revisões de partes do livro. Adicionalmente, solicitamos e recebemos ajuda em seções individuais de Bob Gillham, Gerry Grisak, Bill Matthews, Dave McCoy, Steve Moran, Nari Narasimhan, Frank Patton, John Pickens, Doug Piteau, Joe Poland, Dan Reynolds e Warren Wood. Além destes, seríamos negligentes se não reconhecêssemos a vital influência de nossa longa associação com Paul Witherspoon e Bob Farvolden.

Também temos uma dívida com os muitos estudantes de graduação e pós-graduação em hidrologia de água subterrânea da Universidade da Colúmbia Britânica e da Universidade de Waterloo que identificaram falhas na apresentação e que serviram de cobaias para as séries de exercícios.

> R. Allan Freeze Vancouver, Colúmbia Britânica

John A. Cherry Waterloo, Ontario

ÁGUA SUBTERRÂNEA





Tradutores: Isabella Elba Marcelo, Jean Junkes, Júlio Vilar, Marcela Klis Barbato, Michele Marques; Bruna Camargo Soldera (líder de capítulo); Ricardo Hirata (gerente); Diego Fernandes Nogueira (diagramador); Everton de Oliveira (coordenador).

1.1 Água subterrânea, a Terra e o Homem

Este livro é sobre água subterrânea. É sobre o ambientes geológicos que controlam a ocorrência das águas subterrâneas. Sobre as leis físicas que descrevem o fluxo das águas subterrâneas. É sobre a evolução química que acompanha seu fluxo. É também sobre a influência do homem no regime natural das águas subterrâneas; e sobre a influência do regime natural das águas subterrâneas sobre o homem.

O termo *água subterrânea* é normalmente reservado à água subsuperficial que encontra-se abaixo do nível freático em solos e formações geológicas que estão totalmente saturados. Devemos manter esta definição clássica, mas o fazemos com pleno reconhecimento de que o estudo deve basear-se numa compreensão do regime das águas subterrâneas num sentido mais amplo. Nossa abordagem será compatível com a ênfase tradicional no fluxo superficial e subterrâneo; mas também irá englobar o regime de umidade de solo superficial, não saturado, que desempenha um papel importante no ciclo hidrológico, e incluirá os regimes muito mais profundos e saturados e que tem fundamental influência em muitos processos geológicos.

Vemos o estudo das águas subterrâneas como de natureza interdisciplinar. Há uma tentativa consciente neste texto de integrar a química e física, geologia e hidrologia, e a ciência e engenharia em um grau maior do que foi feito no passado. O estudo das águas subterrâneas é pertinente aos geólogos, hidrólogos, pedólogos, engenheiros agrônomos, silvicultores, geógrafos, ecologistas, engenheiros geotécnicos, engenheiros de mineração, engenheiros sanitários, analistas de reserva de petróleo e, provavelmente, outros. Esperamos que nosso tratamento introdutório esteja em sintonia com essas amplas necessidades interdisciplinares.

Se este livro tivesse sido escrito uma década atrás, teria tratado quase inteiramente a água subterrânea como um recurso. As necessidades da época teriam ditado essa abordagem, os livros escritos nesse período refletiam essas necessidades. Eles enfatizam o desenvolvimento do abastecimento de água através de poços e do cálculo da produção do aquífero. Os problemas da água subterrânea vistos como tais são aqueles que ameaçam essa produção. Os aspectos de produção das águas subterrâneas ainda são importantes e serão tratados no texto com a deferência que merecem. Mas a água subterrânea é mais do que um recurso. É uma parte essencial do meio ambiente natural; conduz a problemas ambientais e pode, em alguns casos, oferecer um meio para soluções ambientais. Faz parte do ciclo hidrológico e o entendimento do seu papel neste ciclo é obrigatório se forem promovidas análises integradas na consideração dos recursos das bacias hidrográficas, e na avaliação regional da contaminação ambiental. Em um contexto de engenharia, as águas subterrâneas contribuem para problemas geotécnicos, como a estabilidade da inclinação e a subsidência do terreno. A água subterrânea é também uma chave para a compreensão de uma grande variedade de processos geológicos, entre eles a origem de terremotos, a migração e acumulação de petróleo e a origem de certos tipos de jazidas, tipos de solo e formas de relevo.

Os cinco primeiros capítulos deste livro estabelecem as bases físicas, químicas e geológicas para o estudo das águas subterrâneas. Os seis últimos capítulos aplicam esses princípios nas várias esferas de interação entre a água subterrânea, a terra e o homem. Os parágrafos seguintes podem ser vistos como uma introdução a cada um dos capítulos posteriores.

Água Subterrânea e o Ciclo Hidrológico

A infinita circulação de água entre o oceano, a atmosfera e a terra é denominada de ciclo hidrológico. Nosso interesse concentra-se na porção terrestre do ciclo, uma vez que pode ser operacional em uma bacia hidrográfica individual. As Figuras 1.1 e 1.2 fornecem dois diagramas esquemáticos do ciclo hidrológico em uma bacia hidrográfica. Eles são introduzidos aqui principalmente para fornecer ao leitor uma introdução esquemática à terminologia hidrológica. A Figura 1.1 é conceitualmente melhor, na medida em que enfatiza os processos e ilustra o conceito de sistema de fluxo do ciclo hidrológico. O esquema de representação da Figura 1.2 é frequentemente utilizado na abordagem de sistemas para modelagem hidrológica. Ele falha ao refletir a dinâmica da situação, mas promove uma clara diferenciação entre os termos que envolvem taxas de movimento (caixas hexagonais) e aqueles que envolvem armazenamento (caixas retangulares).



Figura 1.1 Representação esquemática do ciclo hidrológico.

O fluxo de entrada para o sistema hidrológico ocorre em forma de precipitação, sob a forma de chuva ou derretimento da neve. O fluxo de saída ocorre como escoamento e como evapotranspiração, uma combinação de evaporação de corpos d'água superficiais, evaporação das superfícies do solo e transpiração pelas plantas. A precipitação abastece os cursos d'água, tanto pelo escoamento superficial aos canais tributários, como pelas rotas de fluxo subterrâneo, pelo interfluxo e escoamento após a infiltração no solo. A Figura 1.1 deixa claro que uma bacia hidrográfica deve ser considerada como uma combinação tanto da área de drenagem superficial, parcela de solos subsuperficiais, bem como pelas formações geológicas que a sustentam. O processo hidrológico subterrâneo é tão importante quanto o processo superficial. De fato, pode-se argumentar que eles são mais importantes, pois é a natureza dos materiais subterrâneos que controlam as taxas de infiltração e as estas influenciam no tempo e na distribuição espacial do escoamento superficial. No Capítulo 6, examinaremos a natureza dos padrões regionais de fluxo de água subterrânea em alguns detalhes e investigaremos as relações entre infiltração, recarga de água subterrânea, descarga de água subterrânea, fluxo de base e geração de fluxo. No Capítulo 7, veremos a evolução química da água subterrânea que acompanha sua passagem pela porção subsuperficial do ciclo hidrológico.



Figura 1.2 Sistemas de representação do ciclo hidrológico.

Antes de encerrar esta sessão, vale a pena olhar para alguns dados que refletem a importância quantitativa das águas subterrâneas em relação a outros componentes do ciclo hidrológico. Nos últimos anos tem se prestado considerável atenção ao conceito de balanço hídrico mundial (NACE, 1971; LVOVITH, 1970; SUTCLIFFE, 1970) e a estimativa mais recente destes dados enfatiza a natureza oblíqua das águas subterrâneas na hidrosfera. Com referência à Tabela 1.1, se nós removermos da consideração os 94% da água da terra que resta nos oceanos e mares com níveis elevados de salinidade, então as águas subterrâneas representam dois terços dos recursos de água doce do mundo. Se nos limitarmos à consideração aos recursos de água doce utilizáveis (não se inclui as calotas e geleiras), as águas subterrâneas respondem por quase o volume total. Mesmo se considerarmos somente o regime mais ativo de águas subterrâneas que Lvovitch (1970) estima em $4x10^6$ km³ (ao invés de $60x10^6$ km³ da Tabela 1.1), a divisão de água doce chega a: água subterrânea 95%; lagos, pântanos, reservatórios e canais fluviais 3.5%; umidade do solo 1.5%.

Parâmetro	Área de Superfície (km²) x 10⁵	Volume (km ^s) x 10 ^e	Volume (%)	Profundidade Equivalente (m)*	Tempo de Residência
Oceanos e Mares	361	1370	94	2500	~ 4000 anos
Lagos e Reservatórios	1,55	0,13	< 0,01	0,25	~ 10 anos
Rios	< 0,1	< 0,01	< 0,01	0,007	1 - 10 anos
Pântanos	< 0,1	< 0,01	< 0,01	0,003	~ 2 semanas
Solo Úmido	130	0,07	< 0,01	0,13	2 semanas - 1 ano
Água Subterrânea	130	60	4	120	2 semanas - 10000 anos
Calota Polares e Geleiras	17,8	30	2	60	10 - 100 anos
Água atmosférica	504	0,01	< 0,01	0,025	~ 10 dias
Água Biosférica	< 0,10	< 0,01	< 0,01	0,001	~ 1 semana

Tabela 1.1 - Estimativa do balanço hídrico no mundo

Fonte: Nace, 1971.

*Calculado como se o armazenamento fosse uniformemente distribuído sobre toda a superfície da Terra.

Esta superioridade volumétrica, entretanto, é atenuada pelos tempos médios de residência. A água de rios tem um tempo de giro na ordem de duas semanas. Águas subterrâneas por outro lado movem-se lentamente e seu tempo de residência em décadas, séculos e até mesmo milhares de anos não são incomuns. Os princípios estabelecidos no Capítulo 2 e as considerações sobre os fluxos regionais do Capítulo 6 irão esclarecer os controles hidrogeológicos sobre o movimento em larga escala das águas subterrâneas.

A maioria dos textos hidrológicos contém discussões detalhadas do ciclo hidrológico e do balanço de água global. Wisler e Brater (1959) e Linsley, Kohler e Paulhus (1975) são referências amplamente utilizadas para introdutórios textos hidrológicos. Um texto recente publicado por Eagleson (1970) atualiza a ciência em um nível mais avançado. O extenso Manual de Hidrologia Aplicada editado por Chow (1964a) é uma referência valiosa.

A história do desenvolvimento do pensamento hidrológico é um estudo interessante. Chow (1964b) fornece uma discussão concisa; o livro de estudo de Biswas (1970) fornece uma riqueza de detalhes das contribuições dos primeiros filósofos egípcios, gregos e romanos através do nascimento da hidrologia científica na Europa ocidental nos séculos XVIII e XIX.

Águas Subterrâneas como um Recurso

A primeira motivação para o estudo das águas subterrâneas tem tido tradicionalmente sua importância como um recurso. Para os Estados Unidos, a importância do papel das águas subterrâneas como componente do uso racional das águas pode ser obtida a partir dos estudos estatísticos do levantamento Geológico dos Estados Unidos, como relatado mais recentemente para o ano de 1970 por Murray e Reeves (1972) e resumido por Murray (1973). A Tabela 1.2 documenta o crescimento da utilização da água nos Estados Unidos durante o período de 1950-1970. Em 1970 a nação usou 1400x10⁶ m³/dia, sendo que destes 57% foi uso industrial e 35% irrigação. As águas superficiais corresponderam a 81% do total dos usos e as subterrâneas 19%. A Figura 1.3 ilustra o papel das águas subterrâneas em relação às águas superficiais nas quatro principais áreas de uso para o período de 1950-1970. As águas subterrâneas são menos importantes no uso industrial, mas fornece uma percentagem significativa da oferta para o uso doméstico, tanto rural como urbana, e também para a irrigação.

Os dados da Tabela 1.2 e Figura 1.3 obscurecem algumas variações regionais marcantes. Cerca de 80% do uso total da irrigação ocorre em 17 estados a oeste, enquanto que 84% da utilização industrial está concentrada nos estados a leste. As águas subterrâneas são mais amplamente utilizadas a oeste, onde é responsável por 46% do abastecimento público e 44% do uso industrial (ao contrário de 29% e 16% respectivamente, a leste).

			_			
	1950	1955	1960	1965	1970	Percentual de uso em 1970
Consumo total de água	758	910	1023	1175	1400	100
Tipos de Consumo						
Abastecimento Público	53	64	80	91	102	7
Uso Rural	14	14	14	15	17	1
Uso na Irrigação	420	420	420	455	495	35
Uso Industrial	292	420	560	667	822	57
Fonte de Captação						
Água Subterrânea	130	182	190	227	262	19
Água Superficial	644	750	838	960	1150	81

Tabela 1.2 - Uso da água nos Estados Unidos, 1950 – 1970

Fonte: Murray, 1973.

 $*1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L} = 264 \text{ U.S. gal.}$

No Canadá o uso rural e municipal da água subterrânea foi estimado por Mayboom (1968) em $1.71 \times 10^6 \text{ m}^3$ / dia, ou 20% do consumo total rural e municipal. O uso da água subterrânea é consideravelmente inferior ao dos Estados Unidos mesmo considerando-se a proporção populacional entre os dois países. Um exame mais detalhado mostra que o desenvolvimento rural do uso das águas subterrâneas no Canadá está relativamente no mesmo nível que o desenvolvimento rural nos Estados Unidos, mas o uso municipal é significativamente menor. As diferenças mais marcantes estão no uso para irrigação e no uso industrial, onde o consumo total relativo de água no Canadá é muito menor do que nos Estados Unidos, e o componente de água subterrânea deste uso é extremamente pequeno.



Figura 1.3 Água Superficial (traço fino) e água subterrânea (pontilhada) uso nos Estados Unidos, 1950-1970 (depois de Murray, 1973).

McGuinness (1963), citando um comitê de estudo dos Estados Unidos, forneceu previsões futuras para os requisitos nacionais de água nos Estados Unidos. Sugere-se que as necessidades de água irão chegar a 1700x10⁶ m³/ dia em 1980 e 3360x10⁶ m³/dia até o ano 2000. A obtenção destes níveis de produção representaria uma significativa aceleração da taxa de aumento do consumo de água delimitado na Tabela 1.2. O valor para o ano 2000 começa a aproximar-se do potencial total de recursos hídricos da nação, cuja estimativa é cerca de 4550x10⁶ m³/dia. Se os requisitos forem cumpridos é amplamente aceito que os recursos de águas subterrâneas terão que fornecer uma maior proporção da oferta total. McGuiness observa que para as previsões acima se a contribuição percentual de água subterrânea aumentar de 19% para 33% o uso da água subterrânea teria que aumentar em relação aos atuais 262x10⁶ m³/dia para $705x10^6$ m³/dia em 1980 e $1120x10^6$ m³/dia para o ano 2000. Ele observa que as propriedades desejáveis para águas subterrâneas como clareza, pureza bacteriana, temperatura constante, e qualidades químicas, podem incentivar a necessidade de desenvolvimento em larga escala, mas alerta que a água subterrânea, especialmente quando grandes quantidades são solicitadas, é inerentemente mais difícil e dispendioso se localizar, avaliar, desenvolver e gerir se comparado as águas superficiais. Ele observa que a água subterrânea é uma fase integral do ciclo hidrológico. Considerar as águas subterrâneas e águas superficiais como dois recursos independentes faz parte do passado. Planejamento de recursos hídricos deve ser realizado com a constatação de que águas subterrâneas e águas superficiais tem a mesma origem.

No Capítulo 8, serão discutidas as técnicas de avaliação dos recursos hídricos subterrâneos: problemas geológicos da exploração do aquífero, métodos de campo e laboratório para medição de parâmetros e estimação, simulação do bom desempenho, produção do aquífero e exploração das águas subterrâneas em nível de bacia hidrográfica.

Contaminação das Águas Subterrâneas

Se as águas subterrâneas continuarem a desempenhar um papel importante no potencial de recursos hídricos no mundo, então terão que ser protegidas contra a crescente ameaça de contaminação subterrânea. O crescimento da população e da produção industrial e agrícola desde a segunda guerra mundial, juntamente com as crescentes exigências para o desenvolvimento energético, começaram pela primeira vez na história do homem a produzir quantidades de resíduos superiores às que o ambiente pode facilmente absorver. A escolha de um método de descarte de resíduos tornou-se um caso de escolher o jeito menos censurável a partir de um conjunto de alternativas questionáveis. Conforme ilustrado esquematicamente na Figura 1.4, não existem métodos de descarte de lixo em grande escala, atualmente praticáveis que não tenham o potencial de grave poluição de alguma parte de nosso ambiente natural. Embora tenha havido uma crescente preocupação com a poluição do ar e da água superficial, esta ação ainda não englobou o ambiente subterrâneo. Na verdade, as pressões para reduzir a poluição superficial são em parte responsáveis pelo fato de que aqueles no campo de gerenciamento de resíduos estão começando a cobiçar o ambiente subterrâneo para o descarte de resíduos. Duas das técnicas de descarte que estão sendo utilizadas e que são vistas com mais otimismo para o futuro são a injeção de resíduos líquidos em poços profundos e utilização de aterro sanitário para descarte de resíduos sólidos. Ambas as técnicas podem levar à poluição subterrânea. Além disso, a poluição subterrânea pode ser causada por vazamento de lagoas que são largamente utilizadas como componentes de amplos sistemas de descarte de resíduos e por lixiviação de resíduos animais, fertilizantes e pesticidas utilizados na atividade agrícola.

No Capítulo 9, será abordado a análise da contaminação das águas subterrâneas. Será tratado os princípios e processos que nos permitem analisar os problemas gerais de disposição de resíduos municipais e industriais, bem como alguns problemas especiais associados às atividades agrícolas, derramamentos de petróleo, atividades de mineração e resíduos radioativos. Também será discutido a contaminação de água subterrânea devido a fonte costeira por intrusão salina. Em todos estes problemas, considerações físicas de fluxo de água subterrânea devem ser associados com as propriedades químicas e aos princípios introduzidos no Capítulo 3; e a associação deve ser realizada à luz dos conceitos de evolução geoquímica natural discutidos no Capítulo 7.



Figura 1.4 Espectro de alternativas de descarte de resíduos.

Água Subterrânea como um problema Geotécnico

A água subterrânea nem sempre é uma bênção. Durante a construção do túnel de San Jacinto na Califórnia, a condução pelo túnel neste aqueduto de vários milhões de dólares foi obstruída durante muitos meses devido as inesperadas inundações de água subterrânea de um sistema altamente fraturado.

Na Cidade do México durante o período 1938-1970, houve subsidência de terrenos em várias partes da cidade, estas chegaram a 8,5 m. Recalques diferenciais ainda representam graves problemas para projetos de engenharia. A causa primária da subsidência é agora reconhecida como sendo a retirada excessiva de água subterrânea dos aquíferos.

Na barragem de Jerome, em Idaho, a barragem "falhou", não por debilidade estrutural da própria barragem, mas pela simples razão de que a represa não seguraria a água. Os sistemas de fluxos de águas subterrâneas estabelecidos nas formações rochosas adjacentes ao reservatório forneceram vazamentos de tal eficiência que a represa teve de ser abandonada.

Na barragem de Revelstoke, na Columbia Britânica, vários anos de investigações geológicas exploratórias foram realizados em um deslizamento de terra antigo, que foi identificado no reservatório várias milhas acima do local da barragem. O receio estava na possibilidade de que o aumento das pressões da água subterrânea no deslizamento causado pelo represamento do reservatório pudesse reativar a instabilidade do talude. Um evento deste tipo causou quase 2.500 mortes em 1963, no infame desastre do reservatório Vaiont na Itália. Na cidade de Revelstoke, um programa massivo de drenagem foi realizado para assegurar que a experiência de Vaiont não fosse repetida.

No Capítulo 10 exploraremos a aplicação dos princípios do fluxo de água subterrânea para esses e outros tipos de problemas geotécnicos. Alguns dos problemas, como vazamento em barragens e entradas de água em túneis e minas a céu aberto, surgem como consequência de taxas excessivas e quantidades de fluxo de água subterrânea. Para outros, como a subsidência de terrenos e a instabilidade de taludes, a influência surge da presença de pressões excessivas de fluidos nas águas subterrâneas e não da taxa de fluxo propriamente dita. Em ambos os casos, a construção de rede de fluxos, a qual é introduzida no Capítulo 5, é uma poderosa ferramenta analítica.

Águas Subterrâneas e Processos Geológicos

Há poucos processos geológicos que não ocorrem na presença de água subterrânea. Por exemplo, existe uma estreita inter-relação entre os sistemas de fluxos de águas subterrâneas e o desenvolvimento geomorfológico de formas de relevo, quer seja pelos processos fluviais e processos glaciais ou pelo desenvolvimento natural do talude. A água subterrânea representa importante controle no desenvolvimento de ambientes cársticos.

A água subterrânea desempenha papel significativo na concentração de certos depósitos minerais economicamente importantes e na migração e acumulação de petróleo.

Talvez o papel geológico mais espetacular desempenhado pelas águas subterrâneas resida no controle que as pressões de fluidos exercem sobre os mecanismos de falha e de empurrão. Um interessante resultado desta interação é a sugestão de que pode ser possível controlar os terremotos em falhas ativas manipulando as pressões de fluido naturais nas zonas de falha.

No Capítulo 11, aprofundaremos o papel das águas subterrâneas como agente em vários processos geológicos.

O estudo de águas subterrâneas requer conhecimentos em diversos princípios básicos de geologia, física, química e matemática. Por exemplo, o fluxo de águas subterrâneas em um ambiente natural é fortemente dependente da configuração tridimensional dos depósitos geológicos através dos quais ocorre esse fluxo. O especialista em águas deve, portanto, possuir embasamento técnico e experiência na subterrâneas interpretação de evidências geológicas e facilidade em visualizar ambientes geológicos. O especialista também deve possuir experiência em sedimentação e estratigrafia e, ainda, uma boa compreensão dos processos que conduzem à deposição de estruturas ígneas vulcânicas e intrusivas. Também deve estar familiarizado com conceitos básicos da geologia estrutural, capazes de reconhecer e prever a influência de falhas e dobras em sistemas geológicos. É de considerável importância que, para o estudante de águas subterrâneas, o entendimento da natureza dos depósitos superficiais e formas de relevo sejam compreendidos. Uma grande proporção do fluxo de água subterrânea e uma porcentagem significativa de desenvolvimento de recursos hídricos subterrâneos ocorrem nos depósitos superficiais não consolidados, criados por processos geológicos fluviais, lacustres, glaciais, deltaicos e eólicos. Em dois terços do norte da América do Norte, a compreensão da ocorrência e fluxo das águas subterrâneas baseia-se quase integralmente na compreensão da geologia glacial dos depósitos do Pleistoceno.

A geologia nos fornece um conhecimento qualitativo da estrutura deste fluxo, entretanto, são a física e a química que fornecem as ferramentas para uma análise quantitativa. O fluxo de água subterrânea funciona como um campo condutor, como é o caso do calor e da eletricidade, e uma anterior exposição a esses campos mais clássicos são bons contribuintes para a análise do fluxo de águas subterrâneas. Em relação às diversas "leis" que convergem sobre a dinâmica deste fluxo, há uma em especial que é baseada em uma vertente específica da Física, mais conhecida como mecânica dos fluídos. Além de compreensões das propriedades básicas da mecânica dos fluidos e sedimentos, as habilidades com suas dimensões também ajudarão o aluno compreender com mais clareza a dinâmica das águas subterrâneas. O Apêndice I explana uma revisão dos elementos da mecânica dos fluidos. No caso do leitor não sentir facilidade com conceitos como densidade, pressão, energia, trabalho, estresse, é recomendável que prossiga primeiramente para o referido Apêndice, antes de avançar para o Capítulo 2. Caso sinta necessidade em aprofundar-se neste tema, mecânica dos fluidos, Streeter (1962) e Yennard (1961) são literaturas recomendadas; Albertson e Simons (1964) disponibilizam uma breve e útil recapitulação. Para temas específicos como fluxos de águas subterrâneas através de meios porosos, um maior aprofundamento pode ser encontrado nas literaturas de Scheidegger (1960) e Collins (1961), e especialmente em Bear (1972).

A análise da evolução natural da química e dos contaminantes nas águas subterrâneas requer um embasamento em princípios físico-químicos e também princípios relacionados à química inorgânica. Há muito tempo esses princípios têm feito parte da metodologia da geoquímica e, nas últimas décadas, tem se tornado comum em estudos relacionados a água subterrânea. Os isótopos estáveis e radioativos que ocorrem naturalmente neste ambiente, por exemplo, são utilizados para determinação da idade da água subterrânea.

A hidrologia das águas subterrâneas é uma ciência quantitativa, portanto não deveria haver surpresa ao descobrir que a matemática é uma de suas principais e mais importantes vertentes. Seria quase impossível, e consideravelmente insensato, ignorar as ferramentas matemáticas para compreensão de sua dinâmica. Os modelos matemáticos, cujos estudos de águas subterrâneas são baseados, refletem os conceitos dos primeiros pesquisadores nas áreas de matemática, sendo essas originalmente desenvolvida para resolução de problemas de fluxo de calor, eletricidade e magnetismo. Com a vinda das tecnologias digitais, computadores e sua globalização, muitos dos importantes recentes estudos basearam-se em abordagens matemáticas com conceitos muito diferentes, mais conhecidos como métodos numéricos. Embora nesta introdução nem os métodos analíticos clássicos nem os métodos numéricos sejam profundamente detalhados, a principal intenção foi contextualizar, de forma introdutória, temas suficientes para ilustrar alguns dos conceitos mais importantes para o estudo de águas subterrâneas.

Este texto não é, certamente, o primeiro a ser escrito sobre o tema de águas subterrâneas. Há muitos outros materiais, anteriores a este, que auxiliem no estudo sobre esse tema. Por exemplo, Todd (1959) tem sido uma bibliografia básica e introdutória na engenharia aplicada a hidrologia. Em relação às bibliografias sobre a geologia, há uma grande ênfase neste assunto por David e De Wiest (1966). Para um texto totalmente comprometido com os aspectos de avaliação de recursos hídricos subterrâneos, não há melhores referências bibliográficas do que Walton (1970) e Kruseman e De Ridder (1970). Uma literatura mais recente escrita por Domenico (1972), difere de seus predecessores na medida em que apresenta a teoria básica no contexto da modelagem de sistemas hidrológicos. Entre os melhores textos estão os de Schoeller (1962), Bear, Zaslavsky e Irmay (1968), Custodio e Llamas (1974) e o tratado russo de Polubarinova-Kochina (1962). Há diversas outras ciências da terra que envolvem o fluxo de fluidos através de meios porosos. Existe uma estreita relação entre hidrologia de águas subterrâneas, física do solo, mecânica do solo, mecânica de rochas e engenharia de reservatórios de petróleo. Estudantes de águas subterrâneas encontrarão muito interesse em livros didáticos relacionados a essas áreas, como os de Baver, Gardner e Gardner (1972), Kirkham e Powers (1972), Scott (1963), Jaeger e Cook (1969) e Pirson (1958).

1.3 Embasamentos Técnicos para o Desenvolvimento de Recursos de Águas Subterrâneas

As duas primeiras seções deste capítulo fornecem uma introdução aos tópicos que planejamos abordar neste texto. É igualmente importante que seja estabelecido também o que não pretendemos abranger neste primeiro momento. Como a maioria das ciências aplicadas, o estudo das águas subterrâneas pode ser dividido em três grandes aspectos: ciência, engenharia e tecnologia. Este livro coloca uma grande ênfase sobre os princípios científicos; inclui muito a forma de análise associada à engenharia; *não* é de forma alguma um manual sobre tecnologia.

Em relação aos assuntos técnicos que não serão discutidos detalhadamente estão: métodos de perfuração; projeto, construção e manutenção de poços; levantamentos geofísicos e amostragem. Todos esses temas são conhecimentos necessários para embasamento do especialista pleno em águas subterrâneas, entretanto são tratados de forma mais aprofundada em outras literaturas específicas, além de serem aprendidas de melhor forma por meio da experiência prática do que por memorização mecânica.

Existem diversas bibliografias (BRIGGS e FIEDLER, 1966; GIBSON e SINGER, 1971; CAMPBELL e LEHR, 1973; U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1973a, 1976) que oferecem descrições técnicas sobre os vários tipos de equipamentos para perfuração de poços. Também contém informações sobre o projeto e configuração filtro, seleção e instalação de bombas e construção e manutenção de poços.

No tema de perfilagem geofísica, a maior referência na indústria do petróleo, onde surgiu a maior parte das técnicas, é Pirson (1963). Patten e Bennett (1963) discutem as várias técnicas, em especial sobre a exploração da água subterrânea. Faremos uma breve menção à perfuração e à perfilagem de poço no Capítulo 8.2, entretanto o leitor que se interessar por um grande número de exemplos de históricos de casos de avaliação de recursos de água subterrânea, deve dirigir-se a Walton (1970).

Há um outro aspecto do estudo da água subterrânea cujo teor é técnico, porém em um sentido diferente, não abordado neste texto. Referimo-nos ao tema da legislação de águas subterrâneas. O desenvolvimento e a gestão dos recursos hídricos subterrâneos devem ter lugar garantido na estrutura do direito das águas estabelecido pela legislação em vigor. Essa legislação é geralmente estabelecida em nível federal e estadual, cujo resultado na América do Norte é uma colcha de retalhos de variadas tradições, direitos e estatudos. Piper (1960) e Dewsnut et al. (1973) avaliaram esse panorama nos Estados Unidos. Thomas (1958) chamou a atenção para alguns dos paradoxos que surgem dos conflitos entre a hidrologia e a legislação.

Leituras sugeridas

- CHOW, V. T. 1964. Hydrology and its development. Handbook of Applied Hydrology, ed. V. T. Chow. McGraw-Hill, New York, pp. 1.1-1.22.
- McGUINNESS, C. L. 1963. The role of groundwater in the national water situation. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1800.
- MURRAY, C.R. 1973. Water use, consumption, and outlook in the U.S. in 1970. J. Amer. Water Works Assoc., 65, pp. 302-308.
- NACE, R. L., ed. 1971. Scientific framework of world water balance. UNESCO Tech. Papers Hydrol., 7, 27 pp.




Tradutores: Rafael Magnabosco Gomes; Paulo Galvão (líder de capítulo e gerente); Diego Fernandes Nogueira (diagramador); Everton de Oliveira (coordenador)

2.1 Lei de Darcy

O nascimento da hidrologia subterrânea como uma ciência quantitativa pode ser atribuída ao ano de 1856. Foi nesse ano que um engenheiro hidráulico francês chamado Henry Darcy publicou o seu relatório sobre o abastecimento de água da cidade de Dijon, na França. No relatório, Darcy descreveu um experimento de laboratório que ele realizou para analisar o fluxo de água através de areias. Os resultados de seu experimento podem ser generalizados na lei empírica que hoje leva seu nome.

Considere um aparato experimental como o mostrado na Figura 2.1. Um cilindro circular de seção transversal A é preenchido com areia, tamponado em cada extremidade e equipado com tubos de entrada e saída e um par de manômetros. A água é introduzida no cilindro e flui através dele até o momento em que todos os poros estão preenchidos por água e a vazão de entrada de fluxo Q é igual à vazão de saída. Se definirmos um datum arbitrário na elevação z = 0, as elevações de entrada dos manômetros são z_1 e z_2 e as elevações dos níveis do fluido são h_1 e h_2 . A distância entre as entradas dos manômetros é Δl . Define-se v como a *vazão específica* através do cilindro, como:

$$v = \frac{Q}{A} \tag{2.1}$$



Figura 2.1 Aparato experimental para ilustrar a Lei de Darcy.

Se as dimensões de Q são $[L^3/T]$ e as de A são $[L^2]$, v tem dimensões de velocidade [L/T].

As experiências realizadas por Darcy mostram que v é diretamente proporcional à $h_1 - h_2$, quando Δl é mantido constante e inversamente proporcional à Δl , e quando $h_1 - h_2$ é mantido constante. Definindo $\Delta h = h_1 - h_2$ (uma convenção de sinais arbitrários que nos coloca em boa posição para desenvolvimentos posteriores), tem-se $v \alpha - \Delta h$ e $v \alpha 1/\Delta h$. Agora, a Lei de Darcy pode ser escrita como:

$$v = -K\frac{\Delta h}{\Delta l} \tag{2.2}$$

ou na forma diferencial:

$$v = -K\frac{dh}{dl} \tag{2.3}$$

Na Eq. (2.3), *h* é chamado de *carga hidráulica* e *dh/dl* é o *gradiente hidráulico*. *K* é uma constante de proporcionalidade que deve ser uma propriedade do solo no cilindro, pois, ao manter o gradiente hidráulico constante, a vazão específica certamente seria maior para alguns solos do que para outros. Em outras palavras, se *dh/dl* é constante, *v* α *K*. O parâmetro *K* é conhecido como *condutividade hidráulica*. Tem valores altos para areia e cascalho e baixos para argila e para a maioria das rochas. Como tanto Δh quanto Δl têm unidades de comprimento [*L*], uma rápida análise dimensional da Eq. (2.2) mostra que *K* tem dimensões de velocidade [*L/T*]. Na Seção 2.3 será visto que *K* é uma função não só do meio, mas também do fluido que passa através desse meio.

Uma forma alternativa da Lei de Darcy pode ser obtida pela substituição da Eq. (2.1) na Eq. (2.3):

$$Q = -K \frac{dh}{dl}A \tag{2.4}$$

Podendo, às vezes, ser compactada ainda mais:

$$Q = -KiA \tag{2.5}$$

onde *i* é o gradiente hidráulico.

A Lei de Darcy é válida para fluxo de água subterrânea em qualquer direção no espaço. Com relação à Figura 2.1 e à Eq. (2.3), se o gradiente hidráulico dh/dl e a condutividade hidráulica *K* são mantidos constantes, *v* é independente do ângulo θ . Isso é verdadeiro mesmo para valores de θ maiores que 90°, quando o fluxo está sendo forçado contra a gravidade através do cilindro.

Nota-se que a vazão específica *v* tem as dimensões de velocidade, ou de fluxo. Por tal razão, às vezes, é conhecido como a *velocidade de Darcy*, ou *fluxo de Darcy*. A vazão específica é um conceito macroscópico facilmente medido e deve ser claramente diferenciada das velocidades microscópicas associadas com os caminhos reais percorridos pelas partículas individuais de água através dos grãos de areia (Figura 2.2). As velocidades microscópicas são reais, mas são provavelmente impossíveis de se medir. No restante do capítulo será trabalhado exclusivamente o conceito de fluxo em escala macroscópica. Apesar de suas dimensões, não será feita referência a *v* como velocidade; em vez disso, será utilizado o termo mais correto, *vazão específica*.



Figura 2.2 Conceitos macroscópico e microscópico de fluxo de água subterrânea.

Este último parágrafo pode aparecer inócuo, mas ele anuncia uma decisão de fundamental importância. Quando decide-se analisar o fluxo de água subterrânea com a abordagem de Darcy, significa dizer que o conjunto de grãos de areia (ou partículas de argila, ou fragmentos de rocha) que compõe o meio poroso será substituído por um "continuum" representativo, onde pode-se definir parâmetros macroscópicos, tal como a condutividade hidráulica, e utilizar leis macroscópicas, como a Lei de Darcy, que fornecem, macroscopicamente, descrições médias do comportamento microscópico. Este é um passo conceitualmente simples e lógico de se fazer, mas repousa sobre alguns fundamentos teóricos complicados. Bear (1972), em seu texto avançado sobre fluxo em meios porosos, discute tais fundamentos em detalhe. Na Seção 2.12, serão exploradas ainda mais as interrelações entre as descrições microscópica e macroscópica de fluxo de água subterrânea.

A Lei de Darcy é uma lei empírica, baseada apenas em evidência experimental. Muitas tentativas foram feitas para derivar a Lei de Darcy das leis físicas mais fundamentais, e Bear (1972) também revisa esses estudos com algum detalhe. As abordagens mais bem sucedidas tentam aplicar as equações de Navier-Stokes, as quais são amplamente conhecidas no estudo de mecânica de fluidos, para o fluxo de água através de canais dos poros de modelos conceituais de meios porosos idealizados. Hubbert (1956) e Irmay (1958) foram, aparentemente, os primeiros a tentar este exercício.

Este texto vai fornecer uma ampla evidência da importância fundamental da Lei de Darcy na análise do fluxo de água subterrânea, mas vale notar aqui que ela é igualmente importante em muitas outras aplicações de fluxo em meios porosos. Essa lei descreve o fluxo de umidade do solo e é usada por físicos de solo, engenheiros agrícolas e especialistas de mecânica de solo. Ela é usada na descrição do fluxo de gás e petróleo em formações geológicas profundas e é usada por analistas de reservatórios de petróleo. É ainda utilizada na concepção de filtros pelos engenheiros químicos, na concepção de cerâmicas porosas por cientistas de materiais e por biocientistas para descrever o escoamento de fluidos corporais através de membranas porosas no corpo.

A Lei de Darcy é uma lei empírica poderosa e seus componentes merecem a mais cuidadosa atenção. As próximas duas seções fornecem uma visão mais detalhada sobre o significado físico da carga hidráulica *h* e da condutividade hidráulica *K*.

2.2 Carga Hidráulica e Potencial de Fluido

A análise de um processo físico que envolva fluxo geralmente requer o reconhecimento de um gradiente de potencial. Por exemplo, sabe-se que o calor flui através de sólidos a partir de temperaturas mais elevadas para mais baixas e que a corrente elétrica flui através de circuitos elétricos de altas voltagens em direção às mais baixas. Por estes processos, a temperatura e a voltagem são quantidades de potencial, e as taxas de fluxo de calor e de eletricidade são proporcionais a estes gradientes de potencial. A tarefa aqui é determinar o gradiente de potencial que controla o fluxo de água através de meios porosos.

Felizmente, esta questão foi cuidadosamente considerada por Hubbert em seu clássico tratado sobre o fluxo de águas subterrâneas (Hubbert, 1940). Na primeira parte desta seção serão revistos seus conceitos e deduções.

Análise do Potencial de Fluido de Hubbert

Hubbert (1940) define *potencial* como "uma quantidade física capaz de medir cada ponto de um sistema de fluxo, cujas propriedades são tais que o fluxo sempre ocorre a partir de regiões em que a quantidade tem valores maiores para aquelas em que tem valores menores, independentemente da direção no espaço" (p. 794). No experimento de Darcy (Figura 2.1), a carga hidráulica, indicada pelos níveis de água nos manômetros, parece satisfazer a definição, mas como Hubbert aponta que, "para adotá-la empiricamente sem uma investigação adicional seria como ler o comprimento da coluna de mercúrio de um termômetro sem saber que a temperatura era a quantidade física que estava sendo indicada" (p. 795).

Duas óbvias possibilidades para a quantidade potencial são a elevação e a pressão do fluido. Se o aparato de Darcy (Figura 2.1) fosse montado com um cilindro vertical ($\theta = 0^{\circ}$), o fluxo certamente ocorreria de cima para baixo através do cilindro (de alta para baixa elevação) em resposta à gravidade. Por outro lado, se o cilindro fosse colocado na posição horizontal ($\theta = 90^{\circ}$), para que a gravidade não desempenhasse nenhum papel, o fluxo poderia presumivelmente ser induzido pelo aumento da pressão de um lado e diminuição no outro. Individualmente, nem a altitude e nem a pressão são potenciais adequados, mas, certamente, é justificável esperar-se que eles sejam componentes da quantidade de potencial total.

Não será nenhuma surpresa aos que tenham sido expostos aos conceitos de potencial na física fundamental ou na mecânica de fluidos que a melhor maneira de analisar um problema físico é examinar as relações de energia durante o processo de fluxo. Na verdade, a definição clássica de potencial como é normalmente apresentada por matemáticos e físicos é em termos do trabalho feito durante o processo de fluxo; e o trabalho feito para mover uma unidade de massa de fluido entre dois pontos quaisquer num sistema de fluxo é uma medida da perda de energia pela unidade de massa.

O fluxo de fluidos através de meios porosos é um processo mecânico. As forças que impulsionam o fluido adiante devem superar as forças de atrito criadas entre o fluido em movimento e os grãos do meio poroso. O fluxo é, por conseguinte, acompanhado por uma transformação irreversível de energia mecânica em energia térmica através do mecanismo de resistência pelo atrito. A direção do fluxo no espaço deve, portanto, ser de regiões em que a energia mecânica por unidade de massa de fluido é mais alta para regiões em que essa energia é menor. Considerando-se que a energia mecânica por unidade de massa, em qualquer ponto de um sistema de fluxo, pode ser definida como o trabalho necessário para mover uma unidade de massa de fluido a partir de um estado padrão arbitrariamente escolhido para o ponto em questão, fica claro que se descobriu uma quantidade física que satisfaz tanto a definição de Hubbert de potencial (em termos de direção de fluxo), quanto a definição clássica (em termos de trabalho realizado). O *potencial do fluido* para fluxo através do meio poroso é, portanto, a *energia mecânica por unidade de massa de fluido*.

Resta agora relacionar essa quantidade para os termos de elevação e pressão que foram antecipados anteriormente. Considere um estado padrão arbitrário (Figura 2.3) à elevação z = 0 e pressão $p = p_0$, onde p_0 é a pressão atmosférica. Uma unidade de massa de fluido de densidade ρ_0 ocupará um volume V_0 , onde $V_0 = 1/\rho_0$. Deseja-se calcular o trabalho necessário para elevar a unidade de massa de fluido a partir do estado normal para um ponto P no sistema de fluxo que está em uma elevação z onde a pressão do fluido é p. Uma unidade de massa de fluido pode ter densidade ρ e ocupará um volume

 $V = 1/\rho$. Além disso, o fluido será considerado como tendo velocidade v = 0 num estado padrão e velocidade v no ponto P.



Figura 2.3 Dados para calcular a energia mecânica da unidade de massa de fluido.

Há três componentes para o cálculo do trabalho. Primeiro, há o trabalho necessário para se levantar a massa de elevação z = 0 para elevação z:

$$w_1 = mgz \tag{2.6}$$

Segundo, há o trabalho necessário para acelerar o fluido de velocidade *v* = 0 para velocidade *v*:

$$w_2 = \frac{mv^2}{2} \tag{2.7}$$

Terceiro, há o trabalho realizado sobre o fluido para o aumento da pressão do fluido de $p = p_0$ para p:

$$w_{3} = m \int_{p_{0}}^{p} \frac{V}{m} dp = m \int_{p_{0}}^{p} \frac{dp}{\rho}$$
(2.8)

Se o fluido fluísse do ponto *P* para um ponto no estado padrão, a Eq. (2.6) representaria a perda de energia potencial, a Eq. (2.7) seria a perda de energia cinética e a Eq. (2.8) seria a perda de energia elástica, ou o trabalho p - V.

O potencial de fluido Φ (energia mecânica por unidade de massa) é a soma de w_1 , w_2 e w_3 . Para uma unidade de massa de fluido, m = 1 nas Eqs. (2.6), (2.7) e (2.8), tem-se:

$$\Phi = gz + \frac{v^2}{2} + \int_{p_0}^p \frac{dp}{\rho}$$
(2.9)

Para fluxo em meios porosos, as velocidades são extremamente baixas, então o segundo termo pode ser quase sempre desprezado. Para fluidos incompressíveis (fluidos com uma densidade constante, de modo que ρ não é função de p), a Eq. (2.9) pode ser ainda mais simplificada para resultar:

$$\Phi = gz + \frac{p - p_0}{\rho} \tag{2.10}$$

As previsões anteriores para os prováveis componentes do potencial do fluido agora podem ser consideradas corretas. O primeiro termo da Eq. (2.10) envolve a elevação z e o segundo envolve a pressão p no fluido.

Entretanto, como estes termos relacionam-se à carga hidráulica *h*? Retorne-se ao manômetro de Darcy (Figura 2.4). Em *P*, a pressão de fluido *p* é dada por:

$$p = \rho g \psi + p_0 \tag{2.11}$$

onde Ψ é a altura da coluna de líquido acima *P* e p_0 é a pressão atmosférica, ou a pressão no estado padrão. A partir da Figura 2.4 e da Eq. 2.11, fica claro que:

$$p = \rho g(h - z) + p_0$$
 (2.12)



Figura 2.4 Carga hidráulica h, carga de pressão ψ e carga de elevação z para manômetro de laboratório.

Substituindo a Eq. (2.12) na Eq. (2.10), tem-se:

$$\Phi = \frac{gz + [\rho g(h-z) + p_0] - p_0}{\rho}$$
(2.13)

ou, cancelando termos,

$$\Phi = gh \tag{2.14}$$

(0, 4, 0)

Esse longo exercício permitiu que se chegasse à conclusão mais simples. O potencial de fluido Φ em qualquer ponto P em um meio poroso é simplesmente a carga hidráulica no ponto multiplicado pela aceleração da gravidade. Como g é quase que constante próximo a superfície da Terra, Φ e h são quase que perfeitamente correlacionados. Saber um é saber o outro. A carga hidráulica h é portanto um potencial tão adequado como é Φ . Recordando a definição de Hubbert: é uma quantidade física, que é possível de ser medida e o fluxo ocorre sempre de regiões onde o h tem valores mais elevados para as regiões de menores valores. De fato, a Eq. (2.14) mostra que, se Φ é energia por unidade de massa, então h é energia por unidade de peso.

É comum na hidrologia de água subterrânea definir-se a pressão atmosférica p_0 como igual a zero e trabalhar em pressões calibradas (i.e., pressões acima da atmosférica). Neste caso, as Eqs. (2.10) e (2.14) tornam-se:

$$\Phi = gz + \frac{p}{\rho} = gh \tag{2.15}$$

Dividindo por *g*, obtém-se:

$$h = z + \frac{p}{\rho g} \tag{2.16}$$

Colocando a Eq. (2.11) em termos de pressões calibradas ($p_0 = 0$), tem-se:

$$p = \rho g \psi \tag{2.17}$$

E a Eq. (2.16) torna-se:

$$h = z + \psi \tag{2.18}$$

Desta forma, a carga hidráulica *h* é a somatória de dois componentes: a elevação no ponto de medição, ou *carga de elevação z* e a *carga de pressão \psi*. Essa relação fundamental é a base para o entendimento do fluxo de água subterrânea. A Figura 2.4 mostra a relação para o manômetro de Darcy e a Figura 2.5 para um local de medição no campo.

Os familiarizados com a mecânica de fluidos elementar já podem ter reconhecido a Eq. (2.9) como a *Equação de Bernoulli*, a fórmula clássica de perda de energia durante o fluxo de fluido. Alguns autores (Todd, 1959; Domenico, 1972) utilizaram a equação de Bernoulli como ponto de partida para os seus desenvolvimentos de conceitos de potencial de fluido e carga hidráulica. Colocando-se a Eq. (2.9) em termos de carga e usando uma notação simplificada, ela torna-se:

$$h_T = h_z + h_p + h_v \tag{2.19}$$

onde h_z é a carga de elevação, h_p a carga de pressão e h_v a carga de velocidade. Em notações anteriores: $h_z = z$, $h_p = \Psi$ e $h_v = v^2/2g$. O termo h_T é chamado de *carga total*, e para o caso especial onde $h_v = 0$, este é igual à carga hidráulica h e a Eq. (2.18) se mantém.



Figura 2.5 Carga hidráulica *h*, carga de pressão ψ e carga de elevação *z* para um piezômetro.

Dimensões e Unidades

As dimensões dos termos de carga h, ψ e z são de comprimento [L]. Eles são geralmente expressos como "metros de água" ou "pés de água". A especificação "de água" enfatiza que as medidas de carga são dependentes da densidade de fluido por meio da relação da Eq. (2.17). Dada a mesma pressão de fluido p no ponto P na Figura 2.5, a carga hidráulica h e a carga de pressão ψ teriam valores diferentes se o fluido nos poros da formação geológica fosse óleo em vez de água. Neste texto, onde a água sempre é o foco de análise, o termo adjetivo "de água" será abandonado e carga será anotada em metros.

Quanto aos outros termos introduzidos nesta seção; no sistema SI, com a base [M] [L] [T], a pressão tem dimensões $[M/LT^2]$, a densidade tem dimensões $[M/L^3]$ e o potencial de fluido, a partir da sua definição, é a energia por unidade de massa com dimensões $[L^2/T^2]$. A Tabela 2.1 esclarece as dimensões e as unidades comuns para todos os parâmetros introduzidas até agora. Usar o Apêndice I para resolver qualquer confusão. Neste texto, serão usadas as métricas SI como o sistema básico de unidades, mas a Tabela 2.1 inclui as unidades imperiais equivalentes. A Tabela A1.3 no Apêndice I fornece os fatores de conversão.

Note na Tabela 2.1 que o peso específico da água γ é definido por:

$$\gamma = \rho g \tag{2.20}$$

- - -

que é um parâmetro mais adequado do que a densidade ρ para o sistema imperial de unidades, que tem a força como uma das suas dimensões fundamentais.

Parâmetro	Símbolo	Sistema Intern	nacional, SI 1	Sistema Pé-libra-segundo, FPS ²		
		Dimensão	Unidades	Dimensão	Unidade	
Carga hidráulica	h	[<i>L</i>]	m	[<i>L</i>]	ft	
Carga de pressão	ψ	[<i>L</i>]	m	[<i>L</i>]	ft	
Carga de elevação	Ζ	[<i>L</i>]	m	[<i>L</i>]	ft	
Pressão de fluido	р	$[M/LT^2]$	N/m ² ou Pa	$[F/LT^2]$	lb/ft ²	
Potencial de fluido	Φ	$[L^2/T^2]$	m^2/s^2	$[L^2/T^2]$	ft ² /s ²	
Densidade de massa	ρ	$[M/L^3]$	kg/m ³	-	-	
Densidade de peso	r	-	-	$[F/L^3]$	lb/ft ³	
Vazão específica	v	[L/T]	m/s	[L/T]	ft/s	
Condutividade hidráulica	K	[L/T]	m/s	[L/T]	ft/s	
* Veja também as Tabelas A1.1, A1.2 e A1.3, Apêndice I.						
¹ Dimensões básicas são comprimento [<i>L</i>], massa [<i>M</i>] e tempo [<i>T</i>].						
² Dimensões básicas são comprimento [L], força [F] e tempo [T].						

Tabela 2.1 Dimensões e unidades comuns para parâmetros básicos de água subterrânea.*

Piezômetros e Piezômetros Multiníveis

O dispositivo básico para medir a carga hidráulica é um tubo ou cano, com o qual a elevação do nível de água pode ser determinada. No laboratório (Figura 2.4), o tubo é um manômetro; no campo (Figura 2.5), o tubo é chamado de *piezômetro*. Um piezômetro deve ser selado ao longo de seu comprimento. Deve estar aberto na parte inferior para o fluxo de água e aberto no topo para a atmosfera. A entrada é, geralmente, uma porção de tubo ranhurado disponível comercialmente. A abertura deve ser tal que permita a entrada de água mas não dos grãos de areia ou de partículas de argila que compõem a formação geológica. Deve ser enfatizado que o ponto de medição num piezômetro é o da sua base, e não o do nível da superfície do fluido. Pode-se imaginar o funcionamento de um piezômetro bem parecido ao de um termômetro. É, simplesmente, o instrumento, se é que pode ser chamado assim, usado para se determinar o valor de *h*, em algum ponto *P*, num reservatório de água subterrânea. Nos últimos anos, um piezômetro comum tem sido substituído em algumas aplicações por concepções mais complexas que utilizam transdutores de pressão, dispositivos pneumáticos e componentes eletrônicos.

Os piezômetros normalmente são instalados em grupos, de modo que eles possam ser utilizados para se determinar as direções de fluxo da água subterrânea. Na Figura 2.6(a), três piezômetros interceptam uma formação geológica saturada. É um exercício útil remover os instrumentos de medição do diagrama [Figura 2.6(b)] e considerar apenas os valores medidos. O fluxo é da maior carga h para a menor, neste caso da direita para a esquerda. Se a distância entre os piezômetros for conhecida, o gradiente hidráulico dh/dl pode ser calculado; e se a condutividade hidráulica K da formação geológica for conhecida, a lei de Darcy pode ser usada para calcular a vazão específica (ou taxa volumétrica de fluxo através de qualquer área de seção transversal perpendicular à direção de fluxo).



Figura 2.6 Determinação de gradientes hidráulicos de piezômetros instalados.

Às vezes, o gradiente de potencial vertical é o que é de interesse. Em alguns casos, um *piezômetro multinível* é utilizado, com dois ou mais piezômetros instalados lado a lado no mesmo local (ou, possivelmente, no mesmo furo), cada um a uma profundidade diferente e, eventualmente, numa formação geológica diferente. A Figura 2.6 (c) e (d) mostra um piezômetro multinível numa região de fluxo ascendente de água.

A distribuição de cargas hidráulicas em um sistema de água subterrânea é espacialmente tridimensional. Os agrupamentos de piezômetros mostrados na Figura 2.6 apenas provam a existência de *componentes* de fluxo nas direções indicadas. Se um

grande número de piezômetros pudesse ser distribuído por todo o sistema hidrogeológico tridimensional, então, seria possível desenhar o contorno das posições onde as cargas hidráulicas são iguais.

Em três dimensões, o lugar desses pontos constitui uma *superfície equipotencial*. Em qualquer seção transversal bidimensional, seja horizontal, vertical, ou outra qualquer, os contornos das superfícies equipotenciais na seção são chamados de *linhas equipotenciais*. Se o padrão de cargas hidráulicas é conhecido em uma seção transversal, *linhas de fluxo* podem ser construídas perpendicularmente às linhas equipotenciais (no sentido do máximo gradiente de potencial). O conjunto resultante das linhas equipotenciais e linhas de fluxo que se interceptam é conhecido como *rede de fluxo*. O Capítulo 5 fornece instruções mais detalhadas sobre a construção de redes de fluxo e no Capítulo 6 será mostrada a sua utilidade na interpretação do fluxo de água subterrânea regional.

Fluxo Acoplado

Existe hoje uma grande quantidade de evidências experimentais e teóricas para mostrar que a água pode ser induzida a fluir através de um meio poroso sob a influência de gradientes diferentes dos da carga hidráulica. Por exemplo, a presença de um *gradiente de temperatura* pode causar fluxo de água subterrânea (bem como o fluxo de calor), mesmo quando não existem gradientes hidráulicos (Gurr et al., 1952; Philip e de Vries, 1957). Este componente torna-se importante na formação de cunhas de congelamento no solo (Hoekstra, 1966; Harlan, 1973).

Um *gradiente elétrico* pode criar um fluxo de água de alta tensão para baixa tensão quando as correntes telúricas são aplicadas em um solo. O mecanismo de fluxo envolve uma interação na água entre íons carregados e a carga elétrica associada com os minerais de argila no solo (Casagrande, 1952). O princípio é usado em mecânica de solos na abordagem *eletrocinética* para drenagem do solo (Terzaghi e Peck, 1967).

Gradientes químicos podem causar fluxo de água (bem como o movimento de constituintes químicos *através* da água) de regiões onde a água tem maior salinidade para regiões onde há menor salinidade, mesmo na ausência de outros gradientes. O papel dos gradientes químicos na produção de água é relativamente pouco importante, mas a sua influência direta sobre o movimento de componentes químicos é de grande importância na análise da contaminação das águas subterrâneas. Esses conceitos virão à tona nos capítulos 3, 7 e 9.

Se cada um desses gradientes desempenha um papel na produção de fluxo, uma lei de fluxo mais geral do que a Eq. (2.3) pode ser escrita sob a forma:

$$v = -L_1 \frac{dh}{dl} - L_2 \frac{dT}{dl} - L_3 \frac{dc}{dl}$$
(2.21)

onde *h* é a carga hidráulica, *T* é a temperatura e *c* é a concentração química; L_1 , L_2 e L_3 são constantes de proporcionalidade. Para efeitos de discussão, será definido dc/dl = 0. Fica-se com a situação onde o fluxo de fluido está ocorrendo em resposta tanto para um gradiente de carga hidráulica quanto para um gradiente de temperatura:

$$v = -L_1 \frac{dh}{dl} - L_2 \frac{dT}{dl} \tag{2.22}$$

Em geral, $L_1 dh/dl >> L_2 dT/dl$.

Se um gradiente de temperatura pode causar tanto fluxo de fluido como fluxo de calor em um meio poroso, não deveria causar surpresa que um gradiente hidráulico possa causar fluxo de calor, bem como fluxo de fluido. Esta interdependência mútua é um reflexo do bem conhecido conceito termodinâmico de fluxo acoplado. Considerando $dh/dl = i_1 e dT/dl = i_2$, pode-se escrever um par de equações baseadas na Eq. (2.22):

$$v_1 = -L_{11}i_1 - L_{12}i_2 \tag{2.23}$$

$$v_2 = -L_{21}i_1 - L_{22}i_2 \tag{2.24}$$

onde v_1 é a vazão específica de *fluido* através do meio e v_2 é a vazão específica de calor através do meio. Os *L*'s são conhecidos como *coeficientes fenomenológicos*. Se $L_{12} = 0$ na Eq. (2,23), tem-se a Lei de Darcy de fluxo de águas subterrâneas e L_{11} é a condutividade hidráulica. Se $L_{21} = 0$ na Eq. (2,24), tem-se a Lei de Fluxo de Calor de Fourier e L_{22} é a condutividade térmica.

É possível escrever-se um sistema completo de equações. O sistema de equações teria a forma da Eq. (2.23) mas envolveriam todos os gradientes da Eq. (2.21) e eventualmente outros. O desenvolvimento da teoria do fluxo acoplado em meio poroso foi iniciado por Taylor e Cary (1964). Olsen (1969) desenvolveu uma pesquisa experimental significativa. Bear (1972) oferece um desenvolvimento mais detalhado dos conceitos do que pode ser tentado aqui. A descrição termodinâmica da física do fluxo de meios porosos é conceitualmente poderosa, mas na prática, existem muito poucos dados sobre a natureza dos coeficientes de fora da diagonal da matriz de coeficientes fenomenológicos L_{ij} . Neste texto será assumido que o fluxo de água subterrânea é totalmente descrito pela Lei de Darcy [Eq. (2.3)]; que a carga hidráulica [Eq. (2.18)], com as suas componentes de elevação e de pressão, é uma representação adequada da carga total; e que a condutividade hidráulica é o único coeficiente fenomenológico importante na Eq. (2.21).

2.3 Condutividade Hidráulica e Permeabilidade

Como Hubbert (1956) apontou, a constante de proporcionalidade na Lei de Darcy, que foi batizada de condutividade hidráulica, é uma função não só do meio poroso, mas

também do fluido. Considere-se, mais uma vez, o aparato experimental da Figura 2.1. Se $\Delta h \in \Delta l$ são mantidos constantes durante dois ensaios usando a mesma areia, mas a água é o fluido no primeiro ensaio e melaço é o fluido no segundo, não seria surpresa perceber que a vazão específica *v* é muito menor no segundo ensaio do que no primeiro. Sendo assim, seria instrutivo procurar por um parâmetro que pudesse descrever as propriedades condutivas de um meio poroso independentemente do fluido que flui através dele.

Para este fim, foram realizadas experiências com meio poroso ideal consistindo de esferas de vidro de diâmetro uniforme *d*. Quando vários fluidos de densidade ρ e viscosidade dinâmica μ são colocados através do aparato experimental sob uma gradiente hidráulico constante *dh/dl*, as seguintes relações de proporcionalidade são observadas:

$$v \alpha d^2$$

 $v \alpha \rho g \frac{Q}{A}$
 $v \alpha 1/\mu$

Juntamente com a observação original de Darcy que $v \alpha - dh/dl$, essas três relações levam a uma nova versão da Lei de Darcy:

$$v = -\frac{Cd^2\rho g}{\mu}\frac{dh}{dl}$$
(2.25)

O parâmetro *C* é ainda outra constante de proporcionalidade. Para solos reais, deve se incluir a influência de outras propriedades do meio que afetam o fluxo, além do diâmetro médio de grãos: por exemplo, a distribuição da granulometria, a esfericidade e arredondamento dos grãos e a natureza do seu empacotamento.

A comparação da Eq. (2.25) com a equação original de Darcy [Eq. (2.3)] mostra que:

$$K = \frac{Cd^2\rho g}{\mu} \tag{2.26}$$

Nessa equação, $\rho e \mu$ são funções exclusivas do fluido e Cd^2 é função exclusiva do meio. Se se definir:

$$k = Cd^2 \tag{2.27}$$

então,

$$K = \frac{k\rho g}{\mu} \tag{2.28}$$

O parâmetro *k* é conhecido como a *permeabilidade específica* ou *intrínseca*. Se *K* é sempre chamado de condutividade hidráulica, é seguro deixar os adjetivos de lado e referir-se a *k* simplesmente como permeabilidade. Esta será a convenção a ser seguida

neste texto, mas que pode levar a alguma confusão, especialmente quando se lida com textos mais antigos e relatórios onde a condutividade hidráulica *K* é, às vezes, chamada de *coeficiente de permeabilidade*.

Hubbert (1940) desenvolveu as Eqs. (2.25) até (2.28) a partir de princípios fundamentais considerando as relações entre forças motrizes e de resistência em uma escala microscópica durante o fluxo através de meio poroso. As considerações dimensionais inerentes na sua análise forneceram a ideia de se incluir neste texto a constante g na relação de proporcionalidade que levou à Eq. (2,25). Desta forma, C aparece como uma constante adimensional.

A permeabilidade k é uma função apenas do meio e tem dimensões $[L^2]$. O termo é amplamente utilizado na indústria do petróleo, onde a existência de gás, óleo e água em sistemas de fluxo multifásicos fazem com que a utilização de um parâmetro de condutância independente do fluido seja atraente. Quando medido em m², ou cm², k é muito pequeno, então engenheiros de petróleo definiram *darcy* como uma unidade de permeabilidade. Se a Eq. (2.28) for substituída na Eq. (2.3), a Lei de Darcy torna-se:

$$v = \frac{-k\rho g}{\mu} \frac{dh}{dl}$$
(2.29)

Referindo-se a esta equação, 1 darcy é definido como a permeabilidade que conduzirá a uma vazão específica de l cm/s para um fluido com uma viscosidade de 1 cp sob um gradiente hidráulico que faz com que o termo $\rho g dh/dl$ seja igual a 1 atm/cm. Um darcy é aproximadamente igual a 10^{-8} cm².

Na indústria de água subterrânea norte-americana, a unidade gal/dia/ ft^2 é amplamente utilizada para a condutividade hidráulica. Sua relevância é mais evidente quando a Lei de Darcy é expressa nos termos da Eq. (2.4):

$$Q = -K\frac{dh}{d!}A \tag{2.30}$$

As primeiras definições fornecidas pelos Serviço Geológico Americano, no que diz respeito a esta unidade, faziam distinção entre um coeficiente de laboratório e um coeficiente de campo. No entanto, uma atualização destas definições (Lohman, 1972) descartou esta diferenciação formal. É suficiente notar que as diferenças na temperatura de medição entre os ambientes de campo e de laboratório podem influenciar os valores de condutividade hidráulica através do termo da viscosidade na Eq. (2.28). O efeito é, geralmente, pequeno, assim, os fatores de correção raramente são introduzidos. Faz muito sentido ainda relatar se as medições de condutividade hidráulica foram realizadas em laboratório ou em campo porque os métodos de medição são muito diferentes e as interpretações sobre os valores podem ser dependentes do tipo de medição. No entanto, esta informação é de importância prática e não conceitual.

A Tabela 2.2 indica o intervalo de valores de condutividade hidráulica e permeabilidade em cinco sistemas de unidades diferentes para um amplo intervalo de materiais geológicos. A tabela é baseada, em parte, nos dados resumidos da revisão de

Davis (1969). A principal conclusão que pode-se tirar dos dados é que a condutividade hidráulica varia ao longo de um intervalo muito amplo. Existem poucos parâmetros físicos na natureza que variam em mais de 13 ordens de grandeza. Em termos práticos, esta propriedade implica dizer que o conhecimento da ordem de grandeza da condutividade hidráulica pode ser muito útil. Por outro lado, reportar valores da terceira casa decimal em um valor de condutividade tem provavelmente pouca importância.

A Tabela 2.3 fornece um conjunto de fatores de conversão para as várias unidades comuns de k e K. Como um exemplo da sua utilização, note que um valor k em cm² pode ser convertido para um valor em ft² multiplicando por 1,08 x 10⁻³. Para a conversão inversa de ft² para cm², multiplique por 9,29 x 10².



 Tabelas 2.2 Intervalos de Valores de Condutividade Hidráulica e de Permeabilidade.

Permeabilidade, k*				Condutividade hidráulica, K		
	cm ²	ft²	darcy	m/s	ft/s	EUA gal/dia/ft ²
cm ²	1	1,08 x 10 ⁻³	1,01 x 10 ⁸	9,80 x 10 ²	3,22 x 10 ⁻³	1,85 x 10 ⁹
ft²	9,29 x 10 ²	1	9,42 x 10 ¹⁰	9,11 x 10 ⁵	2,99 x 10 ⁻³	1,71 x 10 ¹²
darcy	9,87 x 10 ⁻⁹	1,06 x 10 ⁻¹¹	1	9,66 x 10 ⁻⁶	3,17 x 10 ⁻³	$1,82 \ge 10^1$
m/s	1,02 x 10 ⁻³	1,10 x 10 ⁻⁶	1,04 x 10 ⁵	1	3,28	2,12 x 10 ⁶
ft/s	3,11 x 10 ⁻⁴	3,35 x 10 ⁻⁷	3,15 x 10 ⁴	3,05 x 10 ⁻¹	1	6,46 x 10 ⁵
EUA gal/dia/ft²	5,42 x 10 ⁻¹⁰	5,83 x 10 ⁻¹³	5,49 x 10 ⁻⁴	4,72 x 10 ⁻⁷	1,55 x 10 ⁻⁶	1
* Para obter <i>k</i> em f	ft², multiplicar k	em cm² por 1,08	3 x 10 ⁻³ .	-	-	-

Tabelas 2.3 Fatores de Conversão para Unidades de Permeabilidade e Condutividade Hidráulica.

As várias abordagens para se medir a condutividade hidráulica, tanto em laboratório quanto em campo, são descritas nas Seções de 8.4 a 8.6.

2.4 Heterogeneidade e Anisotropia da Condutividade Hidráulica

Valores de condutividade hidráulica geralmente mostram variações no espaço dentro de uma formação geológica. Também podem apresentar variações com a direção de medição em qualquer ponto em uma formação geológica. A primeira propriedade é denominada *heterogeneidade* e a segunda *anisotropia*. A evidência de que estas propriedades são comuns pode ser encontrada na ampla distribuição de determinações que se observa na maior parte das campanhas de amostragem de campo. O raciocínio geológico que explica sua prevalência encontra-se em uma compreensão dos processos geológicos que produzem os vários ambientes geológicos.

Homogeneidade e Heterogeneidade

Se a condutividade hidráulica *K* é *independente* da posição dentro de uma formação geológica, a formação é *homogênea*. Se a condutividade hidráulica *K* é *dependente* da posição dentro de uma formação geológica, então a formação é *heterogênea*. Montando-se um sistema de coordenadas *xyz* em uma formação homogênea, K(x, y, z) = C, C sendo uma constante; ao passo que em uma formação heterogênea, $K(x, y, z) \neq C$.

Há provavelmente tantos tipos de configurações heterogêneas como há ambientes geológicos, mas pode ser instrutivo prestar atenção a três grandes classes. A Figura 2.7(a) apresenta uma seção transversal vertical que mostra um exemplo de *heterogeneidade de camadas*, comum em rochas sedimentares e depósitos lacustres e

marinhos não consolidadas. Cada uma das camadas individuais que constituem a formação tem um valor de condutividade homogênea K_{1}, K_{2}, \ldots , mas todo o sistema pode ser pensado como heterogêneo. A heterogeneidade de camadas pode resultar em contrastes de K alcançando quase o intervalo completo de 13 ordem de grandeza (Tabela 2.2), como, por exemplo, em depósitos com intercalações de argila e areia. Contrastes igualmente grandes podem surgir em casos de heterogeneidades descontínuas causados pela presença de falhas ou características estratigráficas de grande escala. Talvez a característica de descontinuidade mais onipresente é o contato sedimentos-embasamento. A Figura 2.7(b) apresenta um mapa que mostra um caso de tendência de heterogeneidade. Tendências são possíveis em qualquer tipo de formação geológica, mas elas são particularmente comuns como resultado de processos de sedimentação que formam deltas, legues aluviais e planícies glaciais. Os horizontes de solo A, B e C frequentemente mostram tendências verticais na condutividade hidráulica, assim como os tipos de rocha cuja condutividade depende principalmente de concentrações de juntas e fraturas. Tendência de heterogeneidade em grandes formações sedimentares consolidadas ou inconsolidadas podem atingir gradientes de 2-3 ordens de grandeza em alguns quilômetros.

Muitos hidrogeólogos e geólogos de petróleo usam as distribuições estatísticas para fornecer uma descrição quantitativa do grau de heterogeneidade em uma formação geológica. Existe atualmente um grande conjunto de evidências diretas que sustentam a afirmação de que a função densidade de probabilidades para a condutividade hidráulica é log-normal. Warren e Price (1961) e Bennion e Griffiths (1966) descobriram que isso acontece em rochas-reservatório de campos petrolíferos, e Willardson e Hurst (1965) e Davis (1969) corroboram esta conclusão para formações saturadas não consolidadas. Uma distribuição log-normal para *K* é um parâmetro para os quais um *Y*, definido como *Y* = log *K*, mostra uma distribuição normal. Freeze (1975) fornece uma tabela, com base nas referências acima, que mostra que o desvio padrão em Y (que é independente das unidades de medição) está geralmente compreendida entre 0,5-1,5. Isto significa que os valores de K na maioria das formações geológicas mostram variações heterogêneas internas de 1-2 ordens de grandeza. A tendência de heterogeneidade dentro de uma formação geológica pode ser pensada como uma tendência de valor médio da distribuição de probabilidade. O mesmo desvio padrão pode ser evidente em medidas em posições diferentes na formação, mas as médias de tendência levam a um aumento do intervalo global observado para a formação.

Greenkorn e Kessler (1969) forneceram um conjunto de definições de heterogeneidade que são consistentes com as observações estatísticas. Na verdade, eles argumentam que se todas as formações geológicas exibem variações espaciais em *K* então, sob as definições clássicas, não existe formação homogênea. Eles redefinem formação homogênea como sendo onde a função densidade de probabilidade da condutividade hidráulica é monomodal. Isto é, mostra variações em *K*, mas mantém uma

média constante de *K* através do espaço. Uma formação heterogênea é definida como aquela onde a função densidade de probabilidade é multimodal. Para descrever um meio poroso que satisfaça a definição clássica de homogeneidade (*K* constante em todos os lugares, tal como em esferas de vidro experimentais de diâmetro *d*), eles usam o termo *uniforme*. Se fosse preciso adaptar as definições clássicas dadas no início desta seção para este conjunto mais racional de conceitos, pode-se adicionar o adjetivo "média" e exprimir as definições originais em termos de *condutividade hidráulica média*.



Figura 2.7 Heterogeneidade de camada and tendência de heterogeneidade.

Isotropia e Anisotropia

Se a condutividade hidráulica *K* é *independente* da direção de medição num ponto em uma formação geológica, a formação é *isotrópica* naquele ponto. Se a condutividade hidráulica *K varia* de acordo com a direção de medição num ponto em uma formação geológica, a formação é *anisotrópica* naquele ponto.

Considere uma seção bidimensional vertical através de uma formação anisotrópica. Considerando que θ seja o ângulo entre a horizontal e a direção de medição de *K* em algum ponto na formação, então $K = K(\theta)$. As direções no espaço correspondentes ao ângulo θ nos quais *K* alcança o seu valor máximo e mínimo são conhecidas como *direções principais de anisotropia*. Elas são sempre perpendiculares entre si. Em três dimensões, dado um plano perpendicular a uma das direções principais, as outras duas direções principais serão as direções de *K* máximo e mínimo nesse plano.

Se um sistema de coordenadas xyz é configurado de tal maneira que as direções de coordenadas coincidam com as direções principais de anisotropia, então, os valores de condutividade hidráulica nas direções principais podem ser especificadas como K_x , K_y e K_z . Em qualquer ponto (x, y, z), uma formação isotrópica terá $K_x = K_y = K_z$, enquanto que uma formação anisotrópica terá $K_x \neq K_y \neq K_z$. Se $K_x = K_y \neq K_z$, como é comum nos depósitos sedimentares horizontalmente estratificados, a formação é considerada como *transversalmente isotrópica*.

Para descrever a natureza da condutividade hidráulica em uma formação geológica é necessária a utilização de dois adjetivos: um ligado à heterogeneidade e outro à anisotropia. Por exemplo, para um sistema homogêneo e isotrópico em duas dimensões: $K_x(x, z) = K_z(x, z) = C$ para todos (x, z), onde C é uma constante. Para um sistema homogêneo e anisotrópico $K_x(x, z) = C_1$ para todos (x, z) e $K_z(x, z) = C_2$ para todos (x, z), mas $C_1 \neq C_2$. A Figura 2.8 esclarece ainda mais as quatro combinações possíveis. O comprimento dos vetores da seta é proporcional aos valores K_x e K_z para os dois pontos (x_1, z_1) e (x_2, z_2) .



Figura 2.8 Quatro possibilidades de combinações de heterogeneidade e anisotropia.



Figura 2.9 Relação entre heterogeneidade e anisotropia estratificada.

A principal causa da anisotropia em pequena escala é a orientação de minerais de argila em rochas sedimentares e sedimentos inconsolidados. Amostras de testemunhos de argilas e de xistos raramente mostram anisotropia horizontal para vertical superior a 10:1, sendo, geralmente, inferior a 3:1.

Em uma escala maior, pode se demonstrar (Maasland, 1957, Marcus e Evenson, 1961) que existe uma relação entre heterogeneidade estratificada e anisotropia. Considere a formação estratificada mostrada na Figura 2.9. Cada camada é homogênea e isotrópica com valores de condutividade hidráulica K_1, K_2, \ldots, K_n . Será demonstrado que o sistema como um todo age como uma única camada homogênea e anisotrópica. Primeiro, considere o fluxo perpendicular à estratificação. A vazão específica *v* deve ser a mesma na entrada do sistema como na saída; na verdade, deve ser constante em todo o sistema. Considere Δh_1 como sendo a perda de carga através da primeira camada, Δh_2 através da segunda camada, e assim por diante. A perda total de carga é, então, Δh = $\Delta h_1 + \Delta h_2 + ... + \Delta h_n$, e da Lei de Darcy:

$$v = \frac{K_1 \Delta h_1}{d_1} = \frac{K_2 \Delta h_2}{d_2} = \dots = \frac{K_n \Delta h_n}{d_n} = \frac{K_z \Delta h}{d}$$
(2.30)

onde K_z é uma condutividade hidráulica vertical equivalente para o sistema de camadas. Resolvendo a relação externa da Eq. (2.30) para K_z e usando as relações de dentro para Δh_1 , Δh_2 , ..., obtém-se:

$$K_z = \frac{vd}{\Delta h} = \frac{vd}{\Delta h_1 + \Delta h_2 + \ldots + \Delta h_n} = \frac{vd}{\frac{vd_1}{K_1} + \frac{vd_2}{K_2} + \ldots + \frac{vd_n}{K_n}}$$

o que leva a:

$$K_z = \frac{d}{\sum\limits_{i=1}^{n} \frac{d_i}{K_i}}$$
(2.31)

Agora considere o fluxo paralelo à estratificação. Considere Δh como sendo a perda de carga através de uma distância horizontal *l*. A vazão *Q* através de uma espessura unitária

do sistema é a soma das descargas através das suas camadas. A vazão específica v = Q/d é, assim, dada por:

$$v = \sum_{i=1}^{n} \frac{K_i d_i}{d} \frac{\Delta h}{l} = K_x \frac{\Delta h}{l}$$

onde K_x é uma condutividade hidráulica horizontal equivalente. Simplificando:

$$K_x = \sum_{i=1}^{n} \frac{K_i d_i}{d}$$
(2.32)

As equações (2.31) e (2.32) fornecem os valores de K_x e de K_z para uma única formação homogênea, mas anisotrópica, que é hidraulicamente equivalente ao sistema estratificado da formação geológica homogênea e isotrópica da Figura 2.9. Com alguma manipulação algébrica destas duas equações é possível demonstrar que $K_x > K_z$ para todos os conjuntos possíveis de valores de K_1, K_2, \ldots, K_n . De fato, se se considerar um conjunto de pares cíclicos $K_1, K_2, K_1, K_2, \ldots$ com $K_1 = 10^4$ e $K_2 = 10^2$, então, $K_x/K_z = 25$. Para $K_1 = 10^4$ e $K_2 = 1$, $K_x/K_z = 2500$. Em campo, não é raro que a heterogeneidade estratificada leve a valores de anisotropia regional da ordem de 100:1, ou até maiores.

Snow (1969) mostrou que as rochas fraturadas também se comportam anisotropicamente devido a variações direcionais em aberturas e em espaçamento de fraturas. Neste caso, é bastante comum que $K_z > K_x$.

Lei de Darcy em Três Dimensões

Para fluxo tridimensional num meio que pode ser anisotrópico é necessário generalizar a forma unidimensional da Lei de Darcy [Eq. (2.3)] apresentada anteriormente. Em três dimensões, a velocidade v é um vetor com componentes v_x , v_y e v_z , e a generalização mais simples seria:

$$v_{x} = -K_{x} \frac{\partial h}{\partial x}$$

$$v_{y} = -K_{y} \frac{\partial h}{\partial y}$$

$$v_{z} = -K_{z} \frac{\partial h}{\partial z}$$
(2.33)

onde K_x , K_y e K_z são valores de condutividade hidráulica das direções x, y e z. Posto que h agora é uma função de x, y e z, as derivadas devem ser parciais.

Neste texto será assumida que essa simples generalização é uma descrição adequada do fluxo tridimensional, mas vale a pena notar que um sistema de equações mais generalizado pode ser escrito na forma de:

$$v_{x} = -K_{xx}\frac{\partial h}{\partial x} - K_{xy}\frac{\partial h}{\partial y} - K_{xz}\frac{\partial h}{\partial z}$$

$$v_{y} = -K_{yx}\frac{\partial h}{\partial x} - K_{yy}\frac{\partial h}{\partial y} - K_{yz}\frac{\partial h}{\partial z}$$

$$v_{z} = -K_{zx}\frac{\partial h}{\partial x} - K_{zy}\frac{\partial h}{\partial y} - K_{zz}\frac{\partial h}{\partial z}$$
(2.34)

Esse sistema de equações expõe o fato de que há realmente nove componentes de condutividade hidráulica para o caso mais geral. Se esses componentes forem colocados em forma de matriz, eles formam um tensor simétrico de segunda ordem conhecido como o *tensor de condutividade hidráulica* (Bear, 1972). No caso especial $K_{xy} = K_{yx} = K_{yz} = K_{zx} = K_{zy} = 0$, os nove componentes se reduzem para três e a Eq. (2.33) será uma generalização adequada da Lei de Darcy. A condição necessária e suficiente que permite o uso da Eq. (2.33), em vez da Eq. (2.34), é que as direções principais de anisotropia coincidem com os eixos das coordenadas x, y = z. Na maioria dos casos, é possível escolher um sistema de coordenadas que satisfaz este requisito, mas é possível conceber sistemas anisotrópicos heterogêneos onde as direções principais de anisotropia variam de uma formação para a outra e, em tais sistemas, a escolha dos eixos apropriados seria impossível.

Elipsóide da Condutividade Hidráulica

Considere uma linha de fluxo arbitrária no plano xz em um meio homogêneo, anisotrópico e com condutividades hidráulicas principais K_x e K_z [Figura 2.10(a)].



Figura 2.10 (a) Vazão específica v_s em uma direção arbitrária de fluxo. (b) Elipse da condutividade hidráulica.

Ao longo da linha de fluxo:

$$v_s = -K_s \frac{\partial h}{\partial s} \tag{2.35}$$

onde K_s é desconhecida, embora presumivelmente encontra-se no intervalo $K_x - K_z$. Pode-se separar v_x nos seus componentes v_x e v_z , onde:

$$v_{x} = -K_{x} \frac{\partial h}{\partial x} = v_{s} cos\theta$$

$$v_{z} = -K_{z} \frac{\partial h}{\partial z} = v_{s} sin\theta$$
(2.36)

Então, sendo h = h(x, z),

$$\frac{\partial h}{\partial s} = \frac{\partial h}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial s} + \frac{\partial h}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial s}$$
(2.37)

Geometricamente, $\partial x / \partial s = \cos \partial \theta e \partial z / \partial s = \sin \theta$. Substituindo essas relações junto com as Eqs. (2.35) e (2.36) na Eq. (2.37) e simplificando, produz-se:

$$\frac{1}{K_s} = \frac{\cos^2\theta}{K_x} + \frac{\sin^2\theta}{K_z}$$
(2.38)

Esta equação relaciona os principais componentes de condutividade $K_x e K_z$ à resultante K_s em qualquer direção angular θ . Colocando-se a Eq. (2.38) em coordenadas retangulares, definindo $x = r \cos \theta$ e $z = r \sin \theta$, obtém-se:

$$\frac{r^2}{K_s} = \frac{x^2}{K_x} + \frac{z^2}{K_z}$$
(2.39)

a qual é a equação de uma elipse com os eixos principais $\sqrt{K_x}$ e $\sqrt{K_z}$ [Figura 2.10(b)]. Em três dimensões, torna-se uma elipsóide com eixos principais $\sqrt{K_x}$, $\sqrt{K_y}$ e $\sqrt{K_z}$, sendo conhecida como *elipsóide da condutividade hidráulica*. Na Figura 2.10(b), o valor de condutividade *K* para qualquer direção de fluxo num meio anisotrópico pode ser determinado graficamente se K_x e K_z forem conhecidos.

Na Seção 5.1 será discutida a construção de redes de fluxo em meios anisotrópicos e será mostrado que, em contraste com o meio isotrópico, as linhas de fluxo não são perpendiculares às linhas equipotenciais em meios anisotrópicos.

2.5 Porosidade e Índice de Vazio

Se a volume unitário total V_T de um solo ou rocha for dividido em volume da parte sólida V_s e volume de vazios V_v , a porosidade n será definida como $n = V_v/V_T$. Geralmente, a porosidade é relatada em fração decimal ou em porcentagem. A Figura 2.11 mostra a relação entre diferentes rochas e texturas de solo e porosidade. É importante diferenciar o que é *porosidade primária*, relacionada à matriz do solo ou da rocha [Figura 2.11(a), (b), (c) e (d)] e *porosidade secundária*, que pode estar relacionada a fenômenos como solução secundária [Figura 2.11(e)] ou fraturamento regional controlado estruturalmente [Figura 2.11(f)].

A Tabela 2.4, baseada em parte nos dados resumidos por Davis (1969), lista os intervalos representativos de porosidade de vários materiais geológicos. Em geral, as rochas têm porosidades mais baixas do que os solos; cascalhos, areias e siltes, que são constituídos por partículas angulares e arredondadas, têm porosidades mais baixas do que solos ricos em minerais placóides de argila; depósitos mal selecionados [Figura 2.1 l(b)] têm porosidades mais baixas do que depósitos bem selecionados [Figura 2.1 l(a)].



Figura 2.11 Relação entre textura e porosidade. (a) Depósito sedimentar bem selecionado, com alta porosidade; (b) depósito sedimentar pobremente selecionado, com baixa porosidade; (c) depósito sedimentar bem selecionado consistindo de seixos que são eles próprios poros, então o depósito como um todo possui altíssima porosidade; (d) depósito sedimentar bem selecionado, onde a porosidade tem sido diminuída pela deposição de matéria mineral em seus interstícios; (e) rocha que adquiriu poros por dissolução; (f) rocha que adquiriu poros por fraturamento (Meinzer, 1923).

A porosidade *n* pode ser um importante controlador na condutividade hidráulica *K*. Em campanhas de amostragem realizadas em depósitos de areias bem selecionadas, ou em formações de rochas fraturadas, amostras com valores altos de *n* geralmente também têm valores altos de *K*. Infelizmente essa relação não é mantida em uma bacia regional através do espectro de possíveis tipos de rocha e de solo. Solos ricos em argila, por exemplo, geralmente têm porosidades mais elevadas do que em solos arenosos ou cascalho, porém menor condutividade hidráulica. Na Seção 8.7 serão apresentadas técnicas para a estimativa da condutividade hidráulica a partir da porosidade e da análise granulométrica.

n (%)	
Depósitos inconsolidados	
Cascalho	25 - 40
Areia	25 - 50
Silte	35 - 50
Argila	40 - 70
Rochas	
Basalto fraturado	5 – 50
Calcário carstificado	5 – 50
Arenito	5 – 30
Calcário, dolomito	0 – 20
Xisto	0 - 10
Rocha cristalina fraturada	0 - 10
Rocha cristalina densa	0 – 5

Tabela 2.4 Intervalo de Valores de Porosidade.

A porosidade *n* está intimamente relacionada com o *índice de vazios e*, que é amplamente utilizado em mecânica de solos. O índice de vazios é definido como $e = V_v/V_s$, e *e* está relacionado a *n* por:

$$e = \frac{n}{1-n} \quad \text{ou} \quad n = \frac{e}{1+e} \tag{2.40}$$

Os valores de *e* geralmente caem no intervalo 0-3.

A determinação em laboratório da porosidade em amostras de solo será tratada na Seção 8.4.

2.6 Fluxo Insaturado e Nível Freático

Até este ponto, a Lei de Darcy e os conceitos de carga hidráulica e condutividade hidráulica foram desenvolvidos em relação a um meio poroso *saturado*, isto é, onde todos os espaços vazios estão preenchidos por água. É claro que em alguns solos, especialmente aqueles próximos da superfície, raramente são saturados. Os espaços vazios geralmente são preenchidos parcialmente por água, enquanto que o restante dos poros são ocupados por ar. O fluxo da água sob tais condições é denominado de *insaturado* ou *parcialmente saturado*. Historicamente, o estudo de fluxos insaturados tem sido domínio de físicos de solo e engenheiros agrônomos, mas recentemente os cientistas de solo e hidrólogos de águas subterrâneas reconheceram a necessidade de

reunir os seus talentos no desenvolvimento de uma abordagem integrada para o estudo em subsuperfície, tanto em regiões saturadas como insaturadas.

A ênfase nesta seção será no sistema hidráulico de transporte de água em fase líquida na zona insaturada. Não será discutido o transporte na fase de vapor, nem as interações solo-água-planta. Estes últimos temas são de particular interesse na agronomia e desempenham um papel importante na interpretação da geoquímica de solos. Uma consideração mais detalhada da física e da química da transferência de umidade em solos insaturados podem ser encontradas em um nível introdutório em Baver et al. (1972), e em um nível mais avançado em Kirkham e Powers (1972) e Childs (1969).

Teor de Umidade

Se o volume unitário total V_T de um solo ou rocha é separado em volume da parte sólida V_s , volume da água V_w e volume de ar V_a , o teor volumétrico de umidade é definido como $\theta = V_w / V_T$. Tal como a porosidade n, θ é geralmente reportado em fração decimal ou em porcentagem. Para fluxo saturado, $\theta = n$; para fluxo insaturado, $\theta < n$.

Nível Freático

A configuração hidrológica mais simples das condições saturadas e insaturadas é a de uma *zona insaturada* na superfície e uma *zona saturada* em profundidade [(Figura 2.12(a)]. É comum imaginar o nível freático como sendo a fronteira entre essas duas zonas, entretanto é preciso atentar para o fato de que a franja capilar saturada encontra-se normalmente acima do nível freático. Com esta complicação sob a superfície, deve-se ter o cuidado de criar-se um conjunto coerente de definições para os vários conceitos sobre zonas saturadas e insaturadas.

O *nível freático* é melhor definido como a superfície onde a pressão de fluido *p* nos poros de um meio poroso é exatamente a atmosférica. A localização desta superfície é revelada pelo nível em que a água se encontra em um poço raso aberto ao longo do seu comprimento que intercepte somente em profundidade suficiente depósitos superficiais para acumular água em seu interior. Se *p* é medido na pressão manométrica, então, no nível freático, *p* = 0. Isto implica em ψ = 0, e uma vez que *h* = ψ + *z*, a carga hidráulica em qualquer ponto no nível freático deve ser igual à elevação do nível freático naquele ponto. Em figuras muitas vezes indica-se a posição do nível freático por meio de um pequeno triângulo invertido, como na Figura 2.12(a).

Cargas de Pressão Negativas e Tensiômetros

Foi visto que $\psi > 0$ na zona de saturação (como indicado por medições em piezômetros) e que $\psi = 0$ no nível freático. Isso indica $\psi < 0$ na zona insaturada. Isso reflete o fato de

44

que a água na zona insaturada é mantida nos poros do solo sob forças de tensão superficial. Uma inspeção microscópica revelaria um menisco côncavo que se estende de grão a grão em cada canal de poro [como mostrado na inserção circular superior na Figura 2.12(c)]. O raio de curvatura em cada menisco reflete a tensão superficial naquela interface microscópica ar-água. Em referência a este mecanismo físico de retenção de água, os físicos de solo muitas vezes chamam a carga de pressão ψ , quando $\psi < 0$, de *carga de tensão* ou *carga de sucção*. Neste texto, onde os fundamentos nos quais um conceito merece apenas um nome, será adotado o termo *carga de pressão* para se referir tanto a valores positivos quanto negativos de ψ .

Independentemente do sinal de ψ , a carga hidráulica h ainda é igual à soma algébrica de ψ e z. No entanto, acima do nível freático, onde ψ < 0, piezômetros já não são um instrumento adequado para a medição de h. Em vez disso, h deve ser obtido indiretamente a partir de medições de ψ determinado com *tensiômetros*. Kirkham (1964) e S. J. Richards (1965) fornecem descrições detalhadas do projeto e do uso desses instrumentos. Muito brevemente, um tensiômetro consiste em uma cápsula porosa ligada a um tubo cheio de água e hermeticamente fechado. A cápsula porosa é inserida no solo na profundidade desejada, onde entra em contato com a água do solo e atinge o equilíbrio hidráulico. O processo de equilíbrio envolve a passagem de água através da cápsula porosa do tubo para o solo. O vácuo relativo criado na parte superior do tubo hermético é a medida da carga de pressão no solo. Normalmente é medida por um manômetro de vácuo ligado ao tubo acima da superfície do solo, mas que pode ser imaginado funcionando como o manômetro invertido mostrado para o ponto 1 no perfil do solo da Figura 2.12(c). Para se obter a carga hidráulica h, o valor negativo de ψ indicado pelo manômetro de vácuo no tensiômetro deve ser adicionado algebricamente à elevação z do ponto de medição. Na Figura 2.12(c), o instrumento no ponto 1 é um tensiômetro; o outro no ponto 3 é um piezômetro. O diagrama é, obviamente, esquemático. Na prática, o tensiômetro seria um tubo com um manômetro e uma cápsula porosa na base; o piezômetro seria um tubo aberto com tubo ranhurado na base.





Figura 2.12 Condições de água subterrânea próximas da superfície do solo. (a) zonas saturadas e insaturadas; (b) perfil de teor de umidade versus profundidade; (c) relações entre carga de pressão e carga hidráulica; retenção de água sob cargas de pressão menores (topo) e maiores que (base) a atmosfera; (d) perfil da carga de pressão versus profundidade; (e) perfil da carga hidráulica versus profundidade.



Curvas Características de Parâmetros Hidráulicos Insaturados

Existe uma complicação adicional para a análise de fluxo na zona insaturada. Tanto o teor de umidade θ quanto a condutividade hidráulica K são funções da carga de pressão ψ . Refletindo sobre isso, a primeira dessas condições não deveria causar grande surpresa. Considerando-se que a umidade do solo é mantida entre os grãos sob forças de tensão superficial que refletem o raio de curvatura de cada menisco, pode-se esperar que os conteúdos mais elevados de umidade levem a maiores raios de curvatura, a forças de tensões superficiais menores e a menores valores de cargas de tensão (i.e., cargas de pressão menos negativas). Além disso, observou-se experimentalmente que a relação $\theta - \psi$ é histerética; que há uma forma diferente para quando os solos estão se molhando do que para quando eles estão se secando. A Figura 2.13(a) mostra a relação funcional histerética entre θ e ψ para uma ocorrência natural de solo arenoso (Liakopoulos, 1965a). Se uma amostra deste solo estivesse saturada a uma carga de pressão maior do que zero e a pressão fosse então diminuída passo a passo até atingisse níveis bem menores que a atmosférica ($\psi \ll 0$), os teores de umidade em cada passo seguiriam a curva de drenagem (ou curva de secagem) (Figura 2.13(a)). Se a água fosse então adicionada ao solo seco em pequenos passos, as cargas de pressão iriam seguir a rota de retorno ao longo da curva de molhagem (ou curva de embebição). As linhas internas são chamadas de *curvas de varredura*. Essas curvas mostram o curso onde θ e ψ seguiram se o solo fosse apenas parcialmente umedecido, ou seco, ou vice-versa.

Seria de se esperar que, com base no que foi apresentado até agora, o teor de umidade ψ fosse igual à porosidade *n* para todos os $\psi > 0$. Para solos de granulometria grosseira, este seria o caso, mas para solos de granulometrias mais finas, esta relação mantém-se ao longo de um intervalo um pouco maior $\psi > \psi_a$, onde ψ_a é uma pequena carga de pressão negativa [Figura 2.13(a)] conhecida como *carga de pressão de entrada de ar* ou de *pressão de entrada de ar* ou de *pressão de borbulhamento*.

A Figura 2.13(b) mostra as curvas histeréticas relacionando a condutividade hidráulica *K* à carga de pressão ψ para o mesmo solo. Para $\psi > \psi_a$, $K = K_0$, onde K_0 é conhecida como *condutividade hidráulica saturada*. Uma vez que $K = K(\psi)$ e $\theta = \theta(\psi)$, é também verdade que $K = K(\theta)$. As curvas da Figura 2.13(b) refletem o fato de que a condutividade hidráulica de um solo insaturado aumenta com o aumento do teor de umidade. Escrevendo-se a Lei de Darcy para o fluxo insaturado na direção *x* em um solo isotrópico como:

$$v_x = -K(\psi)\frac{\partial h}{\partial x} \tag{2.41}$$

observa-se que a existência da relação $K(\psi)$ implica que, dado a um gradiente hidráulico constante, a descarga específica *v* aumentaria com o aumento do teor de umidade.

Na realidade, seria impossível manter o gradiente hidráulico constante enquanto se aumenta o teor de umidade. Posto que $h = \psi + z e \theta = \theta(\psi)$, a carga hidráulica h também é afetada pelo teor de umidade. Em outras palavras, um gradiente de carga hidráulica infere um gradiente de carga de pressão (exceto em fluxo puramente gravitacional), e esta, por sua vez, infere em um gradiente de teor de umidade. Na Figura 2.12, os perfis verticais para estas três variáveis são mostrados esquematicamente para um caso hipotético de infiltração descendente a partir da superfície. O fluxo deve ser descendente porque as cargas hidráulicas exibidas na Figura 2.12(e) decrescem nessa direção. Os grandes valores positivos de h inferem que $|z| >> |\Psi|$.



Figura 2.13 Curvas características relacionando condutividade hidráulica e teor de umidade a carga de pressão para uma ocorrência natural de solo arenoso (Liakopoulos, 1965a).

Em outras palavras, o datum z = 0 situa-se a alguma profundidade. Em uma situação real, estes três perfis seriam quantitativamente interligados através das curvas $\theta(\psi)$ e $K(\psi)$ para o solo no local. Por exemplo, se a curva $\theta(\psi)$ fosse conhecida para o solo e o perfil $\theta(z)$ medido no campo, então o perfil $\psi(z)$ e consequentemente o perfil h(z) poderiam ser calculados.

As curvas $\theta(\psi)$ e $K(\psi)$ mostradas na Figura 2.13 são características para qualquer tipo de solo. Conjuntos de medidas feitas em amostras separadas do mesmo solo homogêneo mostrariam apenas as variações estatísticas usuais associadas com pontos de amostragem separados espacialmente. As curvas são frequentemente chamadas de curvas características. Na zona saturada, tem-se os dois parâmetros hidráulicos fundamentais K_0 e n; na zona insaturada, estes tornam-se as funções $\theta(\psi)$ e $K(\psi)$. Mais sucintamente:

$$\theta = \theta(\psi) \qquad \psi < \psi_a$$

$$\theta = n \qquad \psi \ge \psi_a$$
(2.42)

$$K = K(\Psi) \qquad \Psi < \Psi_a \tag{2.43}$$
$$K = K_0 \qquad \Psi \ge \Psi_a$$

A Figura 2.14 mostra algumas curvas características hipotéticas de valores simples (i.e. sem histerese) com o objetivo de mostrar o efeito da textura do solo no formato das curvas. Para uma descrição mais completa da física da retenção de umidade em solos não saturados, o leitor pode consultar White et al. (1971).



Figura 2.14 Curvas características de valores unitários para três solos hipotéticos. (a) areia uniforme; (b) areia siltosa; (c) argila siltosa.

Zonas Saturadas, Insaturadas e Saturadas por Tensão

Vale a pena neste momento resumir as informações sobre zonas saturada e insaturada que foram apresentadas até agora. Para a *zona saturada*, pode-se afirmar que:

- 1. Ocorre abaixo do nível freático.
- 2. Os poros do solo são completamente preenchidos por água e o teor de umidade θ é igual à porosidade *n*.
- A pressão de fluido *p* é maior do que a pressão atmosférica, de modo que a carga de pressão 𝒴 (medida como pressão manométrica) é maior que zero.
- 4. A carga hidráulica deve ser medida com um piezômetro,
- 5. A condutividade hidráulica *K* é uma constante; não é uma função da carga de pressão Ψ .

Para a *zona insaturada* (ou, como é por vezes chamado, a *zona de aeração* ou a *zona vadosa*):

- 1. Ocorre acima do nível freático e da franja capilar.
- 2. Os poros do solo são apenas parcialmente preenchidos por água; o teor de umidade θ é menor do que a porosidade *n*.
- 3. A pressão de fluido p é inferior à atmosférica; a carga de pressão ψ é menor do que zero.
- 4. A carga hidráulica *h* deve ser medida com um tensiômetro.
- 5. A condutividade hidráulica *K* e o teor de umidade θ são ambos funções da carga de pressão ψ .

Em suma, para fluxo saturado, $\psi > 0$, $\theta = n \in K = K_0$; para fluxo insaturado, $\psi < 0$, $\theta = \theta(\psi) \in K = K(\psi)$.

A franja capilar não se encaixa em nenhum dos grupos mencionados acima. Os poros na franja estão saturados, mas as cargas de pressão são menores do que a pressão atmosférica. Um nome mais descritivo que ganha mais aceitação é a *zona saturada por tensão*. Uma explicação de suas propriedades aparentemente anômalas podem ser vistas na Figura 2.13. É a existência da carga de pressão de entrada de ar $\psi_a < 0$ nas curvas características que é responsável pela existência de uma franja capilar. ψ_a é o valor de ψ que existirá na parte superior da zona saturada por tensão, como mostrado por ψ_A para o ponto A na Figura 2.12(d). Desde que ψ_a tenha valores negativos maiores em solos argilosos do que em areias, estes solos de granulometrias mais finas desenvolvem zonas saturadas por tensão mais espessas que solos de granulometrias mais grosseiras.

Alguns autores consideram a zona saturada por tensão como parte da zona saturada, mas, nesse caso, o nível freático já não é a fronteira entre as duas zonas. Do ponto de vista físico, é melhor manter todas as três zonas – saturada, por tensão e insaturada – na concepção de um sistema hidrológico completo.

Um ponto que emerge diretamente da discussão acima nesta seção pode assegurar uma afirmação específica. Quando as pressões de fluido são menores que a atmosférica, não pode haver escoamento natural para a atmosfera a partir de uma superfície de zona insaturada ou zona saturada por tensão. A água pode ser transferida de uma zona insaturada para a atmosfera via evaporação e transpiração, mas em saídas naturais, tais como nascentes ou entradas em poços, deve vir da zona saturada. O conceito de uma zona de infiltração saturada será vista na Seção 5.5 e a sua importância em relação com a hidrologia de costas inclinadas é enfatizada na Seção 6.5.

Níveis Freáticos Invertidos e Suspensos

A configuração hidrológica simples considerada até agora, com uma única zona insaturada que recobre o principal corpo de água subterrânea saturado, é comum. É regra onde os depósitos geológicos homogêneos estendem-se a alguma profundidade. Ambientes geológicos complexos, por outro lado, podem conduzir a condições saturada-insaturadas mais complexas. A existência de uma camada de argila de baixa permeabilidade em uma formação de areia de alta permeabilidade, por exemplo, pode levar à formação de uma lente saturada descontínua, com condições de insaturação existentes tanto acima como abaixo. Se considerada a linha *ABCDA* na Figura 2.15 como sendo a isóbara $\psi = 0$, pode se referir à porção *ABC* como um *nível freático suspenso*, e a porção *ADC* como um *nível freático invertido. EF* é o verdadeiro nível freático, ou lençol freático.



Figura 2.15 Nível freático suspenso ABC, nível freático invertido ADC e o nível freático verdadeiro EF.

As condições saturadas podem ser descontínuas no tempo, bem como no espaço. Precipitação pesada pode levar à formação de uma zona saturada temporária na superfície do solo e o seu limite inferior ser o nível freático invertido sustentado por condições insaturadas. Zonas saturadas deste tipo dissipam com o tempo sob a influência de percolação e da evaporação na superfície. No Capítulo 6, serão examinadas as interações de precipitação e infiltração em sistemas saturado-insaturados com muito mais detalhe.

Fluxo Multifásico

A abordagem sobre fluxo insaturado descrita nesta seção é a usada quase que universalmente pelos físicos de solo, mas é, em sua essência, um método aproximado. Fluxo insaturado é, na verdade, um caso especial de *fluxo multifásico* através de meios porosos, com duas fases, o ar e a água, que coexistem nos canais dos poros. Admitindo θ_w como sendo o conteúdo volumétrico de umidade (anteriormente indicado por θ) e θ_a como sendo o conteúdo volumétrico de ar, definido de forma análoga a θ_w . Existem agora duas pressões de fluidos a serem consideradas: p_w para a fase de água e p_a para a fase de ar; e duas cargas de pressão, ψ_w e ψ_a . Cada solo possui agora duas curvas características de fluido em função do teor da carga de pressão, um para a água, θ_w (ψ_w), e uma para o ar, θ_a (ψ_a).

Quando se trata de relações de condutividade faz sentido trabalhar com o permeabilidade k [Eq. (2.28)] em vez da condutividade hidráulica K, uma vez que k é independente do fluido e K não. Os parâmetros k_w e k_a são chamados de permeabilidades relativas do meio para a água e para o ar. Cada solo tem duas curvas características de permeabilidade relativa versus a carga de pressão, uma para a água, k_w (ψ_w), e uma para o ar, k_a (ψ_a).

A abordagem de fase-unitária para o fluxo insaturado leva a técnicas de análise que são suficientemente precisas para quase todos os fins práticos, mas existem alguns problemas de fluxo insaturado, onde o fluxo multifásico de ar e a água devem ser considerados. Estes geralmente envolvem casos onde uma elevação da pressão do ar retido adiante da frente de molhagem pode influenciar a taxa de propagação desta através do solo. Wilson e Luthin (1963) encontraram os efeitos experimentalmente, Youngs e Peck (1964) forneceram uma discussão teórica e McWhorter (1971) apresentou uma análise completa. Como será visto na Seção 6.8, o aprisionamento de ar também pode influenciar nas flutuações dos níveis d'água freáticos. Bianchi e Haskell (1966) discutem os problemas de aprisionamento de ar em uma situação de campo e Green et al. (1970) descrevem uma aplicação de campo de uma abordagem multifásica para a análise de um sistema de fluxo subsuperficial.

Grande parte da investigação original sobre fluxo multifásico em meios porosos foi realizada pela indústria do petróleo. A engenharia de reservatório de petróleo envolve a análise de fluxo em três fases de petróleo, gás e água. Pirson (1958) e Amyx et al. (1960) são referências neste campo de estudo. Stallman (1964) fornece uma revisão interpretativa das contribuições multifásicas de petróleo no que dizem respeito à hidrologia de água subterrânea.

A análise de duas fases de fluxo insaturado é um exemplo de *deslocamento imiscível*; isto é, os fluidos deslocam-se mutuamente sem se misturarem e existe uma interface distinta fluido-fluido dentro de cada poro. O fluxo simultâneo de dois fluidos que são solúveis um no outro é denominado *deslocamento miscível* e em tais casos não existe uma interface distinta líquido-líquido. Bear (1972) fornece um avançado tratamento teórico para ambos os deslocamentos miscível e imiscível em meios porosos. Aqui os únicos exemplos de deslocamento imiscíveis são aqueles que foram discutidos nesta subseção. No restante do texto, o fluxo insaturado será tratado como um problema de fase única utilizando os conceitos e abordagem da primeira parte desta seção. As ocorrências mais comuns de deslocamento miscível em hidrologia da água subterrânea envolvem a mistura de duas águas com química diferente (como água do mar e água doce, ou água pura e água contaminada). Os processos de transporte associados com o deslocamento miscível e as técnicas de análises de contaminação de águas subterrâneas serão discutidos no Capítulo 9.

2.7 Aquíferos e Aquitardes

De todas as palavras do vocabulário hidrológico não há provavelmente nenhuma com mais nuances de significado do que o termo *aquífero*. Significa coisas diferentes para pessoas diferentes e, talvez, coisas diferentes para a mesma pessoa em momentos diferentes. É usado para se referir a camadas geológicas individuais, para formações geológicas completas e ainda para grupos de formações geológicas. O termo deve ser sempre visto em termos de escala e no contexto de sua utilização.
Aquíferos, Aquitardes e Aquicludes

Um *aquífero* é melhor definido como uma unidade geológica permeável saturada que pode transmitir quantidades significativas de água sob gradientes hidráulicos comuns. Um *aquiclude* é definido como uma unidade geológica saturada que é incapaz de transmitir quantidades significativas de água sob gradientes hidráulicos comuns.

Duas definições que são amplamente utilizadas na indústria de perfuração de poços afirma que aquíferos são suficientemente permeáveis para se obter quantidades econômicas de água, enquanto que aquicludes não.

Nos últimos anos o termo *aquitarde* foi cunhado para descrever as camadas menos permeáveis de uma sequência estratigráfica. Tais camadas podem ser suficientemente permeáveis para transmitir água em quantidades que são importantes no estudo regional de fluxo das águas subterrâneas, mas a sua permeabilidade não é suficiente para permitir a produção suficiente de água em poços. A maioria dos estratos geológicos são classificados como aquíferos ou aquitardes; pouquíssimas formações se encaixam na definição clássica de um aquiclude. Como resultado, há uma tendência para a utilização dos dois primeiros termos em detrimento do terceiro.

Os aquíferos mais comuns são as formações geológicas que têm valores de condutividade hidráulica na metade superior do intervalo observado (Tabela 2.2): areias não consolidadas e cascalhos, rochas sedimentares permeáveis como arenitos e calcários, e rochas vulcânicas e cristalinas fortemente fraturadas. Os aquitardes mais comuns são argilas, xistos e rochas cristalinas densas. No Capítulo 4 serão examinados mais detalhadamente os principais tipos de aquíferos e de aquitardes dentro do contexto da discussão sobre controles geológicos na ocorrência de águas subterrâneas.

As definições de aquífero e aquitarde são propositalmente imprecisas em relação à condutividade hidráulica. Isto deixa em aberto a possibilidade de utilizar esses termos de forma relativa. Por exemplo, em uma sequência intercalada de areia-silte, os siltes podem ser considerados aquitardes, enquanto que num sistema silte-argila, os siltes são aquíferos.

Aquíferos são frequentemente chamados pelos seus nomes estratigráficos. O Arenito Dakota, por exemplo, deve a sua fama geológica graças à avaliação de Meinzer (1923) de suas propriedades como um aquífero. Dois outros aquíferos norte-americanos conhecidos são o Arenito Saint Peter, em Illinois, e o Calcário Ocala, na Flórida. Um resumo dos principais sistemas aquíferos nos Estados Unidos podem ser encontrados em McGuinness (1963) e Maxey (1964), realizados a partir de compilações anteriores de Meinzer (1923), Tolman (1937) e Thomas (1951). Brown (1967) fornece informações sobre os principais aquíferos do Canadá.

Em um mundo ideal de análise, onde muitas das seções expostas neste livro residem, os aquíferos tendem a parecer como formações homogêneas, isotrópicas, de

espessuras constantes e geometrias simples. Espera-se que o leitor entenda que o mundo real é um pouco diferente. Os hidrogeólogos constantemente encontram sistemas complexos de aquíferos-aquitardes de formações heterogêneas e anisotrópicos, em vez dos casos idealizados retratadas nestes textos. Parece que muitas vezes os processos geológicos conspiram maliciosamente para maximizar as dificuldades interpretativas e analíticas.

Aquíferos Confinados e Livres

Um *aquífero confinado* é um aquífero que está confinado entre dois aquitardes. Um *aquífero livre*, ou *aquífero freático*, é um aquífero em que o nível freático constitui o limite superior. Aquíferos confinados ocorrem em profundidade, aquíferos livres perto da superfície (Figura 2.16). Uma lente saturada que é delimitada por um nível freático suspenso (Figura 2.15) é considerado como um caso particular de um aquífero livre.

Em um aquífero confinado, o nível de água num poço normalmente posiciona-se acima da parte superior do aquífero. Se isso acontece, o poço é chamado de poço artesiano e o aquífero é dito que está sob *condições artesianas*. Em alguns casos, o nível da água pode ficar acima da superfície do terreno, onde o poço é conhecido como *poço de fluxo artesiano* e o aquífero é considerado sob condições de artesianismo. Na Seção 6.1, serão examinadas as circunstâncias topográficos e geológicas que resultam em condições de artesianismo. O nível d'água em um poço em um aquífero livre repousa no nível freático.



Superfície Potenciométrica

Para aquíferos confinados, que são amplamente explorados para abastecimento de água, estabeleceu-se um conceito tradicional que não é particularmente consistente mas cujo uso está firmemente enraizado. Se as elevações de nível de água em poços explorando um aquífero confinado são plotadas em um mapa e esboçadas linhas de mesma elevação, a superfície resultante, a qual é na verdade um mapa de carga hidráulica no aquífero, é chamada de *superfície potenciométrica*. Um mapa da superfície potenciométrica de um aquífero fornece uma indicação das direções de fluxo de suas águas subterrâneas.

O conceito de superfície potenciométrica só é rigorosamente válido para fluxo horizontal em aquíferos horizontais. A condição de fluxo horizontal é atendida apenas em aquíferos com condutividade hidráulica bem maior do que aquelas das camadas confinantes associadas. Alguns relatórios hidrogeológicos contêm mapas de superfície potenciométrica com base em dados de nível de água a partir de conjuntos de poços que estão posicionados perto da mesma elevação, mas que não estão associados com um específico aquífero confinado bem definido. Este tipo de superfície potenciométrica é essencialmente um mapa de contornos de cargas hidráulicas numa seção transversal horizontal bidimensional feita por meio de um padrão de carga hidráulica tridimensional que existe no subsolo dessa área. Se houver componentes verticais de fluxo, como normalmente há, cálculos e interpretações baseadas neste tipo de superfície potenciométrica podem ser grosseiramente enganadores.

Também é possível confundir a superfície potenciométrica com o nível freático em áreas onde ambos os aquíferos livres e confinados existem. A Figura 2.16 distingue esquematicamente as duas. Em geral, como será visto nas redes de fluxo no Capítulo 6, as duas não coincidem.

2.8 Fluxo de Estado Estacionário e Fluxo Transiente

Fluxo em estado estacionário, ou *fluxo permanente*, ocorre quando em qualquer ponto em um campo de fluxo a magnitude e a direção da velocidade de fluxo são constantes com o tempo. O *fluxo transiente* (ou *fluxo instável*, ou *fluxo não permanente*, ou *fluxo transitório*) ocorre quando em qualquer ponto de um campo de fluxo a magnitude ou a direção da velocidade de fluxo varia com o tempo.

A Figura 2.17(a) mostra um padrão de fluxo de água subterrânea em estado estacionário (equipotenciais tracejadas e linhas de fluxo contínuas) através de um depósito aluvial permeável sob uma barragem de concreto. Ao longo da linha *AB*, a carga hidráulica h_{AB} = 1000 m. Ela é igual à elevação da superfície do reservatório acima de *AB*.

Figura 2.16 Aquífero livre e seus níveis freáticos; aquífero confinado e sua superfície potenciométrica.

Do mesmo modo, h_{CD} = 900 m (elevação da lagoa reservatório acima de *CD*). A queda de carga hidráulica Δh que atravessa o sistema é de 100 m. Se o nível de água no reservatório acima de *AB* e o nível de água na lagoa acima de *CD* não se alteram com o tempo, a rede de fluxo por baixo da barragem não mudará com o tempo. A carga hidráulica no ponto *E*, por exemplo, será h_E = 950 m e permanecerá constante. Sob tais circunstâncias, a velocidade $v = -K \partial h/\partial l$ também permanecerá constante ao longo do tempo. Em um sistema de fluxo em estado estacionário, a velocidade pode variar de ponto para ponto, mas não vai variar com o tempo para qualquer dado ponto.

Considere o problema de fluxo transiente mostrado esquematicamente na Figura 2.17(b). No tempo t_0 a rede de fluxo sob a barragem será idêntica à da Figura 2.17(a) e h_E será 950 m. Se o nível do reservatório cai no período de t_0 a t_1 até que os níveis de água acima e abaixo da barragem sejam idênticos no momento t_1 , as condições finais sob a barragem serão estáticas, sem fluxo de água de montante para jusante. No ponto *E* a carga hidráulica h_E sofrerá um declínio em função do tempo a partir de h_E = 950 m no momento t_0 , com seu valor final h_E = 900 m. Também pode haver uma defasagem de tempo no sistema, então h_E não necessariamente alcançará o valor h_E = 900 m até algum tempo após $t = t_1$.



Figura 2.17 Estados estacionário e transiente de fluxo de água subterrânea sob uma barragem.

Uma diferença importante entre os sistemas estacionários e transientes reside na relação entre suas linhas de fluxo e linhas de caminho de partículas. *Linhas de fluxo* indicam as direções instantâneas de fluxo ao longo de um sistema (em todos os momentos em um sistema estacionário, ou em um dado instante no tempo em um sistema transiente). Elas devem ser ortogonais às linhas equipotenciais em toda a região de fluxo em todos os momentos. O mapa de *linhas de caminho de partículas* mapeiam a

rota que uma partícula individual de água segue através de uma região de fluxo durante um evento estacionário ou transiente. Num sistema de fluxo estacionário, uma partícula de água que entra no sistema pelo seu contorno de entrada vai fluir na direção do contorno de saída ao longo de uma linha caminho de partículas que coincide com uma linha de fluxo, como mostrado na Figura 2.17(a). Num sistema de fluxo transiente, por outro lado, as linhas de fluxo e de caminho de partículas não coincidem. Embora uma rede de fluxo possa ser construída para descrever as condições de fluxo em qualquer instante no tempo em um sistema transiente, as linhas de fluxo mostradas representam apenas as direções de movimento nesse instante no tempo. Com a configuração das linhas de fluxo mudando com o tempo, as linhas de fluxo não podem descrever por si só o percurso completo de uma partícula de água que atravessa o sistema. As delimitações das linhas de percurso transientes têm uma importância óbvia no estudo da contaminação das águas subterrâneas.

Um hidrólogo de águas subterrâneas deve entender das técnicas de análise tanto para fluxo em estado estacionário quanto para fluxo transiente. Nas seções finais deste capítulo as equações de fluxo serão desenvolvidas para cada tipo de fluxo, tanto condições saturadas como insaturadas. A metodologia prática que será apresentada em capítulos adiante é frequentemente baseada em equações teóricas, mas não é normalmente necessário que um profissional hidrogeólogo tenha a matemática na ponta dos dedos. A principal aplicação das técnicas de estado estacionário em hidrologia subterrânea está na análise regional do fluxo de água subterrânea. Uma compreensão de fluxo transiente é necessária para a análise da hidráulica de poços, recarga de água subterrânea e muitas outras aplicações geoquímicas e geotécnicas.

2.9 Compressibilidade e Tensão Efetiva

A análise de fluxo transiente da águas subterrânea requer a introdução do conceito de *compressibilidade*, uma propriedade do material que descreve a variação do volume, ou da deformação, induzido em um material sob uma tensão aplicada. Na abordagem clássica para a resistência de materiais elásticos, o *módulo de elasticidade* é uma propriedade do material mais familiar. É definida como a razão da mudança na tensão $d\sigma$ na alteração resultante na deformação $d\epsilon$. A compressibilidade é simplesmente o inverso do módulo da elasticidade. É definida como deformação/estresse, $d\epsilon/d\sigma$, em vez de estresse/deformação, $d\sigma/d\epsilon$. O termo é utilizado para ambos os materiais elástico e não elástico. Para o fluxo de água através de um meio poroso, é necessário definir dois termos de compressibilidade, um para a água e um para os meios porosos.

Compressibilidade da Água

A tensão é transmitida para um fluido através da pressão de fluido *p*. Um aumento em pressão *dp* leva a uma diminuição no volume V_w de uma dada massa de água. A *compressibilidade da água* β é, portanto, definida como:

$$\beta = \frac{-\frac{dV_w}{V_w}}{dp} \tag{2.44}$$

O sinal negativo é necessário para que β seja um número positivo.

A Equação (2.44) implica em uma relação linear elástica entre a deformação volumétrica dV_w/V_w e a tensão induzida no fluido pela mudança na pressão do fluido dp. Assim, a compressibilidade β é a inclinação da linha que relaciona deformação a tensão para a água, e esta inclinação não muda ao longo do intervalo de pressões de fluido encontrados em hidrologia de água subterrânea (incluindo aqueles inferiores à atmosférica que são encontrados na zona insaturada). Para o intervalo de temperaturas de águas subterrâneas que são normalmente encontrados, a temperatura tem uma influência pequena sobre β , então, para a maioria das situações práticas, β pode ser considerada constante. As dimensões de β são o inverso daqueles para pressão ou tensão. O seu valor pode ser considerado como 4,4 x 10⁻¹⁰ m²/N (or Pa⁻¹).

Para uma dada massa de água é possível reescrever a Eq. (2.44) sob a forma:

$$\beta = \frac{d\rho/\rho}{dp} \tag{2.45}$$

onde ρ é a densidade do fluido. A integração da Eq. (2.45) produz a *equação de estado* para a água:

$$\rho = \rho_0 exp \left[\beta(p - p_0)\right] \tag{2.46}$$

onde ρ_0 é a densidade do fluido no datum de p_0 . Para p_0 atmosférico, a Eq. (2.46) pode ser escrita em termos de pressões de calibre, como:

$$\rho = \rho_0 e^{\beta p} \tag{2.47}$$

Um fluido incompressível é aquele para o qual $\beta = 0$ e $\rho = \rho_0 = \text{constante.}$

Tensão Efetiva

Considere agora a compressibilidade do meio poroso. Assuma que uma tensão é aplicada a uma unidade de massa de areia saturada. Existem três mecanismos pelos quais uma redução no volume pode ser obtida: (1) pela compressão da água nos poros, (2) pela compressão dos grãos individuais de areia, e (3) por um rearranjo dos grãos de areia em uma configuração mais compacta. O primeiro destes mecanismos é controlado

pela compressibilidade do fluido β . Assuma que o segundo mecanismo é desprezível, ou seja, que os grãos individuais do solo são incompressíveis. A tarefa é definir um termo de compressibilidade que irá refletir o terceiro mecanismo.

Para fazer isso, deve-se invocar o princípio da tensão efetiva. Este conceito foi primeiramente proposto por Terzaghi (1925) e foi analisado em detalhe por Skempton (1961). A maioria dos textos de mecânica de solos, como os de Terzaghi e Peck (1967) e Scott (1963), fornece uma discussão mais completa.

Para os propósitos deste capítulo, considere o equilíbrio de tensão em um plano arbitrário através de uma formação geológica saturada em profundidade (Figura 2.18). σ_T representa a tensão total atuando para baixo sobre o plano. Isso acontece devido ao peso da rocha e da água sobrejacentes. Esta tensão é suportada, em parte, pelo arcabouço granular do meio poroso e, em parte, pela pressão de fluido *p* da água nos poros. A porção da tensão total que não é suportada pelo fluido é chamada de *tensão efetiva* σ_e . É esta tensão que está realmente aplicada aos grãos do meio poroso. O rearranjo dos grãos do solo e a compressão resultante do arcabouço granular é causado por alterações na tensão efetiva, não por alterações na tensão total. Os dois estão relacionados pela simples equação:

$$\sigma_T = \sigma_e + p \tag{2.48}$$

em termos de alterações,

$$d\sigma_T = d\sigma_e + d\rho \tag{2.49}$$

Muitos dos problemas de fluxos transitórios em subsuperfície que devem ser analisados não envolvem mudanças na tensão total. O peso das rochas e da água que recobre cada ponto no sistema muitas vezes permanece essencialmente constante ao longo do tempo. Em tais casos, $d \sigma_T = 0$ e:

$$d\sigma_e = -dp \tag{2.50}$$



Figura 2.18 Tensão total, tensão efetiva e pressão de fluido em um plano arbitrário através de um meio poroso saturado.

Nestas circunstâncias, se a pressão de fluido aumenta, a tensão efetiva diminui na mesma quantidade; e se a pressão de fluido diminui, a tensão efetiva aumenta na mesma quantidade. Para casos em que a tensão total não se altera com o tempo, a tensão efetiva em qualquer ponto no sistema e as deformações volumétricas resultantes serão controlados pelas pressões de fluido nesse ponto. Desde que $p = pg \psi$ e $\psi = h - z$ (z sendo constante no ponto em questão), mudanças na tensão efetiva em um ponto estão na verdade governadas por mudanças na carga hidráulica nesse ponto:

$$d\sigma_e = -\rho g d\psi = -\rho g dh \tag{2.51}$$

Compressibilidade de um Meio Poroso

A compressibilidade de um meio poroso é definida como:

$$\alpha = \frac{-dV_T/V_T}{d\sigma_e}$$
(2.52)

onde V_T é o volume total de uma massa de solo e $d \sigma_e$ a mudança na tensão efetiva.

Recorde-se que $V_T = V_S + V_v$, onde V_S é o volume dos sólidos e V_v representa o volume de vazios saturados em água. Um aumento na tensão efetiva $d\sigma_e$ produz uma redução dV_T no volume total da massa de solo. Em materiais granulares, esta redução ocorre quase que inteiramente como resultado do rearranjos dos grãos. É verdade que os grãos individuais podem ser compressíveis, mas o efeito é geralmente considerado desprezível. Em geral $dV_T = dV_S + dV_v$; mas para os propósitos aqui, é assumido que $dV_S = 0$ e $dV_T = dV_v$.

Considere uma amostra de solo saturado que foi colocada numa célula de carga de laboratório, como mostrado na Figura 2.19(a). Uma tensão total $\sigma_T = L/A$ pode ser aplicada na amostra a partir dos pistões. A amostra é lateralmente confinada pelas paredes da cédula, e a água aprisionada escapa através de aberturas nos pistões para um reservatório externo a uma pressão de fluido constante conhecida. A redução volumétrica do tamanho da amostra de solo é medida em vários valores de *L*, enquanto *L* é aumentado de forma gradual. A cada passo, o aumento da pressão total é inicialmente suportada pela água sob pressões de fluido crescente, mas a drenagem de água a partir da amostra para o reservatório externo lentamente transfere a tensão da água para o arcabouço granular. Este processo transiente é conhecido como *consolidação*, e o tempo necessário para esse processo atingir o equilíbrio hidráulico em cada *L* pode ser considerável. Uma vez atingido, no entanto, é sabido que *dp* = 0 dentro da amostra e, pela Eq. (2.49), $d\sigma_e = d\sigma_T = dL/A$. Se a amostra de solo tem uma relação de vazios original e_0 (onde $e = V_v/V_s$) e uma altura original *b* [Figura 2.19(a)] e, assumindo que $dV_T = dV_v$, a Eq. (2.52) pode ser escrita como:

$$\alpha = \frac{-db/b}{d\sigma_e} = \frac{-de/(1+e_0)}{d\sigma_e}$$
(2.53)

A compressibilidade *a* é geralmente determinada a partir do declive de uma curva de tensão-deformação na forma de *e* versus σ_e . A curva *AB* na Figura 2.19(b) é para o carregamento (aumentando σ_e), *BC* é para o descarregamento (diminuindo σ_e). Em geral, a relação de tensão-deformação não é linear nem elástica. Na verdade, para cargas e descargas repetidas, muitos solos de granulometria fina mostram propriedades histeréticas [Figura 2.19(c)]. A compressibilidade do solo *a*, diferentemente da compressibilidade do fluido β , não é uma constante; é uma função da tensão aplicada e é dependente da história de carregamento anterior.

A Figura 2.19(d) fornece uma comparação esquemática das curvas e – σ_e para argila e areia. A menor inclinação para a curva de areia implica um menor *a*, e a sua linearidade implica em um valor *a* que permanece constante ao longo de uma vasto intervalo de σ_e . Em sistemas de água subterrânea, as flutuações dependentes do tempo em σ_e são muitas vezes bem pequenas, de modo que mesmo para as argilas um *a* constante pode ter algum significado. A Tabela 2.5 mostra valores de compressibilidade que indicam intervalos medidos para vários tipos de materiais geológicos. Fontes originais de dados de compressibilidade incluem Domenico e Miffin (1965) e Johnson et al. (1968). As dimensões de *a*, como β , são o inverso daquelas para tensão. Os valores são expressos em unidades SI em m²/N ou Pa⁻¹. Note que a compressibilidade de água é da mesma ordem de grandeza da compressibilidade dos materiais geológicos menos compressíveis.

Como observado na Figura 2.19(b) e (c), a compressibilidade de alguns solos em expansão (expansividade?) é muito menor que em compressão. Para as argilas, a razão entre os dois α 's é geralmente na ordem de 10 : 1; para as areias uniformes, se aproxima de 1 : 1. Para solos que têm valores de compressibilidade que são significativamente menores em expansão que em compressão, as deformações volumétricas que ocorrem em resposta ao aumento da tensão efetiva [talvez devido à diminuição de cargas hidráulicas, tal como sugerido pela Eq. (2.51)] são em grande parte irreversíveis. Eles não ficam recuperados quando as tensões eficazes subsequentemente diminuem. Em um sistema aquífero-aquitarde argilo-arenoso, as grandes compactações que podem ocorrer nos aquitardes argilosos (devido aos grandes valores de α) são em majoritariamente irrecuperáveis; enquanto que as pequenas deformações que ocorrem nos aquíferos arenosos (devido ao pequeno valores de α) são majoritariamente elásticas.



Figura 2.19 (a) Célula de carregamento de laboratório para a determinação da compressibilidade de solo; (b), (c) e (d) curvas esquemáticas da taxa de vazios versus tensão efetiva.

Compressibilidade a (m ² /N ou Pa ⁻¹)		
Argila	10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁸	
Areia	10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁹	
Cascalho	10 ⁻⁸ - 10 ⁻¹⁰	
Rochas fraturadas	10 ⁻⁸ - 10 ⁻¹⁰	
Rocha sã	10 ⁻⁹ – 10 ⁻¹¹	
Água (β)	4,4 - 10 ⁻¹⁰	
* Ver Tabela A1.3, Apêndice I, para fatores de conversão.		

Tabela 2.5 Intervalo dos valores de compressibilidades*.

Compressibilidade do Aquífero

O conceito inerente de compressibilidade na Eq. (2.53) e nas Figuras 2.18 e 2.19 é unidimensional. Em campo, em profundidade, um conceito unidimensional tem sentido se assume-se que solos e rochas são tensionados apenas na direção vertical. A tensão vertical total σ_{τ} , em qualquer ponto, é devida ao peso da água e da rocha sobrejacente; os materiais vizinhos fornecem o confinamento horizontal. A tensão eficaz vertical $\sigma_e é$ igual $\sigma_e - p$. Sob estas condições, a *compressibilidade do aquífero a* é definida pela primeira igualdade da Eq. (2.53), onde *b* é agora a espessura do aquífero, em vez de uma altura da amostra. O parâmetro *a* é uma compressão vertical. Se for para ser determinada com um aparato de laboratório como o da Figura 2.19(a), as amostras de solo devem ser orientadas verticalmente e a aplicação de carga deve ser em ângulo reto para qualquer camada horizontal. Dentro de um aquífero, *a* pode variar com a posição horizontal; isto é, *a* pode ser heterogêneo sendo $\alpha = \alpha (x, y)$.

Em análise mais geral, deve-se reconhecer que o campo de tensão existente em profundidade não é unidimensional, mas tridimensional. Nesse caso, а compressibilidade do aquífero deve ser considerada como um parâmetro anisotrópico. A compressibilidade vertical α é, então, invocada por mudanças na componente vertical da tensão efetiva e as compressibilidades horizontais são invocadas por mudanças nas componentes horizontais da tensão efetiva. A aplicação dos conceitos de análise de tensão tridimensional na consideração do fluxo de fluido através de meios porosos é um tópico avançado que não cabe ser discutido aqui. Felizmente, para muitos casos práticos as mudanças no campo de tensões horizontais são muito pequenas e, na maioria das análises, pode se presumir que eles são insignificantes. É suficiente ao nosso propósito pensar em compressibilidade do aquífero *a* como um único parâmetro isotrópico, mas deve-se ter em mente que é na verdade a compressibilidade na direção vertical e que esta é a única direção na qual grandes alterações na tensão eficaz são previstas.

Para ilustrar a natureza das deformações que podem ocorrer em aquíferos compressíveis, considere o aquífero de espessura *b* mostrado na Figura 2.20. Se o peso do material sobrejacente permanece constante e a carga hidráulica na camada aquífera é diminuída por uma quantidade -dh, o aumento na tensão efetiva $d \sigma_e$ é dada pela Eq. (2.51) como $\rho g dh$, e a compactação do aquífero, a partir da Equação (2.53) é:

$$db = -\alpha b \, d\sigma_e = -\alpha b \, \rho g \, dh \tag{2.54}$$

O sinal de menos indica que o decréscimo na carga produz redução na espessura b.



Figura 2.20 Compactação do aquífero causada pelo bombeamento de água subterrânea.

Uma maneira que a carga hidráulica pode ser reduzida em um aquífero é pelo bombeamento de um poço. Bombeamento induz gradientes hidráulicos horizontais na direção do poço no aquífero e, como resultado, a carga hidráulica diminui em cada ponto perto do poço. Em resposta, as tensões efetivas aumentam nestes pontos e a compactação do aquífero acontece. Por outro lado, a injeção de água em um aquífero aumenta as cargas hidráulicas, diminui as tensões efetivas e causa a expansão do aquífero. Se a compactação de um sistema aquífero-aquitarde devido ao bombeamento de águas subterrâneas é propagada para a superfície do solo, o resultado é a *subsidência do terreno*. Na Seção 8.12, este fenômeno é tratado com muito mais em detalhe.

Tensão Efetiva em uma Zona Insaturada

A primeira igualdade na Eq. (2.51) indica que a relação entre a tensão efetiva σ_e e a carga de pressão ψ deve ser linear. Esta relação, e o conceito da Figura 2.18 na qual é baseada, mantém-se para a zona saturada, mas há evidências abundantes que sugerem que ela não se mantém para a zona insaturada (Nara-simhan, 1975). Para o fluxo insaturado, Bispo e Blight (1963) sugerem que a Eq. (2.51) deve ser modificada para:

$$d\sigma_e = -\rho g \chi \, d\psi \tag{2.55}$$

onde o parâmetro χ depende do grau de saturação, da estrutura e do histórico secagem/molhagem do solo. A curva *ABC* na Figura 2.21 mostra tal relação esquematicamente. Para $\psi > 0$, $\chi = 1$; para $\psi < 0$, $\chi \leq 1$; e para $\psi << 0$, $\chi = 0$.



Figura 2.21 Relação entre tensão efetiva e carga de pressão nas zonas saturadas e insaturadas (Narasimhan, 1975).

A abordagem χ é empírica e sua utilização reflete o fato de que a capacidade de pressões de fluido inferiores à atmosférica para suportar uma parte da tensão total em um campo de fluxo insaturado não está ainda totalmente compreendida. Como uma primeira aproximação, é razoável supor que elas não tenham tal capacidade, como sugerido pela curva *ABD* na Figura 2.21. Partindo deste pressuposto, para $\psi < 0$, $\chi = 1$, e $d \sigma_e = d \sigma_T$, e mudanças na carga de pressão (ou teor de umidade) na zona insaturada não levam a mudanças na tensão eficaz.

A definição da compressibilidade de um meio poroso na zona insaturada ainda é dada pela Eq. (2.52), assim como o é na zona saturada, mas a influência da pressão do fluido sobre a tensão efetiva é agora considerada como limitada ou inexistente.

2.10 Transmissividade e Armazenamento

Existem seis propriedades físicas básicas de meios porosos e de fluido que devem ser conhecidas a fim de descrever os aspectos hidráulicos de fluxo saturado de água subterrânea. Todas essas seis propriedades foram introduzidas. Elas são, para a água, a *densidade* ρ , a *viscosidade* μ e a *compressibilidade* β ; e para o meio, a *porosidade* n (ou relação de vazio e), *permeabilidade* k e *compressibilidade* α . Todos os outros parâmetros que são usados para descrever as propriedades hidrogeológicas das formações geológicas podem ser derivados desses seis. Por exemplo, já foi visto que, a partir da Eq. (2.28), a condutividade hidráulica saturada K é uma combinação de k, $\rho e \mu$. Nesta seção, serão considerados os conceitos de armazenamento específico S_s , armazenamento S e transmissividade T.

Armazenamento Específico

O armazenamento específico S_s de um aquífero saturado é definido como o volume de água que uma unidade de volume do aquífero libera do armazenamento sob uma diminuição unitária na carga hidráulica. Da Seção 2.9 sabe-se que uma diminuição na carga hidráulica h infere em uma diminuição na pressão de fluido p e um aumento na tensão efetiva σ_e . A água que é liberada do armazenamento sob condições de diminuição h é produzida por dois mecanismos: (1) as compactações do aquífero causadaas pelo aumento de σ_e , e (2) a expansão da água causada pela diminuição de p. O primeiro destes mecanismos é controlado pela compressibilidade do aquífero a e o segundo pela compressibilidade do fluido β .

Considere a água produzida pela compactação do aquífero. O volume de água liberada da unidade de volume do aquífero durante a compactação será igual à redução em volume da unidade de volume de aquífero. A redução volumétrica dV_T será negativa, mas a quantidade de água produzida dV_w vai ser positiva, de modo que, a partir da Eq. (2.52):

$$dV_w = -dV_T = \alpha V_T d\sigma_e \tag{2.56}$$

Para um volume unitário, $V_T = 1$, e a partir da Eq. (2.51), d $\sigma_e = -\rho g dh$. Para um decrescimo unitário da carga hidráulica, dh = -1, tem-se:

$$dV_w = \alpha \rho g \tag{2.57}$$

Agora, considere o volume de água produzido pela expansão da água. A partir da Eq. (2.44):

$$dV_w = -\beta V_w dp \tag{2.58}$$

O volume de água V_w no volume unitário total V_T é nV_T , onde n é a porosidade. Com V_T = l e $dp = \rho g d \psi = pg d(h - z) = \rho g dh$, a Eq. (2.58) torna-se, para dh = – 1:

$$dV_w = \beta n \rho g \tag{2.59}$$

O armazenamento específico S_s é a soma dos dois termos dados pelas Eqs. (2.57) e (2.59):

$$S_s = \rho g(\alpha + n\beta) \tag{2.60}$$

Uma análise dimensional desta equação mostra que S_s tem as dimensões peculiares de $[L]^{-1}$. Isso também decorre da definição de S_s como um volume por volume por unidade de declínio na carga.

Transmissividade e Armazenamento de um Aquífero Confinado

Para um aquífero confinado de espessura *b*, a transmissividade (ou transmissibilidade) *T* é definida:

$$T = Kb \tag{2.61}$$

e o armazenamento (ou coeficiente de armazenamento) *S* é definido como:

$$S = S_s b \tag{2.62}$$

Se substituir a Eq. (2.60) na Eq. (2.62), a definição expandida de S pode ser:

$$S = \rho g b(\alpha + n\beta) \tag{2.63}$$

O armazenamento de um aquífero confinado saturado de espessura *b* pode ser definido como o volume de água que um aquífero libera do armazenamento por unidade de área de superfície do aquífero por unidade de declínio na componente de carga hidráulica normal a essa superfície. A carga hidráulica para um aquífero confinado geralmente é exibida sob a forma de uma superfície potenciométrica, e a Figura 2.22(a) ilustra o conceito de armazenamento sob essa visão.

Como a condutividade hidráulica *K* tem dimensões [L/T], fica evidente a partir da Eq. (2.61) que a transmissividade *T* tem dimensões $[L^2/T]$. A unidade métrica SI é m²/s. *T* e *S* são termos amplamente utilizados na indústria de água subterrânea na América do Norte e, muitas vezes, são expressas em unidades imperiais. Se *K* é expressa em gal/dia/pé², então *T* tem unidades de gal/dia/pé. O intervalo de valores de *T* pode ser calculado multiplicando os valores de *K* pertinentes da Tabela 2.2 pelo intervalo das espessuras razoáveis de aquíferos, sejam 5–100 m. Transmissividades superiores a 0,015 m²/s (ou 0,16 pé²/s ou 100.000 gal/dia/pé) representam bons aquíferos para a poços de explotação de água. Armazenamentos são adimensionais. Em aquíferos confinados, seus valores variam de 0,005 a 0,00005. Tomando-se como base a definição de *S*, tendo em mente seu intervalo de valores, torna-se claro que são necessárias grandes mudanças de carga sobre extensas áreas para produzir volumes substanciais de água a partir de aquíferos confinados.

Transmissividades e armazenamentos podem ser especificados para aquitardes, assim como para aquíferos. No entanto, na maioria das aplicações, a condutividade hidráulica vertical de um aquitarde tem mais importância do que a sua transmissividade. Poderia também notar-se que em aquitardes argilosos, $a >> \beta$, e o termo $n\beta$, na definição de armazenamento [Eq. (2.63)] e na de armazenamento específico [Eq. (2.60)] torna-se desprezível.



Figura 2.22 Representação esquemática do armazenamento em aquíferos (a) confinado e (b) livre (Ferris et al., 1962).

É possível definir um único parâmetro de formação que acople as propriedades de transmissão T ou K, e as propriedades de armazenamento S ou S_s . A *difusividade hidráulica* D é definida como:

$$D = \frac{T}{S} = \frac{K}{S_s} \tag{2.64}$$

O termo não é usado amplamente na prática.

Os conceitos de *transmissividade T* e *armazenamento S* foram desenvolvidos principalmente para a análise da hidráulica de poços em aquíferos confinados. Para fluxo bidimensional e horizontal na direção de um poço em um aquífero confinado de espessura *b*, os termos são bem definidos; mas eles perdem o seu significado em muitas outras aplicações subterrâneas. Se um problema de águas subterrâneas tem conotações tridimensionais, é melhor reverter para o uso da *condutividade hidráulica K* e *armazenamento específico S_s*; ou talvez até melhor, aos parâmetros fundamentais *permeabilidade k*, *porosidade n* e *compressibilidade a*.

Transmissividade e Rendimento Específico em Aquíferos Livres

Em um aquífero livre, a transmissividade não é tão bem definida como em um aquífero confinado, mas pode ser utilizada. Ela é definida pela mesma equação [Eq. (2.61)], só

que aqui *b* é a espessura saturada do aquífero ou a altura do nível freático acima do topo do aquitarde subjacente a esse aquífero.

O termo armazenamento para aquíferos livres é conhecido como *rendimento específico* S_y . É definido como o volume de água que um aquífero livre libera do armazenamento por unidade de área de superfície do aquífero por unidade de declínio no nível freático. Às vezes, é chamado de *armazenamento livre*. A Figura 2.22(b) ilustra esquematicamente o conceito.

A ideia de rendimento específico é melhor visualizada em referência à interação saturado-insaturado que ela representa. A Figura 2.23 apresenta a posição do nível freático e o perfil vertical do teor de umidade versus profundidade na zona insaturada em dois tempos, t_1 e t_2 . A área sombreada representa o volume de água do armazenamento liberada em uma coluna com seção de área unitária. Se o rebaixamento do nível freático representa um decréscimo unitário, a área sombreada representa o rendimento específico



Figura 2.23 Conceito de rendimento específico visto em termos de perfil de umidade insaturada acima do nível freático.

Os rendimentos específicos dos aquíferos livres são muito mais elevados do que os armazenamentos nos aquíferos confinados. O intervalo normal para S_y é 0,01 – 0,30. Estes valores relativamente mais elevados refletem o fato de que liberações de água pelo armazenamento em aquíferos livres representam uma drenagem real dos poros do solo, enquanto liberações do armazenamento em aquíferos confinados representam apenas os efeitos secundários da expansão de água e compactação do aquífero causados por alterações na pressão do fluido. As propriedades de armazenamento favoráveis dos aquíferos livres os tornam mais eficientes para explotação por poços. Quando

comparados com aquíferos confinados, o mesmo rendimento pode ser obtido com pequenas mudanças de cargas sobre áreas menos extensas.

Armazenamento na Zona Insaturada

Em um solo insaturado, alterações no teor de umidade θ , tais como os mostrados na Figura 2.23, são acompanhadas por alterações na carga de pressão ψ , por meio da relação $\theta(\psi)$ indicada na curva característica da Figura 2.13(a). A inclinação desta curva característica representa a propriedade de armazenamento insaturado de um solo. Essa inclinação é chamada de *capacidade de umidade específica C*, e é definida como:

$$C = \frac{d\theta}{d\psi} \tag{2.65a}$$

Um aumento $d\psi$ na carga de pressão (de -200 cm para -100 cm, na Figura 2.13) deve ser acompanhado por um aumento $d\theta$ na umidade armazenada no solo insaturado. Posto que $\theta(\psi)$ é não-linear e histerético, então *C* também será. Não é uma constante, é uma função da carga de pressão ψ : *C* = *C*(ψ). Na zona saturada, na verdade, para todos os $\psi > \psi_a$ o teor de umidade θ é igual à porosidade *n*, uma constante, de modo que *C* = 0. Uma formulação paralela com a Eq. (2.42) para *C* é

$$C = C(\psi) \qquad \psi < \psi_a \tag{2.65b}$$
$$C = 0 \qquad \psi \ge \psi_a$$

As propriedades de transmissão e armazenamento de um solo insaturado são completamente especificadas pela curva característica $K(\psi)$ e uma das duas curvas $\theta(\psi)$ ou $C(\psi)$.

De maneira análoga à Eq. (2.64), a difusividade da água do solo pode ser definida como:

$$D(\psi) = \frac{K(\psi)}{C(\psi)}$$
(2.66)

2.11 Equações de Fluxo de Água Subterrânea

Em quase todos os campos da ciência e da engenharia as técnicas analíticas são baseadas em uma compreensão dos processos físicos e, na maioria dos casos, é possível descrever esses processos matematicamente. O fluxo de água subterrânea não é exceção. A lei básica do fluxo é a Lei de Darcy, e quando ela é colocada junto com uma equação de continuidade que descreve a conservação de massa de fluido durante o fluxo através de um meio poroso, uma equação diferencial parcial do fluxo é o resultado. Nesta seção serão apresentados breves desenvolvimentos das equações de fluxo para o (1) fluxo em estado estacionário, (2) fluxo transiente saturado, e (3) fluxo transiente insaturado. Todas as três equações de fluxo são bem conhecidas para os matemáticos e as técnicas matemáticas para sua manipulação são amplamente disponíveis e comumente utilizadas na ciência e na engenharia. Geralmente, a equação de fluxo aparece como um componente de um problema de valor de contorno, então, na última parte desta seção, este conceito será explorado.

Por que muitas das técnicas analíticas convencionais em hidrologia de água subterrânea são baseadas em problemas de valor de contorno que envolvem equações diferenciais parciais, é útil ter uma compreensão básica dessas equações quando se pretende aprender as várias técnicas. Felizmente, não é um requisito absoluto. Na maioria dos casos, as técnicas podem ser explicadas e compreendidas sem se retornar para a matemática fundamental a cada passo. O hidrogeólogo pesquisador deve trabalhar com as equações de fluxo diariamente; o hidrogeólogo profissional pode evitar a matemática avançada se assim o desejar.

Fluxo Saturado de Estado Estacionário

Considere um volume unitário de um meio poroso como o mostrado na Figura 2.24. Esse elemento é geralmente chamado de *volume elementar de controle*. A lei de conservação de massa para o fluxo em estado estacionário através de um meio poroso saturado exige que a taxa de fluxo de massa de fluido para o interior de qualquer volume elementar de controle seja igual à taxa de fluxo de massa de fluido para fora de qualquer volume de controle elementar. A *equação de continuidade* que traduz esta lei em forma matemática pode ser escrita, com referência à Figura 2.24, como:

$$-\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} - \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} - \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = 0$$
(2.67)

Uma rápida análise dimensional nos termos ρv vai mostrar que eles têm as dimensões de uma taxa de fluxo de massa através de uma área unitária da seção transversal do volume elementar de controle. Se o fluido é incompressível, $\rho(x, y, z) =$ constante e os ρ 's podem ser retirados da Eq. (2.67). Mesmo que o fluido seja compressível e $\rho(x, y, z) \neq$ constante, é possível ver que os termos da fórmula $\rho \partial v_x / \partial x$ são muito maiores do que os termos da fórmula $v_x \partial \rho / \partial x$, onde ambos ocorrem quando a regra de cadeia é utilizada para expandir a Eq. (2.67). Em ambos os casos, a Eq. (2.67) é simplificada para:

$$-\frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{\partial v_y}{\partial y} - \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0$$
(2.68)



Figura 2.24 Volume elementar de controle para fluxo através de meios porosos.

A substituição da Lei de Darcy por v_x , v_y e v_z , na Eq. (2.68) produz a equação de fluxo para estado estacionário através de um meio poroso saturado anisotrópico:

$$\frac{\partial}{\partial x}(K_x\frac{\partial h}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(K_y\frac{\partial h}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(K_z\frac{\partial h}{\partial z}) = 0$$
(2.69)

Para um meio isotrópico, $K_x = K_y = K_z$, e se o meio também for homogêneo, então, K(x, y, z) = constante. A equação (2.69), então, se reduz para a equação de fluxo para o estado estacionário em um meio homogêneo e isotrópico:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = 0$$
(2.70)

A equação (2.70) é uma das equações diferenciais parciais mais básicas conhecidas pelos matemáticos. Ela é chamada *Equação de Laplace*. A solução da equação é uma função h(x, y, z) que descreve o valor da carga hidráulica em qualquer ponto de um fluxo tridimensional. Uma solução para a Eq. (2.70) permite produzir um mapa de contorno equipotencial de *h*, e com a adição de linhas de fluxo, uma rede de fluxo.

Para o estado estacionário, o fluxo saturado em um campo de fluxo bidimensional, no plano *xz*, por exemplo, o termo central da Eq. (2.70) deixaria de existir e a solução seria uma função h(x, z).

Fluxo Transiente Saturado

A lei da conservação de massa para fluxo transiente em um meio poroso saturado exige que a taxa do fluxo mássico de fluido *total* em qualquer volume elementar de controle seja igual à taxa de variação temporal do armazenamento da massa de fluido dentro do volume elementar. Com referência à Figura 2.24, a equação de continuidade toma a forma de:

$$-\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} - \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} - \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = \frac{\partial(\rho n)}{\partial t}$$
(2.71)

ou, expandindo o lado direito da equação:

$$-\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} - \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} - \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = n \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial n}{\partial t}$$
(2.72)

O primeiro termo do lado direito da Eq. (2.72) é a taxa de massa de água produzida por uma expansão da água sob uma mudança de sua densidade ρ . O segundo termo é a taxa de massa de água produzida pela compactação do meio poroso, tal como refletida pela alteração da sua porosidade *n*. O primeiro termo é controlado pela compressibilidade do fluido β e o segundo termo pela compressibilidade do aquífero α . Já foi feita a análise (na Seção 2.10) necessária para simplificar os dois termos do lado direito da Eq. (2.72). Sabe-se que a mudança no ρ e a alteração no *n* são produzidas por uma alteração na carga hidráulica *h* e que o *volume* de água produzido pelos dois mecanismos para um decréscimo unitário de carga é S_{sr} onde S_s é o armazenamento específico dado por $S_s = \rho g(a + n\beta)$. A taxa de massa de água produzida (taxa temporal de variação de armazenamento de massa de fluido) é ρS_s $\partial h/\partial t$, e a Eq. (2.72) torna-se:

$$-\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} - \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} - \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = \rho S_s \frac{\partial h}{\partial t}$$
(2.73)

Expandindo os termos no lado esquerdo pela regra da cadeia e reconhecendo que esses termos da fórmula $\rho \partial v_x/\partial x$ são muito maiores do que os termos $v_x \partial \rho/\partial x$ permite eliminar *r* de ambos os lados da Eq. (2.73). Inserindo a Lei de Darcy, obtém-se:

$$\frac{\partial}{\partial x}(K_x\frac{\partial h}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(K_y\frac{\partial h}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(K_z\frac{\partial h}{\partial z}) = S_s\frac{\partial h}{\partial t}$$
(2.74)

Esta é a equação para fluxo transiente através de um meio poroso anisotrópico saturado. Se o meio é homogêneo e isotrópico, a Eq. (2.74) fica reduzida para:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = \frac{S_s}{K} \frac{\partial h}{\partial t}$$
(2.75)

ou expandindo S_s,

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = \frac{\rho g(\alpha + n\beta)}{K} \frac{\partial h}{\partial t}$$
(2.76)

A equação (2.76) é conhecida como a *equação de difusão*. A solução de h(x, y, z, t) descreve o valor da carga hidráulica em qualquer ponto em um campo de fluxo em qualquer momento. A solução requer o conhecimento dos três parâmetros hidrogeológicos básicos *K*, α , *n* e dos parâmetros de fluido $\rho \in \beta$.

No caso especial de um aquífero confinado horizontal de espessura b, $S = S_s b$ e T = Kb, e a forma bidimensional da Eq. (2.75) torna-se:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} = \frac{S}{T} \frac{\partial h}{\partial t}$$
(2.77)

A solução de h(x, y, t) descreve o campo de carga hidráulica em qualquer ponto sobre um plano horizontal através do aquífero horizontal em qualquer tempo. A solução requer conhecimento dos parâmetros de aquíferos *S* e *T*.

A equação para fluxo saturado e transiente [em qualquer uma das formas dadas pelas Eqs. (2.74) até (2.77)] baseia-se na lei de fluxo estabelecida por Darcy (1856), no esclarecimento do potencial hidráulico por Hubbert (1940), no reconhecimento dos conceitos de elasticidade do aquífero por Meinzer (1923) e tensão efetiva por Terzaghi (1925). O desenvolvimento clássico foi apresentado pela primeira vez por Jacob (1940) e pode ser encontrado na sua forma mais completa em Jacob (1950). O desenvolvimento apresentado nesta seção, juntamente com os conceitos de armazenamento nas seções anteriores, é essencialmente o de Jacob.

Nos últimos anos tem havido uma grande reavaliação desse desenvolvimento clássico. Biot (1955) reconheceu que em aquíferos compactantes é necessário lançar a Lei de Darcy em termos de uma velocidade relativa de fluido para grãos, e Cooper (1966) apontou a inconsistência de se assumir um volume elementar de controle fixo em um meio que se deforma. Cooper mostrou que o desenvolvimento clássico de Jacob é correto caso a velocidade seja vista como relativa e o sistema de coordenadas como deformável. Ele também mostrou que a tentativa de De Wiest (1966) para atacar este problema (que também aparece em Davis e De Wiest, 1966) está incorreta. O Apêndice II contém uma apresentação do desenvolvimento de Jacob-Cooper mais rigorosa do que a que foi mostrada aqui.

O desenvolvimento clássico, por meio da sua utilização do conceito da compressibilidade vertical do aquífero, assume que as tensões e deformações em um aquífero compactante ocorrem somente na direção vertical. A abordagem acopla um campo de fluxo tridimensional e um campo de tensão unidimensional. A abordagem mais geral, que acopla um campo de fluxo tridimensional e um campo de tensão tridimensional, foi considerada pela primeira vez por Biot (1941, 1955). Verruijt (1969) fornece um elegante resumo dessa abordagem.

Para quase todos os fins práticos, não é necessário considerar velocidades relativas, coordenadas deformantes, ou campos de tensões tridimensionais. As equações clássicas de fluxo apresentadas nesta seção são suficientes.

Fluxo Transiente Insaturado

Defina-se o grau de saturação $\theta' \operatorname{como} \theta' = \theta/n$, onde θ é o conteúdo de umidade e n é a porosidade. Para fluxo em um volume elementar de controle que só pode ser parcialmente saturado, a equação de continuidade deve revelar a taxa de variação temporal do teor de umidade, bem como a de mudança de armazenamento, devidas à expansão da água e à compactação do aquífero. O termo ρn na Eq. (2.71) torna-se $\rho n \theta'$, e a Eq. (2.72) se fica:

$$-\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} - \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} - \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = n\theta' \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho\theta' \frac{\partial n}{\partial t} + n\rho \frac{\partial \theta'}{\partial t}$$
(2.78)

Para fluxo insaturado, os primeiros dois termos do lado direita da Eq. (2.78) são muito menores do que o terceiro. Desprezando-se esses dois termos, cancelamento-se ρ de ambos os lados, inserindo-se a fórmula insaturada da Lei de Darcy [Eq. (2.41)] e reconhecendo-se que *n* d θ' = d θ , então, chega-se a:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[K(\psi) \frac{\partial h}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[K(\psi) \frac{\partial h}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\psi) \frac{\partial h}{\partial z} \right] = \frac{\partial \theta}{\partial t}$$
(2.79)

É comum apresentar a Eq. (2.79) em uma forma em que a variável independente é tanto θ como Ψ . Para o último caso, é necessário multiplicar a numerador e denominador da direita por $\theta \psi$. Então, relembrando a definição da capacidade de umidade específica *C* [Eq. (2.65)], e observando que $h = \psi + z$, obtém-se:

$$\frac{\partial}{\partial x}[K(\psi)\frac{\partial \psi}{\partial x}] + \frac{\partial}{\partial y}[K(\psi)\frac{\partial \psi}{\partial y}] + \frac{\partial}{\partial z}[K(\psi)(\frac{\partial \psi}{\partial z} + 1)] = C(\psi)\frac{\partial \psi}{\partial t}$$
(2.80)

A equação (2.80) é a equação em função de ψ para fluxo transiente através de um meio poroso insaturado. É comumente chamada de *equação de Richards*, em honra ao físico de solo que a desenvolveu pela primeira vez (Richards, 1931). A solução de y(x, y, z, t) descreve a carga de pressão em qualquer ponto em um campo de fluxo a qualquer tempo. Ela pode ser facilmente convertida em uma solução para carga hidráulica h(x, y, z, t) por meio da relação $h = \psi + z$. A solução requer o conhecimento das curvas características $K(\psi)$ e $C(\psi)$, ou $\theta(\psi)$.

A conjugação da equação de fluxo insaturado [Eq. (2.80)] com a equação de fluxo saturado [Eq. (2.74)] foi tentada por Freeze (1971a) e por Narasimhan (1975). Melhorias na teoria sobre sistemas saturado-insaturado devem aguardar uma melhor compreensão do princípio da tensão efetiva na zona insaturada.

Problemas de Valores de Contorno

Um problema de valor de contorno é um *modelo matemático*. A técnica de análise inferida por este último termo é um processo em quatro etapas, envolvendo (1) examinação do problema físico, (2) substituição do problema físico por um equivalente

problema matemático, (3) solução do problema matemático com técnicas aceitas de matemática e (4) a interpretação dos resultados matemáticos em termos do problema físico. Modelos matemáticos baseados na física do fluxo geralmente tomam a forma de problemas de valor de contorno iniciadas pelos desenvolvedores pioneiros da teoria do campo potencial como aplicados na física em problemas como condução de calor em sólidos (Carslaw e Jaeger, 1959).

Para se definir completamente um problema de valor de contorno transiente para fluxo em subsuperfície é preciso saber (1) o tamanho e a forma da região do fluxo, (2) a equação do fluxo dentro dessa região, (3) as condições de contorno nos limites dessa região, (4) as condições iniciais dessa região, (5) a distribuição espacial dos parâmetros hidrogeológicos que controlam o fluxo e (6) um método matemático de solução. Se o problema de valor de contorno for em um sistema de estado estacionário, a exigência (4) é removida.

Considere o problema simples de fluxo de água subterrânea ilustrado na Figura 2.25(a). A região *ABCD* contém um meio poroso homogêneo e isotrópico de condutividade hidráulica K_1 . Os limites *AB* e *CD* são impermeáveis; as cargas hidráulicas sobre *AD* e *BC* são h_0 e h_1 , respectivamente. Assumindo fluxo constante e definindo $h_0 = 100$ m e $h_1 = 0$ m, pode-se concluir por observação que a carga hidráulica no ponto *E* será 50 m. Aparentemente fez-se uso implícito as propriedades (1), (3) e (5) da lista acima; o método de solução (6) foi de inspeção. Não está claro que é necessário saber a equação do fluxo na região. Se se passar para um problema mais difícil, tal como o mostrado na Figura 2.25(b) (uma barragem de terra descansando sobre uma base inclinada), o valor da carga hidráulica no ponto *F* não aparece tão facilmente. Aqui, é necessário recorrer-se a um método matemático de solução, o que exigiria conhecer a equação do fluxo.

Os métodos de solução podem ser classificados aproximadamente em cinco abordagens: (1) solução por inspeção, (2) solução gráfica, (3) solução por modelo análogo, (4) solução por técnicas matemáticas analíticas e (5) solução por técnicas matemáticas numéricas. Foi visto acima um exemplo de solução por inspeção. Os métodos de construção da rede de fluxo apresentadas no Capítulo 5 podem ser vistos como soluções gráficas para os problemas de valor de contorno. Modelos analógicos elétricos são discutidos nos ítens 5.2 e 8.9. As soluções numéricas são a base de técnicas de simulação computacionais modernas, como descrito nos ítens 5.3 e 8.8.

A abordagem mais direta para a solução de problemas de valor de contorno é o de soluções analíticas. Muitas das técnicas padrões para águas subterrâneas apresentadas mais adiante neste livro baseiam-se em soluções de análise e por isso é pertinente examinar um exemplo simples. Considere mais uma vez o problema de valor de contorno da Figura 2.25(a). A solução analítica é:

$$h(x, y) = h_0 - (h_0 - h_1) \frac{x}{x_L}$$
(2.81)



Figura 2.25 Dois problemas de valor de contorno em estado estacionário num plano xy.

Esta é a equação de um conjunto de linhas equipotenciais que atravessam o campo *ABCD* paralelo aos limites *AD* e *BC*. Uma vez que as equipotenciais são paralelas ao eixo *y*, *h* não é função de *y* e *y* não aparece no lado direito da Eq. (2.81). No ponto *E*, $x/x_L = 0,5$ e, se $h_0 = 100$ m e $h_1 = 0$ m como antes, então h_E da Eq. (2.81) é 50 m, como esperado. No Apêndice III, a técnica de *separação de variáveis* é usada para obter a solução analítica da Eq. (2,81) e é mostrado que esta solução satisfaz a equação de fluxo e as condições de contorno.

2.12 Limitações de Abordagem Darciana

A Lei de Darcy fornece uma descrição precisa do fluxo de água subterrânea para quase todos os ambientes hidrogeológicos. Em geral, a Lei de Darcy funciona (1) para fluxo saturado e para insaturado, (2) para fluxo em estado estacionário e transiente, (3) para fluxo em aquíferos e aquitardes, (4) para fluxo em sistemas homogêneos e heterogêneos, (5) para escoamento em meios isotrópicos e anisotrópicos e (6) para rochas e meios granulares. Neste texto, será assumido que a Lei de Darcy é uma base válida para as análises quantitativas.

Apesar desta declaração tranquilizadora, ou talvez por causa dela, é importante examinar as limitações teóricas e práticas da abordagem Darciana. É necessário olhar para os pressupostos que fundamentam a definição de um *continuum*; examinar os conceitos de fluxo microscópico e macroscópico; investigar os limites superior e inferior da Lei de Darcy; e considerar os problemas específicos associados ao fluxo em rochas fraturadas.

Continuum Darciano e Volume Elementar Representativo

Na Seção 2.1, verificou-se que a definição de Lei de Darcy requer a substituição do conjunto real de grãos que constituem um meio poroso por um continuum representativo. Além disso, foi afirmado que esta abordagem continuum é realizada em escala macroscópica, em vez de escala microscópica. Se a Lei de Darcy é uma lei macroscópica, deve haver um limite inferior para o tamanho de um elemento do meio poroso para o qual ela é válida. Hubbert (1940) abordou este problema. Ele definiu o termo macroscópico com a ajuda da Figura 2.26. Este diagrama é um gráfico hipotético da porosidade de um meio poroso, uma vez que este poderia ser medido por amostras de volumes que aumentam V_1, V_2, \ldots , tomadas no ponto *P* dentro de um meio poroso. Bear (1972) define o volume V_3 na Figura 2.26 como volume elementar representativo. Ele observa que é um volume que deve ser maior do que um poro unitário. De fato, deve-se incluir um número suficiente de poros para permitir a média estatística significativa requerida em uma abordagem de continuum. Abaixo deste volume, não existe valor unitário que possa representar a porosidade em P. Ao longo deste texto, os valores de porosidade, de condutividade hidráulica e de compressibilidade referem-se a medidas que poderiam ser realizadas em uma amostra maior do que o volume elementar representativo. Em um sentido mais prático, referem-se a valores que podem ser medidos em tamanhos habituais de amostras de solo. Onde a escala de análise envolve volumes tais como V_5 na Figura 2.26, que podem abranger mais do que um estrato em meios heterogêneos, a escala é por vezes chamada de megascópica.

O desenvolvimento de cada uma das equações de fluxo na Seção 2.11 incluiu a invocação da Lei de Darcy. Deve-se reconhecer que os métodos de análise que se baseiam em problemas de valor de contorno que envolvem estas equações se aplicam a uma escala macroscópica, em nível de continuum Darciano. Existem alguns fenômenos em água subterrânea, como o movimento de um traçador através de um meio poroso, que não podem ser analisados nesta escala. Por conseguinte, é necessário analisar a interrelação que existe entre a velocidade de Darcy (ou vazão específica), definida para o continuum macroscópico Darciano, e as velocidades microscópicas que existem na fase líquida do meio poroso.



Figura 2.26 Domínios microscópicos e macroscópicos e volume elementar representativo V₃ (Hubbert, 1956; Bear, 1972).

Vazão Específica, Velocidade Macroscópica e Velocidade Microscópica

Este desenvolvimento será mais rigoroso se se diferenciar inicialmente, como Bear (1972), entre a *porosidade volumétrica n*, a qual foi definida na Secção 2.5, e a *porosidade areal n*_A, que pode ser definida por qualquer seção transversal de um volume unitário como $n_A = A_v/A_T$, onde A_v é a área ocupada pelos vazios e A_T é a área total. Como sugerido na Figura 2.27(a), distintas seções transversais dentro de um dado volume unitário podem exibir porosidades reais diferentes n_{A1}, n_{A2}, \ldots A porosidade volumétrica *n* é uma média das diferentes porosidades areais possíveis n_{Ai} .



Figura 2.27 Conceitos de porosidade areal (a) e (b) velocidade média de fluxo linear.

Para qualquer seção transversal *A*, a *vazão específica v* é definida a partir da Eq. (2.1), como:

Pelo fluxo volumétrico Q ser dividido pela área total de seção transversal (tanto vazios como sólidos), esta velocidade é identificada como sendo pertinente à abordagem de continuum macroscópica. Na realidade, o fluxo passa apenas pela porção da área da seção transversal ocupada por vazios. Para a seção transversal A_1 , pode-se definir uma velocidade de $\bar{v}_1 = Q/n_{A1}A$ que representa o fluxo volumétrico dividido pela área de seção transversal real através da qual ocorre o fluxo. Para as várias seções A_1, A_2, \ldots pode-se definir $\bar{v}_1, \bar{v}_2, \ldots$ Se se denotar sua média por \bar{v} , então:

$$\overline{v} = \frac{Q}{nA} = \frac{v}{n} = -\frac{-K}{n} \frac{\partial h}{\partial l}$$
(2.82)

A velocidade \bar{v} é conhecida sob uma variedade de nomes. Aqui será referida como *velocidade linear média*. Como *Q*, *n* e *A* são termos macroscópicos mensuráveis, então \bar{v} também o é. Deve ser enfatizado que \bar{v} não representa a velocidade média das partículas de água que viajam através dos espaços porosos. Estas verdadeiras velocidades microscópicas são geralmente maiores que \bar{v} , porque as partículas de água devem viajar por caminhos irregulares que são mais longos do que o caminho linearizado representado por \bar{v} . Isso é mostrado esquematicamente na Figura 2.27(b). As verdadeiras velocidades microscópicas que existem nos canais de poros raramente são de interesse, que é de fato uma sorte, pois elas são em amplamente indeterminadas. Para todas as situações que serão consideradas neste texto, a velocidade *v* de Darcy e a velocidade linear média \bar{v} serão suficientes.

Como uma base para explicação adicional de \bar{v} , considere um experimento onde um traçador é utilizado para determinar o tempo necessário para que uma massa de água subterrânea se mova uma pequena mas significativa distância *AB* ao longo de um percurso de escoamento. \bar{v} é definido como a razão entre a distância e o tempo de percurso, onde a distância é definida como a distância linear de *A* para *B* e o tempo é o tempo necessário para que o traçador viaje de *A* para *B*. À luz deste conceito de \bar{v} , Nelson (1968) sugeriu uma forma ligeiramente diferente da Eq. (2.82):

$$\overline{v} = \frac{Q}{\epsilon n A} = \frac{v}{\epsilon n} \tag{2.83}$$

onde ϵ é uma constante empírica dependente das características do meio poroso. Os dados obtidos em experimentos de laboratório por Ellis et al. (1968) usando areias relativamente uniformes indicam valores de ϵ no intervalo entre 0,98 – 1,18. Valores de ϵ para areias não uniformes e para outros materiais não existem no atual presente. Em estudos de traçadores de água subterrânea e de contaminação de água subterrânea, a premissa quase universal não declarada é de que $\epsilon = 1$. Para meio granular isso provavelmente introduz um pequeno erro. Em meios fraturados, essa premissa pode ter menos validade.

Limites Superiores e Inferiores da Lei de Darcy

Mesmo se se limitar a consideração de vazão específica em escala macroscópica através do continuum Darciano, pode haver limitações sobre a aplicabilidade da Lei de Darcy, que é uma lei linear. Se fosse universalmente válida, um gráfico de vazão específica *v* versus o gradiente hidráulico dh/dl revelaria uma relação linear para todos os gradientes entre 0 e ∞ . Para fluxo através de materiais granulares existem pelo menos duas situações onde a validade dessa relação linear está em questão. A primeira diz respeito ao fluido através de sedimentos de baixa permeabilidade sob um gradiente muito baixo e a segunda diz respeito a grandes fluxos através de sedimentos de permeabilidades muito elevadas. Em outras palavras, pode haver tanto um limite inferior quanto um superior ao intervalo de validade da Lei de Darcy. Foi sugerido que uma forma mais geral da lei de fluxo em meio poroso poderia ser:

$$v = -K \left(\frac{dh}{dl}\right)^m \tag{2.84}$$

Se m = l, como acontece em todas as situações comuns, a lei de fluxo é linear e é chamada de Lei de Darcy; se $m \neq 1$, a lei de fluxo não é linear e não deveria ser chamada de Lei de Darcy.

No caso de materiais de granulometria fina de baixa permeabilidade, com base em evidências de laboratório, foi sugerido que pode haver um limiar para o gradiente hidráulico abaixo do qual o fluxo não acontece. Swartzendruber (1962) e Bolt e Groene-velt (1969) analisaram as evidências e resumem as várias hipóteses que foram apresentadas para se explicar o fenômeno. Por enquanto, ainda não há acordo sobre o mecanismo e as evidências experimentais ainda estão abertas para algumas dúvidas. De qualquer modo, o fenômeno é de pouquíssima importância prática; sob gradientes considerados como possíveis limiares, o fluxo será extremamente reduzido para qualquer situação.

De maior importância prática é o limite superior da faixa de validade da Lei de Darcy. É reconhecido e aceito há vários anos (Rose, 1945; Hubbert, 1956) que em altas taxas de fluxo a Lei de Darcy não é válida. A evidência é revisada em detalhes por Todd (1959) e Bear (1972). O limite superior é geralmente identificado com a ajuda do *número de Reynolds* R_e , um número adimensional que expressa a razão entre as forças inerciais e viscosas durante o fluxo. É amplamente utilizado na mecânica de fluidos para distinguir entre *fluxo laminar* para baixas velocidades e *fluxo turbulento* em altas velocidades. O número de Reynolds para fluxo através de meios porosos é definido como:

$$R_e = \frac{\rho v d}{\mu} \tag{2.85}$$

onde ρ e μ são densidade do fluido e a viscosidade, respectivamente; v é a vazão específica, e d a dimensão de comprimento representativa para o meio poroso,

variavelmente tomada como uma dimensão média de poros, um diâmetro médio de grãos ou alguma função da raiz quadrada da permeabilidade *k*. Bear (1972) resume a evidência experimental com a afirmação de que "a Lei de Darcy é válida enquanto o número de Reynolds, baseado no diâmetro médio de grãos, não exceda algum valor entre 1 e 10" (p. 126). Para este intervalo de número de Reynolds, todo fluxo através de meios granulares é laminar.

As taxas de fluxo que ultrapassem o limite superior da Lei de Darcy são comuns em formações rochosas como calcários e dolomitas cársticos e rochas vulcânicas com cavernas. As taxas de fluxos Darciano quase nunca são excedidas em rochas não cimentadas e materiais granulares. Rochas fraturadas (este termo será usado para se referir a rochas mais permeáveis devido a juntas, fissuras, rachaduras ou quebras por qualquer origem genética) constituem um caso especial que merece uma atenção separada.

Fluxo em Rochas Fraturadas

A análise de fluxo em rochas fraturadas podem ser feita, quer com o método do continuum, que tem sido enfatizado até agora neste texto, ou com uma abordagem de não continuum, baseada na hidráulica de fluxo em fraturas individuais. Tal como acontece com meios porosos granulares, a abordagem de continuum envolve a substituição do meio fraturado por um continuum representativo onde os valores espacialmente definidos de condutividade hidráulica, porosidade e compressibilidade podem ser atribuídos. Esta abordagem é válida enquanto o espaçamento de fraturas é suficientemente denso para que o meio fraturado funcione de uma forma hidraulicamente semelhante aos meios porosos granulares. A conceituação é a mesma, embora o volume elementar representativo seja consideravelmente maior para os meios fraturados do que para os meios granulares. Se os espaçamentos de fratura são irregulares em uma determinada direção, o meio vai apresentar tendências de heterogeneidade. Se os espaçamentos de fratura são diferentes em uma direção do que em outra, o meio vai apresentar anisotropia. Snow (1968, 1969) mostrou que muitos problemas de fluxo em meio fraturado podem ser resolvidos usando técnicas padrão de meios porosos que utilizam a Lei de Darcy e um tensor de condutividade anisotrópica.

Se a densidade de fraturas é extremamente baixa, pode ser necessário analisar-se o fluxo em fissuras individuais. Esta abordagem é utilizada em aplicações geotécnicas onde análises de mecânica de rochas indicam que inclinações ou aberturas na rocha colapsar em razão de pressões de fluidos que se acumulam em fraturas críticas individuais. Os métodos de análise baseiam-se nos princípios habituais de mecânica de fluidos contidos nas equações de Navier-Stokes. Esses métodos não serão discutidos aqui. Wittke (1973) fornece uma revisão introdutória.

Mesmo limitando-se à abordagem do continuum, há mais dois problemas que devem ser atacados na análise do fluxo em rochas fraturadas. O primeiro é a questão do fluxo não Darciano em fraturas de grande abertura. Sharp e Maini (1972) apresentam dados laboratoriais que apoiam uma lei de fluxo não-linear para rocha fraturada. Wittke (1973) sugere que leis de fluxo separadas sejam especificadas para o intervalo laminar-linear (intervalo de Darcy), para um intervalo laminar não-linear e para um intervalo de turbulência. A Figura 2.28 coloca estes conceitos no contexto de uma curva esquemática de vazão específica versus gradiente hidráulico. Em fraturas de rocha largas, as vazões específicas e os números de Reynolds são altos, os gradientes hidráulicos são usualmente menores que 1 e o expoente *m* na Eq. (2.84) é maior que 1. Estas condições conduzem a uma deflexão para baixo na curva na Figura 2.28.

O segundo problema refere-se à interação do campo de tensão tridimensional e do campo de fluxo de fluido tridimensional em rocha. A exigência teórica geral para o acoplamento desses dois campos foi brevemente discutida na Seção 2.11, onde foi feita referência ao clássico trabalho de Biot (1941, 1955) para fluxo em meios porosos. Para rocha fraturada, no entanto, há uma complicação adicional. Devido à porosidade da rocha fraturada ser tão baixa, as expansões e contrações de aberturas das fraturas que ocorrem sob influência de mudanças na tensão afetam os valores de condutividade hidráulica *K*. A interação entre a pressão do fluido $\rho(x, y, z, t)$, ou carga hidráulica $\rho(x, y, z, t)$, e a tensão eficaz $\sigma_e(x, y, z, t)$ é então complicada pelo fato de *K* ter de ser representado por uma função $K(\sigma_e)$. A análise de tais sistemas, bem como a determinação experimental da natureza da função $K(\sigma_e)$ é um assunto continuado de pesquisa nas áreas de mecânica de rochas e hidrologia de água subterrânea.

Muitos pesquisadores envolvidos na aplicação da teoria de águas subterrâneas em mecânica de rochas propuseram fórmulas que relacionam a porosidade de fraturas *n* e a condutividade hidráulica *K* das rochas articuladas à geometria dessas juntas. Snow (1968) observa que, para um arranjo paralelo de juntas planas de abertura *b*, com *N* juntas por unidade de distância em toda a face da rocha, $n_f = Nb$, e:

$$K = \left(\frac{\rho g}{\mu}\right) \left(\frac{Nb^3}{12}\right) \tag{2.86}$$

$$k = \frac{Nb^3}{12} \tag{2.87}$$

onde k é a permeabilidade da rocha. N e b têm dimensões 1/L e L, respectivamente, de modo que k tem unidades L^2 , como deveria. A equação (2.86) baseia-se na hidrodinâmica de fluxo em um conjunto de juntas planas. Mantém-se no intervalo laminar-linear onde a Lei de Darcy é válida. Deve ser aplicada a um bloco de rocha de tamanho suficiente para que este atue como um continuum Darciano. A permeabilidade k, calculada com a Eq. (2.87), pode ser considerada como a permeabilidade de um meio poroso equivalente; aquele que atua hidraulicamente como uma rocha fraturada.



Figura 2.28 Intervalo de validade da Lei de Darcy.

Snow (1968) afirma que um sistema cúbico de fraturas cria um sistema isotrópico com uma porosidade $n_f = 3Nb$ e uma permeabilidade duas vezes a permeabilidade que qualquer um dos seus conjuntos contribuiriam; ou seja, $n_f = Nb^3/6$. Snow (1969) também fornece interrelações preditivas entre a porosidade e o tensor de permeabilidade para geometrias de juntas tridimensionais, onde espaçamentos de fraturas ou aberturas diferem com a direção. Sharp e Maini (1972) fornecem uma discussão mais aprofundada das propriedades hidráulicas de rochas fraturadas anisotrópicas.

2.13 Dispersão Hidrodinâmica

É cada vez mais comum na investigação de sistemas de fluxo de água subterrânea ver o regime de fluxo em termos de sua capacidade de transporte de substâncias dissolvidas conhecidas como solutos. Estes solutos podem ser constituintes naturais, traçadores artificiais ou contaminantes. O processo onde os solutos são transportados pelo movimento do fluxo de águas subterrâneas é conhecido como *advecção*. Devido à advecção, solutos não reativos são levados a uma velocidade média igual à velocidade linear média \bar{v} da água subterrânea. Há uma tendência, no entanto, para o soluto se espalhar para fora do caminho que seria esperado seguir de acordo com a hidráulica advectiva do sistema de fluxo. Este fenômeno de espalhamento é chamado de *dispersão hidrodinâmica*. Isso causa a diluição do soluto. A dispersão ocorre por causa da mistura mecânica durante a advecção do fluido e por causa da difusão molecular devido à energia termo-cinética das partículas do soluto. A difusão, que é um processo de

dispersão de importância apenas em velocidades baixas, é descrita na Seção 3.4. A ênfase desta discussão está na dispersão, que é causada inteiramente pelo movimento do fluido. Isto é conhecido como *dispersão mecânica* (ou *dispersão hidráulica*). A Figura 2.29 mostra um exemplo esquemático dos resultados deste processo de dispersão em um meio granular homogêneo.

A dispersão mecânica é mais facilmente vista como um processo microscópico. Na escala microscópica, a dispersão é causada por três mecanismos (Figura 2.30). A primeira ocorre nos canais de poros individuais, pois as moléculas viajam a velocidades diferentes em diferentes pontos através desses canais devido ao arrasto exercido sobre o fluido pela aspereza das superfícies dos poros. O segundo processo é causado pela diferença de tamanho dos poros ao longo das vias de fluxo seguidas pelas moléculas de água. Devido às diferenças na área da superfície e nas asperezas em relação ao volume de água em canais de poros individuais, diferentes canais de poros têm diferentes velocidades de fluido.

O terceiro processo dispersivo está relacionado à tortuosidade, à ramificação e à interdigitação dos canais dos poros. A difusão do soluto na direção do fluxo é conhecida como *dispersão longitudinal*. O espalhamento em direções perpendiculares ao fluxo é chamado de *dispersão transversal*. A dispersão longitudinal é normalmente muito mais forte que a dispersão lateral.



Figura 2.29 Representação esquemática de processos de diluição causados pela dispersão mecânica em meio poroso granular.

A dispersão é um processo de mistura. Qualitativamente, tem um efeito semelhante à turbulência nos regimes de água superficial. Para meios porosos, os conceitos de velocidade média linear e dispersão longitudinal estão intimamente relacionados. A dispersão longitudinal é o processo onde algumas das moléculas de água e de soluto viajam mais rapidamente que a velocidade linear média e algumas viajam mais lentamente. Assim, o soluto se espalha na direção de fluxo, diminuindo a sua concentração.



Mistura em canais de poros

Figura 2.30 Processos de dispersão em uma escala microscópica.

Quando um experimento de traçador é feito em laboratório, a única dispersão que pode ser medida é aquela observável em escala macroscópica. Assume-se que este resultado macroscópico seja produzido pelos processos microscópicos descritos acima. Alguns pesquisadores acreditam que heterogeneidades na escala macroscópica podem causar dispersão adicional naquelas causadas pelos processos microscópicos. O conceito de dispersão macroscópica ainda não está bem compreendido. Processos dispersivos são aprofundados no Capítulo 9.

Leituras Sugeridas

- BEAR, J. 1972. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. American Elsevier, New York, pp. 15-24, 52-56, 85-90, 122-129, 136-148.
- HUBBERT, M. K. 1940. The theory of groundwater motion. J. Geol., 48, pp. 785-822.
- JACOB, C. E. 1940. On the flow of water in an elastic artesian aquifer. *Trans. Amer. Geophys. Union*, 2, pp. 574-586.
- MAASLAND, M. 1957. Soil anisotropy and and drainage. *Drainage of Agricultural Lands.* Ed. J. N. Luthin. American Society of Agronomy, Madison, Wisc., pp. 216-246.
- SKEMPTON, A. W. 1961. Effective stress in soil, concrete and rocks. *Conference on Pore Pressures and Suction in Soils*. Butterworth, London, pp. 4-16.
- STALLMAN, R. W. 1964. Multiphase fluids in porous media a review of theories pertinent to hydrologic studies. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 411E*.
- VERRUIJT, A. 1969. Elastic storage of aquifers. *Flow Through Porous Media*, ed. R. J. M. De Wiest. Academic Press, New York, pp. 331-376.

Problemas

1. As seguintes anotações de campo foram feitas em um grupo de piezômetros instalados lado a lado em um único local:

Piezômetro	а	b	С
Elevação da superfície (m a. n. m.)	450	450	450
Profundidade do piezômetro (m)	150	100	50
Profundidade da água (m)	27	47	36

Considerando A, B e C como os pontos de medições dos piezômetros a, b e c. Calcule:

- (a) A carga hidráulica em A, B e C (m).
- (b) A carga de pressão em A, B e C (m).
- (c) A carga de elevação em *A*, *B* e *C* (m).
- (d) A pressão de fluido em B (N/m²).
- (e) Sobre os gradientes hidráulicos entre *A* e *B*, e entre *B* e *C*, é possível indicar a situação hidrogeológica que levaria às direções de fluxos indicados por esses dados?
- 2. Desenhe diagramas com duas situações reais de campo onde três piezômetros instalados lado a lado, mas a profundidades diferentes, tenham a mesma elevação do nível de água.
- 3. Três piezômetros estão locados a 1000 m um do outro atingindo a parte inferior de um mesmo aquífero. O piezômetro *A* está localizado a sul do piezômetro *B*, e o piezômetro *C* está a leste da linha *AB*. As altitudes da superfície de *A*, *B* e *C* são 95, 110 e 135 m, respectivamente. A profundidade da água em *A* é 5 m , em *B* é 30 m e em *C* é 35 m. Determine a direção do fluxo da água subterrânea através do triângulo *ABC* e calcule o gradiente hidráulico.
- 4. Mostre que o potencial de fluido Φ é um termo de energia utilizando uma análise dimensional na equação $\Phi = gz + p/\rho$. Faça isso tanto para o sistema de unidades SI, quanto para o sistema imperial de unidades FPS.
- 5. Três formações, cada uma com 25 m de espessura, estão superpostas. Se um campo de fluxo vertical de velocidade constante for configurado através dessas formações com h = 120 m no topo e h = 100 m na base, calcule h nos dois limites internos. A condutividade hidráulica da formação superior é 0,0001 m/s, da formação intermediária é 0,0005 m/s e da formação basal 0,0010 m/s.
- 6. Uma formação geológica tem uma permeabilidade de 0,1 darcy (como determinada pela companhia de petróleo para o fluxo de óleo). Qual é a condutividade hidráulica da formação para o fluxo de água? Apresente sua resposta em m/s e em gal/dia/pé². Qual tipo de rocha provavelmente poderia ser?
- 7. (a) Quatro formações geológicas horizontais, homogêneas e isotrópicas, cada uma com 5 m de espessura, se sobrepõem. Se as condutividades hidráulicas são 10⁻⁴, 10⁻⁶, 10⁻⁴ e 10⁻⁶ m/s, respectivamente, calcule as componentes horizontal e vertical da condutividade hidráulica de cada formação homogênea-mas-anisotrópica equivalente.
 - (b) Repita os cálculos para condutividades hidráulicas 10⁻⁴, 10⁻⁸, 10⁻⁴ e 10⁻⁸ m/s, e para condutividades hidráulicas 10⁻⁴, 10⁻¹⁰, 10⁻⁴ e 10⁻¹⁰ m/s. Coloque os resultados desses três conjuntos de cálculos em uma tabela relacionando ordens de grandeza das heterogeneidades estratificadas a anisotropias equivalentes resultantes.
- 8. (a) A partir das definições volumétricas de porosidade e índice de vazio, desenvolva as relações dadas na Eq. (2.40).
 - (b) A porosidade é mesmo maior que o índice de vazios quando ambos são medidos na mesma amostra de solo?
- 9. A elevação da superfície em um local de medição de umidade do solo é 300 cm. O solo é uma areia, e suas propriedades insaturadas são representadas pelas curvas de secagem da Figura 2.13. Desenhe um conjunto qualitativamente preciso de perfis verticais do teor de umidade, carga de pressão e carga hidráulica versus profundidade (como na Figura 2.12) para uma profundidade de 200 cm, de acordo com as seguintes condições:
 - (a) O teor de umidade é 20% ao longo do perfil.
 - (b) A carga de pressão é 50 cm ao longo do perfil.
 - (c) A carga hidráulica é 150 cm ao longo do perfil (caso estático).
- Para os casos (a) e (b), calcule os gradientes hidráulicos e a taxa de fluxo através do perfil. Para o caso (c), determine a profundidade do nível freático.
- 10. Dada uma superfície potenciométrica com uma declividade regional de 7 m/km, calcule a taxa natural de descarga da água subterrânea através de um aquífero confinado com transmissividade $T = 0,002 \text{ m}^2/\text{s}$.
- 11. Mostre pela análise dimensional da equação $S = \rho gb(\alpha + \eta \beta)$ que o armazenamento é adimensional.
- 12. (a) Um aquífero horizontal é coberto por uma camada saturada de argila de 50 pés de espessura. O peso específico (ou peso seco unitário) da argila é 120 lb/ft³. O peso específico da água é 62,4 lb/ft³. Calcule a tensão total que age no topo do aquífero.
 - (b) Se a carga de pressão no aquífero é 100 ft, calcule a tensão efetiva no aquífero.

- (c) Se o aquífero for bombeado e a carga hidráulica em um ponto for reduzida 10 pés, qual será a mudança resultante na carga de pressão, na pressão de fluido, na tensão efetiva e na tensão total?
- (d) Se a compressibilidade do aquífero for 10⁻⁶ ft²/lb e sua espessura for 25 pés, quanto de compactação o aquífero sofrerá durante a redução de carga na parte (c)?
- (e) Se a porosidade e condutividade hidráulica do aquífero são 0,30 e 10 gal/dia/ft², respectivamente, calcule a transmissividade e o armazenamento do aquífero. A compressibilidade da água é 2,1 x 10^{-8} ft²/lb.
- 13. Revise os problemas que aparecem na definição ou uso dos seguintes termos clássicos de água subterrânea: superfície potenciométrica, permeabilidade e velocidade de fluxo de água subterrânea.





Tradutores: Caroline Fabiane Granatto, Felipe Leitzke, Marcos Vinícius, Mateus Edmar Eufrásio de Araújo, Theo Antonio De Jesus, Gabrielle Roveratti, Ulisses Terin, Fabio Pileggi, Ítalo Augusto Carneiro de Santana, Renan Lourenço de Oliveira Silva, Carolina Bittencourt, Débora Toledo, Ana Rios, Carlos Paulino M. Rodriguez, Samba Eduardo André, Karina Cenciani Rebelo; Daniel Marcos Bonotto (líder de capítulo); Rodrigo Lilla Manzione (gerente); Diego Fernandes Nogueira (diagramador); Everton de Oliveira (coordenador).

Os constituintes químicos e bioquímicos das águas subterrâneas determinam a sua utilização residencial, industrial e para a agricultura. Os constituintes dissolvidos na água fornecem pistas sobre sua história geológica, sua influência no solo ou no substrato rochoso pelos quais ela percolou, a presença de depósitos minerais escondidos e sua origem dentro do ciclo hidrológico. Os processos químicos que afetam as águas subterrâneas podem influenciar a resistência de materiais geológicos e, em situações onde não são reconhecidos, podem causar ruptura em encostas artificiais, barragens, escavações mineiras e outros aspectos importantes para o homem. É cada vez mais comum que os resíduos industriais, agrícolas e domésticos sejam armazenados ou dispostos na superfície ou em subsuperfície. Esta pode ser uma prática segura ou cujas consequências dependem muito dos processos perigosa, químicos e microbiológicos que afetam as águas subterrâneas. É comum supor que os processos físicos de erosão mecânica, expansão e contração térmica, congelamento e movimentos de massa são influências dominantes na evolução da paisagem, porém, num exame mais minucioso, verifica-se que frequentemente os processos químicos que ocorrem nas águas subterrâneas são os maiores controladores.

O objetivo deste capítulo é descrever as propriedades geoquímicas e os princípios que controlam o comportamento dos constituintes dissolvidos nas águas subterrâneas. Hem (1970) e Stumm & Morgan (1970) fornecem uma abordagem mais abrangente do estudo e da interpretação das características químicas das águas naturais. A maioria dos princípios geoquímicos descritos neste capítulo baseia-se em conceitos de equilíbrio. Exemplos descritos no Capítulo 7 indicam que muitos processos hidroquímicos nas águas subterrâneas avançam lentamente em direção ao equilíbrio químico, com alguns raramente atingindo o equilíbrio. Às vezes, o leitor pode duvidar da utilidade das abordagens de equilíbrio. No entanto, os conceitos ou modelos de equilíbrio têm grande valor, devido à sua capacidade de estabelecer condições de contorno em processos químicos. As diferenças entre as condições hidroquímicas observadas e as condições de equilíbrio calculadas podem fornecer uma visão sobre o comportamento do sistema e, no mínimo, um enquadramento quantitativo no âmbito do qual podem ser estabelecidas questões apropriadas.

3.1. Água Subterrânea e Seus Constituintes Químicos

Água e Eletrólitos

A água é formada pela união de dois átomos de hidrogênio com um átomo de oxigênio. O átomo de oxigênio está ligado aos átomos de hidrogênio de forma não simétrica, com um ângulo de ligação de 105°. Esta disposição assimétrica dá origem a uma carga elétrica desequilibrada que transmite uma característica polar à molécula. A água no estado líquido, embora tenha a fórmula H_2O ou HOH, é composta por grupos moleculares onde as moléculas HOH de cada grupo são mantidas unidas por pontes de hidrogênio. Estima-se que cada grupo ou conjunto molecular tenha em média 130 moléculas a 0°C, 90 moléculas a 20°C e 60 moléculas a 72°C (Choppin, 1965). $H_{180}O_{90}$ é uma fórmula aproximada para o grupo a 20°C.

A água é incomum na medida em que a densidade da fase sólida, gelo, é substancialmente inferior à densidade da fase líquida, água. Na fase líquida, a densidade máxima é alcançada a 4°C. Com um resfriamento adicional abaixo desta temperatura existe uma diminuição significativa de densidade.

Todos os elementos químicos têm dois ou mais isótopos. Neste livro, no entanto, nos preocuparemos apenas com os isótopos que fornecem informações hidrológicas ou geoquímicas úteis. A fórmula H_2O é uma simplificação grosseira do ponto de vista estrutural e é também uma simplificação do ponto de vista atômico. A água natural pode ser uma mistura dos seis nuclídeos listados na Tabela 3.1. A natureza atômica dos isótopos de hidrogênio é ilustrada na Figura 3.1. Dezoito combinações de H-O-H são possíveis usando estes nuclídeos. ${}^{2}H_{2}{}^{16}O$, ${}^{1}H_{2}{}^{18}O$, ${}^{3}H_{2}{}^{17}O$ são alguns exemplos das

moléculas que compreendem a água, que, na sua forma mais comum, é ¹H₂¹⁶O. Dos seis isótopos de hidrogênio e oxigênio na Tabela 3.1, cinco são estáveis e um, ³H, conhecido como trítio, é radioativo, com meia-vida de 12,3 anos.

	Isótopo	Abundância Relativa (%)	Tipo
$^{1}\mathrm{H}$	Prótio	99,984	Estável
$^{2}\mathrm{H}$	Deutério	0,016	Estável
³ H	Trítio	0-10-15	Radioativo
			Meia vida de 12,3 anos
¹⁶ O	Oxigênio	99,76	Estável
¹⁷ O	Oxigênio	0,04	Estável
^{18}O	Oxigênio	0,20	Estável
¹⁴ C	Carbono	<0,001	Radioativo
			Meia vida de 5730 anos

 Tabela 3.1 Isótopos naturais de hidrogênio, oxigênio e carbono radioativo e sua abundância relativa

 no ciclo hidrológico da água





A água pura contém hidrogênio e oxigênio na forma iônica, bem como na forma molecular combinada. Os íons são formados pela dissociação da água, onde os sinais positivo e negativo indicam a carga das espécies iônicas.

$$H_2 O \rightleftharpoons H^+ + O H^- \tag{3.1}$$

O hidrogênio pode ocorrer em formas muito diferentes, como ilustrado na Figura 3.2. Embora a forma iônica do hidrogênio na água seja expressa geralmente em equações

químicas como H⁺, ele normalmente se encontra na forma H_3O^+ , que denota um núcleo do hidrogênio circundado por oxigênio, com quatro pares de nuvem eletrônica. Nas discussões das interações das águas subterrâneas com os minerais, um processo conhecido como transferência de prótons denota a transferência de um H⁺ entre componentes ou fases.



Figura 3.2 Quatro formas de hidrogênio desenhadas em escala relativa. (A)
O átomo de hidrogênio, um próton com um elétron. (B) A molécula de hidrogênio, dois prótons separados em uma nuvem de dois elétrons. (C) O núcleo de hidrogénio, ou H+, um próton.
D) O íon hidrônio, o oxigênio com quatro pares de nuvem eletrônica, três dos quais são protonados em H3O+.

A água é um solvente para muitos sais e alguns tipos de matéria orgânica. A água é eficaz na dissolução de sais porque tem uma constante dielétrica muito alta e porque suas moléculas tendem a se combinar com íons para formar íons hidratados. A agitação térmica de íons em muitos materiais é grande o suficiente para superar a atração de cargas relativamente fracas que existem quando cercada por água, permitindo assim que um grande número de íons dissocie em solução aquosa. A estabilidade dos íons na solução aquosa é promovida pela formação de íons hidratados. Cada íon carregado positivamente, conhecido como cátion, atrai as extremidades negativas das moléculas polares de água, ligando várias moléculas num arranjo relativamente estável. O número de moléculas de água ligado a um cátion é determinado pelo tamanho do cátion. Por exemplo, o pequeno cátion Be^{2+} forma o íon hidratado $Be(H_2O)_4^{2+}$. Íons maiores, tais como Mg^{2+} ou Al^{3+} , têm formas hidratadas tais como $Mg(H_2O)_6^{2+}$ e $Al(H_2O)_6^{3+}$. As espécies carregadas negativamente, conhecidas como ânions, exibem uma menor tendência para a hidratação. Neste caso, os ânions atraem as extremidades positivas das moléculas

polares de água. Os tamanhos dos íons na sua forma hidratada são importantes para muitos processos que ocorrem nas águas subterrâneas.

Como resultado das interações químicas e bioquímicas entre as águas subterrâneas e os materiais geológicos através dos quais flui, e em menor grau devido às contribuições da atmosfera e dos corpos de águas superficiais, a água subterrânea contém uma grande variedade de constituintes químicos inorgânicos dissolvidos em diferentes concentrações. A concentração de sólidos totais dissolvidos (STD) na água subterrânea é determinada pesando o resíduo sólido obtido por evaporação até secagem do volume medido da amostra filtrada. O resíduo sólido, quase invariavelmente, consiste em constituintes inorgânicos e pequenas quantidades de matéria orgânica. As concentrações de STD na água subterrânea variam em muitas ordens de grandeza. Uma classificação das águas subterrâneas com base nos STD bastante utilizada é apresentada na Tabela 3.2. As faixas de concentração indicam que água contendo mais de 2000-3000 mg/L de STD é geralmente muito salgada para beber. Os STD da água do mar correspondem a cerca de 35.000 mg/L.

Tabela 3.2 Classificação das águas subterrâneas com base nos Sólidos Totais Dissolvidos

	Sólidos Totais Dissolvidos
Categoria	(mg/L) ou g/m^3)
Água doce	0-1.000
Água salobra	1.000-10.000
Água salina	10.000-100.000
Salmoura	maior que 100.000

A água subterrânea pode ser vista como uma solução eletrolítica porque quase todos os seus principais e menores constituintes dissolvidos estão presentes na forma iônica. Uma indicação geral dos constituintes iônicos dissolvidos totais pode ser obtida pela determinação da capacidade da água de conduzir uma corrente eléctrica aplicada. Esta propriedade é geralmente relatada como condutância elétrica e é expressa em termos da condutância de um cubo de água de 1 cm² de lado. Corresponde ao recíproco da resistência elétrica e tem unidades conhecidas como siemens (S) ou microsiemens (μ S) no sistema SI. No passado, essas unidades eram conhecidas como milimhos e micromhos. Os valores são os mesmos; apenas as designações mudaram. A condutância da água subterrânea varia de várias dezenas de microsiemens para água praticamente não salina como água da chuva até centenas de milhares de microsiemens para as salmouras em bacias sedimentares profundas.

A classificação das espécies inorgânicas que ocorrem nas águas subterrâneas é apresentada na Tabela 3.3. As categorias de concentração são apenas um guia geral. Em algumas águas subterrâneas, os intervalos de concentração são excedidos. Os constituintes principais na Tabela 3.3 ocorrem principalmente na forma iônica e são comumente referidos como os íons principais (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻). A

concentração total destes seis íons principais normalmente compreende mais de 90% dos sólidos totais dissolvidos na água, independentemente da água estar diluída ou ter salinidade superior à água do mar.

Principais Constituintes (concentração maior que 5 mg/L)				
Bicarbonato	Silício			
Cálcio	Sódio			
Cloreto	Sulfato			
Magnésio	Ácido Carbônico			
Constituintes menores (concentração ent	re 0,01 e 10,0 mg/L)			
Boro	Fluoreto			
Carbonato	Nitrato			
Estrôncio	Potássio			
Ferro				
Constituintes traços (concentração meno	or que 0,1 mg/L)			
Alumínio	Ítrio			
Antimônio	Lantânio			
Arsênio	Lítio			
Bário	Manganês			
Berílio	Molibdênio			
Bismuto	Nióbio			
Brometo	Níquel			
Cádmio	Ouro			
Cério	Platina			
Césio	Prata			
Chumbo	Rádio			
Cobalto	Rubídio			
Cobre	Rutênio			
Cromo	Selênio			
Escândio	Tálio			
Estanho	Titânio			
Fosfato	Tório			
Gálio	Tungstênio			
Germânio	Urânio			
Índio	Vanádio			
Iodeto	Zinco			
Itérbio	Zircônio			

Tabela 3.3 Classificação dos constituintes inorgânicos dissolvidos nas águas subterrâneas

Fonte: Davis & De Wiest, 1966

As concentrações dos constituintes inorgânicos maiores, menores e traços nas águas subterrâneas são controladas pela disponibilidade dos elementos no solo e na rocha através dos quais a água circulou, por restrições geoquímicas como solubilidade e adsorção, pelas taxas (cinética) dos processos geoquímicos, e pela sequência na qual a água entrou em contato com os vários minerais que ocorrem nos materiais geológicos ao longo das trajetórias de fluxo. É cada vez mais comum que as concentrações dos constituintes inorgânicos dissolvidos sejam influenciadas pelas atividades humanas. Em alguns casos, as contribuições de fontes artificiais podem fazer com que alguns dos elementos listados como constituintes menores ou traços na Tabela 3.3 ocorram como contaminantes em níveis de concentração que são ordens de grandeza acima dos intervalos normais lá indicados.

Constituintes Orgânicos

Compostos orgânicos são aqueles que têm carbono e geralmente hidrogênio e oxigênio como os principais componentes elementares em sua estrutura. Por definição, o carbono é o elemento-chave. No entanto, as espécies H_2CO_3 , CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{-2-} , que são constituintes importantes em todas as águas subterrâneas, não são classificadas como compostos orgânicos.

A matéria orgânica dissolvida é ubíqua na água subterrânea natural, embora as concentrações sejam geralmente baixas comparadas aos constituintes inorgânicos. Pouco se sabe sobre a natureza química da matéria orgânica nas águas subterrâneas. As investigações da água do solo sugerem que a maior parte da matéria orgânica dissolvida nos sistemas de fluxo subterrâneo refere-se ao subterrâneos é o ácido fúlvico e ácido húmico. Estes termos dizem respeito a tipos particulares de compostos orgânicos que persistem em águas subterrâneas porque são resistentes à degradação por microrganismos. Os pesos moleculares destes compostos variam de alguns milhares a muitos milhares de gramas.

O carbono é geralmente cerca de metade do peso da fórmula. Embora pouco se saiba sobre a origem e composição da matéria orgânica na água subterrânea, as análises das concentrações totais de carbono orgânico dissolvido (COD) estão se tornando uma parte comum das investigações de águas subterrâneas. Concentrações no intervalo de 0,1-10 mg/L são as mais comuns, mas em algumas áreas os valores são elevados, atingindo até várias dezenas de miligramas por litro.

Gases Dissolvidos

Os gases dissolvidos mais abundantes na água subterrânea são N_2 , O_2 , C_2 , CH_4 (metano), H_2S e N_2O . Os três primeiros constituem a atmosfera terrestre e, portanto, não é surpreendente a sua ocorrência na água subterrânea. CH_4 , H_2S e N_2O podem frequentemente existir nas águas subterrâneas em concentrações significativas porque são o produto de processos biogeoquímicos que ocorrem em zonas subsuperficiais não aeradas. Como será mostrado mais adiante neste capítulo e no Capítulo 7, as concentrações desses gases podem servir como indicadores das condições geoquímicas nas águas subterrâneas. Os gases dissolvidos podem ter uma influência significativa no

ambiente hidroquímico subsuperficial. Eles podem limitar a utilidade das águas subterrâneas e, em alguns casos, podem até causar grandes problemas ou mesmo perigos. Por exemplo, devido ao seu odor, H₂S em concentrações superiores a cerca de 1 mg/L tornam a água imprópria para consumo humano. CH₄ liberado da solução pode acumular em poços ou edifícios e causar riscos de explosão. Gases que saem da solução podem formar bolhas em poços, telas ou bombas, causando uma redução na produtividade ou eficiência do poço. O Radônio 222 (²²²Rn), é um constituinte comum das águas subterrâneas, pois, é um produto de decaimento dos elementos radioativos urânio e tório, que são comuns na rocha ou solo, podendo se acumular em concentrações indesejáveis em locais não ventilados. Os produtos de decaimento do Radônio 222 podem ser perigosos para a saúde humana.

Outras espécies de gases dissolvidos ocorrendo em quantidades diminutas nas águas subterrâneas podem fornecer informações sobre fontes de água, idades ou outros fatores de interesse hidrológico ou geoquímico. Destacam-se, neste contexto, Ar, He, Kr, Ne e Xe, cujas utilizações em estudos de águas subterrâneas foram descritas por Sugisaki (1959, 1961) e Mazor (1972).

Unidades de Concentração

Para que se tenha uma discussão plausível dos aspectos químicos da água subterrânea, é necessário especificar as abundâncias relativas do soluto (constituintes químicos orgânicos e inorgânicos dissolvidos) e solvente (água). Tais abundâncias são descritas por meio das unidades de concentração, sendo várias delas apresentadas a seguir.

Molalidade é definida como o número de mols do soluto dissolvido em 1 kg de solvente. Esta é uma unidade no SI, a qual possui símbolo mol/kg. O símbolo no SI derivado para esta quantidade é m_B , onde B denota o soluto. Normalmente utiliza-se A para designar o solvente. Um mol de um composto químico é o equivalente a um peso molecular.

Molaridade é o número de mols do soluto em 1 m³ de solução. A unidade no SI para molaridade é definida como mol/m³. É conveniente notar que 1 mol/m³ equivale à 1 mmol/L . A unidade mols por litro, a qual possui o símbolo mol/L, é uma unidade aceita pelo SI e comumente utilizada em estudos sobre água subterrânea.

Concentração em massa é a massa de soluto dissolvido num volume unitário especificado de solução. A unidade no SI para essa quantidade é de quilogramas por metro cúbico, com o símbolo kg/m³. A unidade gramas por litro (g/L) é também aceita no SI. A unidade de concentração em massa mais comumente utilizada na literatura sobre águas subterrâneas é miligramas por litro (mg/L). Uma vez que 1 mg/L é igual à 1 g/m³, não há diferença em magnitude desta unidade (mg/L) para a aceita pelo SI para concentração (g/m³).

Existem diversas outras unidades para expressar concentração que são utilizadas na literatura sobre água subterrânea mas não são recomendadas pelo SI.

Equivalentes por litro (epL) é o número de mols de soluto multiplicado pela sua valência, em 1 litro de solução:

$$epL = \frac{mols\ de\ soluto\ x\ valência}{1\ litro\ de\ solução}$$

Equivalentes por milhão (epm) é o número de mols de soluto multiplicado pela sua valência, em 10⁶ g de solução, podendo ser indicado como o número de equivalentes-miligrama de soluto por quilograma de solução:

 $epm = \frac{mols \ de \ soluto \ x \ valência}{10^6 \ g \ de \ solução}$

Partes por milhão (ppm) é o número de gramas de soluto em 1 milhão de gramas de solução:

$$ppm = \frac{gramas \ de \ soluto}{10^6 \ g \ de \ solução}$$

Para águas não salinas, 1 ppm equivale à $1g/m^3$ ou 1 mg/L. A *fração molar* (X_B) é a razão entre o número de mols de um dado soluto e o número total de mols de todos os componentes na solução. Se n_B é a quantidade de mols de soluto, n_A o número de mols de solvente, e n_c, n_D, o número de mols de outros solutos, a fração molar do soluto B é:

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C + n_D + \dots}$$

ou X_B, para soluções aquosas, pode ser expressa como

$$X_B = \frac{m_B}{55,5+\sum m_{B,C,D...}}$$

onde *m* denota molalidade.

Em procedimentos de análise química, as quantidades são mais convenientemente obtidas utilizando-se balões volumétricos de vidro. As concentrações são, portanto, normalmente expressas no laboratório em termos de massa de soluto num dado volume d'água. A maioria dos laboratórios químicos relata resultados analíticos em miligramas por litro ou em quilogramas por metro cúbico, a qual é a unidade recomendada pelo SI. Quando os resultados das análises químicas são utilizados num contexto geoquímico, é geralmente necessário utilizar dados expressos em molalidade ou molaridade, uma vez que os elementos químicos se combinam para formar compostos de acordo com as relações entre mols de substância ao invés das suas quantias em massa ou peso. Para converter entre molaridade e quilogramas por metro cúbico ou miligramas por litro, a seguinte relação é utilizada: $molaridade = \frac{miligramas \ por \ litro \ ou \ gramas \ por \ metro \ cúbico}{1000 \ x \ massa \ molecular}$

Se a água não possuir elevadas concentrações de sólidos totais totais, e se a temperatura for próxima a 4 °C, 1 litro de solução equivale à 1 kg e, neste caso, molalidade e molaridade são equivalentes, sendo 1 mg/L = 1 ppm. Para a maioria dos fins práticos, a água que possui menos de cerca de 10.000 mg/L de sólidos totais totais e encontra-se a temperaturas abaixo de cerca de 100 °C, pode ser considerada como tendo uma densidade suficientemente próxima à 1 kg/L para a utilização dos equivalentes unitários descritos. Se a água tiver salinidade ou temperatura mais elevada, devem ser utilizadas correções de densidade ao se realizar a conversão entre unidades com

3.2 Equilíbrio químico

A Lei de Ação das Massas

Uma das relações mais úteis na análise de processos químicos em águas subterrâneas é a *lei de ação das massas*. Sabe-se há mais de um século que a força motriz de uma reação química está relacionada com as concentrações dos constituintes que estão reagindo e as concentrações dos produtos da reação. Considere os constituintes B e C reagindo para produzir os produtos D e E,

$$bB + cC \rightleftharpoons dD + eE \tag{3.2}$$

onde *b*, *c*, *d* e *e* são o número de mols dos constituintes químicos B, C, D, E, respectivamente.

A lei de ação das massas expressa a relação entre os reagentes e os produtos quando a reação está em equilíbrio,

$$K = \frac{[D]^{d}[E]^{e}}{[B]^{b}[C]^{c}}$$
(3.3)

onde: *K* é um coeficiente, conhecido como *constante de equilíbrio termodinâmico* ou *constante de estabilidade*. Os colchetes especificam que a concentração do constituinte é a concentração termodinamicamente efetiva, normalmente referida como *atividade*. A Equação (3.3) indica que, para qualquer condição inicial, a reação expressa na Equação (3.2) prosseguirá até os reagentes e produtos atingirem suas atividades de equilíbrio.

Dependendo das atividades iniciais, a reação pode ter que prosseguir para a esquerda ou para a direita a fim de atingir essa condição de equilíbrio.

A lei de ação das massas não contém parâmetros que expressam a taxa na qual a reação prossegue, e, portanto, não nos diz nada sobre a cinética do processo químico. Ela é estritamente uma ratificação do equilíbrio. Por exemplo, considere a reação que ocorre quando a água subterrânea flui através de um aquífero calcário composto do mineral calcita (CaCO₃). A reação que descreve o equilíbrio termodinâmico da calcita é

$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \tag{3.4}$$

Esta reação prosseguirá para a direita (dissolução do mineral) ou para a esquerda (precipitação do mineral) até que o equilíbrio pela lei de ação das massas seja atingido. Isto pode levar anos ou até mesmo milhares de anos para acontecer. Após uma perturbação no sistema, tais como a adição de reagentes ou remoção de produtos, ele continuará a avançar em direção à condição de equilíbrio. Se a temperatura ou a pressão mudar, o sistema buscará um novo estado de equilíbrio, porque muda a magnitude de *K*. Se os distúrbios são frequentes em comparação com a taxa de reação, então, o equilíbrio nunca será alcançado. Como veremos no Capítulo 7, algumas interações químicas entre a água subterrânea e os materiais hospedeiros nunca alcançarão o equilíbrio.

Coeficientes de Atividade

Na lei de ação das massas, as concentrações de soluto são expressas como atividades. Atividade e molalidade estão relacionadas por

$$a_i = m_i \gamma_i \tag{3.5}$$

onde: a_i é a atividade do soluto *i*, m_i a molalidade e γ_i o coeficiente de atividade. A dimensão de γ corresponde ao recíproco da molalidade (kg/mol) e, portanto, a_i é adimensional. Exceto para águas extremamente salinas, γ_i é menor que 1 para espécies iônicas. Na seção anterior, a *atividade* foi referida como a concentração termodinamicamente eficaz, pois, é conceitualmente conveniente considerá-la como a parte de m_i que realmente participa da reação. O coeficiente de atividade é, portanto, apenas um fator de ajuste que pode ser usado para converter as concentrações, com base na termodinâmica, numa forma apropriada para uso na maioria das equações.

O coeficiente de atividade de um determinado soluto é o mesmo em todas as soluções que possuem a mesma intensidade iônica. A intensidade iônica é definida pela relação

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \tag{3.6}$$

onde: m_i é a molalidade da espécie *i* e z_i é a valência, ou carga, daquele íon. Para a água subterrânea, considerando os seis principais íons mais comuns como os únicos constituintes iônicos, é possível escrever,

$$I = \frac{1}{2} \left[(Na^{+}) + 4(Mg^{2+}) + 4(Ca^{2+}) + (HCO_{3}^{-}) + (Cl^{-}) + 4(SO_{4}^{2-}) \right]$$
(3.7)

onde as quantidades entre parênteses são molalidades. Para obter valores para γ_i as relações gráficas de γ versus *I* ilustradas na Figura 3.3 podem ser usadas para os constituintes inorgânicos comuns, enquanto que, para soluções diluídas, uma relação expressa pela equação de Debye-Hückel pode ser usada (Apêndice IV). Para intensidades iônicas abaixo de 0,1, os coeficientes de atividade para muitos dos íons menos comuns podem ser estimados pela tabela Kielland, que também está incluída no Apêndice IV. Para uma discussão sobre a base teórica para as relações do coeficiente de atividade, o leitor deve consultar Babcock (1963). Comparações entre os valores calculados e experimentais dos coeficientes de atividade são realizadas por Guenther(1968).



Figura 3.3 Coeficiente de atividade em função da intensidade iônica para constituintes iônicos comuns na água subterrânea

Equilíbrio e Energia Livre

Do ponto de vista termodinâmico, o estado de equilíbrio é aquele de máxima estabilidade na direção do qual um sistema físico-químico fechado prossegue devido a processos irreversíveis (Stumm & Morgan, 1970). Os conceitos de estabilidade e instabilidade para um sistema mecânico simples servem para ilustrar o conceito de equilíbrio termodinâmico. Exemplos semelhantes têm sido usados por Guggenheim (1949) e outros. Considere três diferentes "posições de equilíbrio" de uma caixa

retangular sobre uma superfície horizontal [Figura 3.4(a)]. A posição 3 é a posição mais *estável* que a caixa pode alcançar. Nesta posição, a energia potencial gravitacional é mínima e se a posição for ligeiramente perturbada, ela retornará para a condição de *equilíbrio estável*. Na posição 1, a caixa está também em uma posição de equilíbrio para a qual irá retornar se for apenas ligeiramente perturbada. Mas, nesta posição, a energia potencial não é mínima, sendo referida como uma condição de *equilíbrio metaestável*. Se a caixa na posição 2 é perturbada apenas ligeiramente, a caixa se moverá para uma nova posição. A posição 2, portanto, é uma condição de *equilíbrio instável*.

Uma analogia entre o sistema mecânico e o sistema termodinâmico é ilustrada na Figura 3.4(b). De acordo com Stumm & Morgan (1970), um perfil hipotético e generalizado de energia ou entropia é mostrado como uma função de estado do sistema. As condições de equilíbrio estável, metaestável e instável são representadas por depressões e picos na função energia ou entropia. Se o sistema químico existe em condições fechadas de temperatura e pressão constantes, sua resposta à mudança pode ser descrita em termos de uma função de energia em particular, conhecida como energia livre de Gibbs, em homenagem a Willard Gibbs, o fundador da termodinâmica clássica. Esta direção de possíveis alterações em resposta a mudanças numa variável de composição é acompanhada por uma diminuição na energia livre de Gibbs. O estado C é o mais estável porque tem uma mínima energia livre absoluta de Gibbs sob condições de sistema fechado a pressão e temperatura constantes. O estado A é estável em relação a estados de sistemas infinitesimalmente próximos, mas é instável em relação a uma mudança finita em direção ao estado C. Os processos naturais prosseguem em direção a estados de equilíbrio e nunca para longe deles. Portanto, o equilíbrio termodinâmico é encontrado em condições de equilíbrio metaestáveis e estáveis, mas não de equilíbrio instável.



Figura 3.4 Conceitos no equilíbrio mecânico e químico. (a) Equilíbrio metaestável, instável e estável num sistema mecânico. (b) Metaestabilidade, instabilidade e estabilidade para diferentes estados energéticos de um sistema termodinâmico (conforme Stumm & Morgan, 1970).

A força motriz em uma reação química é comumente representada pela energia livre de Gibbs da reação, denotada como ΔG_r . Para sistemas a temperatura e pressão constantes, ΔG_r representa a variação da energia interna por unidade de massa e é uma medida da capacidade da reação em realizar trabalho não-mecânico. Uma vez que neste texto nosso objetivo na utilização de dados termodinâmicos consiste em determinar as direções para as quais as reações prosseguirão e na obtenção de valores numéricos para as constantes de equilíbrio, há pouca necessidade de considerar diretamente os componentes termodinâmicos que compõem ΔG_r . Para um desenvolvimento da teoria da termodinâmica química, o leitor deve consultar o texto de Denbigh (1966), enquanto que uma discussão abrangente sobre a termodinâmica de sistemas de solo foi realizada por Babcock (1963).

A condição de equilíbrio químico pode ser definida como:

$$\sum energia \ livre_{produtos} - \sum energia \ livre_{reagentes} = 0$$
 (3.8)

O próximo passo neste desenvolvimento é relacionar as mudanças de energia livre das reações com suas constantes de equilíbrio. Para fazer isso, é necessário um conveniente sistema de contabilidade da energia livre. A *energia livre padrão de formação*, ΔG_{p}^{0} , é definida como a energia livre da reação para produzir 1 mol de uma

substância a partir dos elementos estáveis em condições que são especificadas como condições de estado-padrão. Por convenção, é atribuído à energia livre padrão de elementos em seu estado químico puro mais estável um valor igual a zero. Similarmente, é conveniente tomar como zero o ΔG_{f}^{0} do íon hidrogênio. Por exemplo, o carbono como grafite e oxigênio como 0_2 têm valores de ΔG^0_{f} iguais a zero, mas 1 mol de dióxido de carbono gasoso tem um valor de ΔG_{f}^{0} de -386,41 kJ (-92,31 kcal), que é a energia liberada quando o CO₂ se forma a partir dos elementos estáveis em seu estado padrão. O estado padrão de água pura é definido como unitário à temperatura e pressão da reação e para solutos o estado padrão é uma concentração unimolar em uma condição hipotética onde o coeficiente de atividade é unitário ou, em outras palavras, em uma condição onde a atividade é igual à molalidade. Para os gases, o estado padrão é o gás puro (ideal) a uma pressão total de 1 bar à temperatura da reação. Esse sistema de definidos arbitrariamente estados-padrão pode. а princípio, parecer desnecessariamente complexo, mas na prática conduz a um sistema consistente de contabilidade. Uma discussão mais detalhada dos estados-padrão é fornecida por Berner (1971).

A mudança da reação de energia livre padrão, ΔG^{0}_{r} , é a soma das energias livres de formação dos produtos em seus estados-padrão menos as energias livres de formação dos reagentes em seus estados-padrão:

$$\Delta G_f^0 = \sum \Delta G_f^0_{produtos} - \sum \Delta G_f^0_{reagentes}$$
(3.9)

Para a reação geral na Eq. (3.2), a mudança na energia livre da reação está relacionada à mudança de energia livre padrão e às atividades de cada um dos reagentes e produtos, medidos à mesma temperatura, pela expressão:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \, ln \frac{[D]^d[E]^e}{[B]^b[C]^c}$$
(3.10)

onde: *R* é a constante universal dos gases e *T* é a temperatura em graus Kelvin. A 25°C, R = 8,314 J/K.mol ou 0,001987 kcal/K.mol. A conversão das temperaturas na escala de Celsius para aquelas na escala de Kelvin é feita através da relação K = °C + 273,15. Para que uma reação química prossiga espontaneamente conforme escrita, ΔG_r deve ser menor que zero, ou, em outras palavras, deve haver uma diminuição na energia livre final. Se $\Delta G_r > 0$, a reação só pode proceder da direita para a esquerda. Se $\Delta G_r = 0$, a reação não irá prosseguir em qualquer direção, pois, nesse caso, a condição de equilíbrio foi alcançada. De acordo com a nossa definição de estados padrão para solutos (condição unimolal onde $\gamma = 1$), $\Delta G_r^0 = \Delta G_r$ no estado padrão porque $[D]^d[E]^e/[B]^b[C]^c = 1$ e, portanto, o logaritmo natural desse termo é zero. A substituição da relação de equilíbrio constante [Eq. (3.3)] na Eq. (3.10) produz, para as condições de equilíbrio,

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K \tag{3.11}$$

Para condições de estado padrão, a constante de equilíbrio pode ser obtida a partir de dados de energia livre por meio das relações

$$log K = -0, 175 \Delta G_r^0 (para \Delta G_r^0 em \frac{kJ}{mol})$$

$$log K = -0, 733 \Delta G_r^0 (para \Delta G_r^0 em \frac{kcal}{mol})$$
(3.12)

onde: ΔG_{r}^{0} pode ser obtido a partir da Eq. (3.9) usando dados de ΔG_{r}^{0} Os valores de ΔG_{f}^{0} a 25°C e 1 bar foram calculados para milhares de minerais, gases e espécies aquosas que ocorrem nos sistemas geológicos (Rossini et al., 1952; Sillen & Martell, 1964, 1971). Tabelas menos abrangentes que são convenientes para uso por parte dos estudantes estão incluídas nos textos de Garrels & Christ (1965), Krauskopf (1967), e Berner (1971).

Em comparação com a abundância de dados de ΔG_{f}^{0} para condições de 25°C e 1 bar de pressão total, há uma escassez de dados para outras temperaturas e pressões. A pressão tem apenas um ligeiro efeito sobre os valores de ΔG_{f}^{0} e, consequentemente, tem pouca influência sobre a constante de equilíbrio. Para fins práticos, despreza-se a variação em K nas pressões dos fluidos encontradas normalmente a centenas de metros da superfície da crosta terrestre. Contudo, mudanças de vários graus podem causar alterações significativas na constante de equilíbrio. Para obter estimativas de valores de K em outras temperaturas, pode ser usada para a compreensão do comportamento da solução uma expressão conhecida como relação de van't Hoff, em homenagem ao físico-químico holandês por suas contribuições importantes no final do século 19 e início do século 20:

$$\log K_T = \log K_{T^*} - \frac{\Delta H_{T^*}}{2,3R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$$
(3.13)

onde: T^* é a temperatura de referência, geralmente 298,15 K (25°C), T é a temperatura da solução, e ΔH_{T^*} é a entalpia. Os dados de entalpia para muitos dos minerais, gases e espécies dissolvidas de interesse estão expressos nas tabelas referenciadas acima. Como a equação de van't Hoff considera apenas duas temperaturas e assume uma relação linear entre elas, apenas valores aproximados são produzidos. A melhor abordagem consiste em desenvolver relações de interpolação específicas a partir de dados de energia livre numa ampla gama de temperaturas, caso tais dados estejam disponíveis.

Para ilustrar o uso de dados de ΔG_{f}^{0} para obter constantes de equilíbrio, considere a reação de dissolução da calcita como expressa na Eq. (3.4). Os valores de ΔG_{f}^{0} para CaCO₃ puro, Ca²⁺ e CO₃²⁻ são -1129,10, 553,04 e -528,10 kJ, respectivamente, a 25°C e 1 bar. Portanto, a energia livre padrão da reação é

$$\Delta G_f^0 = (-553, 04 - 528, 10) - (-1129, 10)$$

Da Eq. (3.12) obtemos, para 25°C e 1 bar,

$$log K_{calcita} = -8,40$$
 ou $K_c = 10^{-8,40}$

Gases Dissolvidos

Quando a água é exposta a uma fase gasosa, estabelece-se um equilíbrio entre o gás e o líquido através da troca de moléculas na interface gás-líquido. Se a fase gasosa for uma mistura de mais de um gás, será estabelecido um equilíbrio para cada gás. A pressão que cada gás exerce na mistura é a sua *pressão parcial*, que é definida como a pressão que o componente específico do gás iria exercer se ocupasse o mesmo volume sozinho. A *lei de pressões parciais de Dalton* afirma que, numa mistura de gases, a pressão total é igual à soma das pressões parciais. A pressão parcial de um vapor é também referida como a *pressão de vapor*.

A água subterrânea contém gases dissolvidos como resultado de (1) exposição à atmosfera terrestre antes da infiltração no ambiente subsuperficial, (2) contato com gases do solo durante a infiltração através da zona não saturada, ou (3) ou produção de gases abaixo do nível d'água por reações químicas ou bioquímicas envolvendo a água subterrânea, minerais, matéria orgânica e atividade bacteriana.

Provavelmente o mais importante dos gases dissolvidos na água subterrânea é o CO_2 . Duas reações que descrevem a interação entre CO_2 gasoso e suas espécies dissolvidas são,

$$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons CO_2(aq) + H_2O \tag{3.14}$$

$$CO_2(g) + H_2 O \rightleftharpoons H_2 CO_3(aq) \tag{3.15}$$

onde os sufixos (g) e (aq) denotam espécies gasosas e dissolvidas, respectivamente. A razão $CO_2(aq)/H_2CO_3$ é muito maior do que a unidade em soluções aquosas; *contudo, é habitual designar todo o CO_2 dissolvido em água como H_2CO_3 (ácido carbônico). Este uso não resulta em perda de generalidade, desde que seja mantida a consistência no tratamento desta espécie molecular dissolvida. Esses assuntos são discutidos em detalhes por Kern (1960).*

A pressão parcial de um gás dissolvido é a pressão parcial na qual o gás dissolvido estaria em equilíbrio se a solução estivesse em contato com uma fase gasosa. É prática comum referir-se à pressão parcial de um soluto tal como H_2CO_3 ou O_2 dissolvido mesmo que a água possa estar isolada da fase gasosa. Por exemplo, podemos nos referir à pressão parcial de CO_2 dissolvido em água subterrânea mesmo que a água esteja isolada da atmosfera terrestre e dos gases nos espaços dos poros vazios acima do

nível d'água.

Em soluções diluídas, a pressão parcial de um soluto, expressa em bars (1 bar = 10^5 N/m^2), é proporcional à sua molalidade. Esta é uma consequência da *lei de Henry*. É aplicável a gases que não são muito solúveis, como CO₂, O₂, N₂, CH₄ e H₂S. Da aplicação da lei de ação de massas à Eq. (3.15),

$$K_{CO_2} = \frac{[H_2CO_3]}{[H_2O][CO_2(g)]}$$
(3.16)

Como a atividade de H_2O é unitária, exceto para soluções muito salinas, e uma vez que a pressão parcial de CO_2 em bars é igual à sua molalidade, a Eq. (3.16) pode ser expressa como

$$K_{CO_2} = \frac{[H_2 CO_3]}{\gamma_{CO_2} P_{CO_2}}$$
(3.17)

onde: γ_{CO2} é o coeficiente de atividade para CO₂ dissolvido e P_{CO2} é a pressão parcial em bars. Com esta expressão, pode ser calculada a pressão parcial de CO₂ que existiria em equilíbrio numa solução com determinada atividade de H₂CO₃. Os coeficientes de atividade para espécies solutas neutras tais como os gases dissolvidos (CO₂, O₂, H₂S, N₂, etc.) são maiores que a unidade. A solubilidade destes gases na água, portanto, diminui com o aumento da intensidade iônica. Este efeito é conhecido como *extração salina*.

Além da sua dependência da intensidade iônica, o coeficiente de atividade pode ser influenciado pelo tipo de eletrólito presente na água. Por exemplo, a uma dada intensidade iônica, CO_2 é menos solúvel (isto é, tem um maior coeficiente de atividade) numa solução de NaCl do que numa solução de KCl. A maioria dos problemas geoquímicos de interesse na hidrologia das águas subterrâneas envolve soluções com intensidades iônicas inferiores a 0,1 ou 0,2. É prática comum, portanto, que o coeficiente de atividade do gás dissolvido seja aproximado como um valor unitário.

Consequentemente, nestas condições, a Eq. (3.17) se reduz à relação

$$K_{CO_2} = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}}$$
(3.18)

3.3 Associação e Dissociação de Espécies Dissolvidas

A Condição de Eletroneutralidade

Antes de prosseguir com a discussão dos processos e consequências das interações químicas entre as águas subterrâneas e os materiais geológicos percolados, será considerado o comportamento dos constituintes dissolvidos na fase líquida sem interações com as fases sólidas.

Uma condição fundamental das soluções eletrolíticas é que, em escala macroscópica ao invés de molecular, existe uma condição de eletroneutralidade. A soma das cargas iônicas positivas é igual à soma das cargas iônicas negativas, ou

$$\sum z.m_c = \sum z.m_a \tag{3.19}$$

onde z é a valência iônica, m_c a molalidade das espécies catiônicas, e m_a a molalidade das espécies aniônicas. Esta é conhecida como a equação de eletroneutralidade ou equação de balanço de carga, sendo usada em quase todos os cálculos envolvendo interações de equilíbrio entre a água e os materiais geológicos.

Uma indicação da precisão dos dados da análise de água pode ser obtida utilizando a equação de balanço de carga. Por exemplo, se uma amostra de água é analisada para os principais constituintes listados na Tabela 3.3, e se os valores de concentração forem substituídos na Equação (3.19) como

$$(Na^{+}) + 2(Mg^{2+}) + 2(Ca^{2+}) = (Cl^{-}) + (HCO_{3}^{-}) + 2(SO_{4}^{2-})$$
(3.20)

as quantidades obtidas nos lados esquerdo e direito da equação devem ser aproximadamente iguais. O silício não está incluído nessa relação porque ocorre preferencialmente em forma neutra ao invés da forma carregada. Se ocorrer desvio significativo da igualdade, deve ter havido (1) erros analíticos nas determinações das concentrações ou (2) espécies iônicas em concentrações significativas não foram incluídas na análise. A prática comum é expressar o desvio da igualdade na forma

$$E = \frac{\sum z.m_c - \sum z.m_a}{\sum z.m_c + \sum z.m_a} \times 100$$
(3.21)

onde *E* é o erro do balanço de carga expresso em percentagem e os outros termos como já definidos.

Os laboratórios de análise de água normalmente consideram aceitável um erro no balanço de carga menor que 5%, embora para alguns tipos de águas subterrâneas muitos laboratórios consistentemente alcançam resultados com erros muito menores que este. Deve-se ter em mente que um erro aceitável no balanço de carga pode ocorrer em situações onde erros consideráveis nas análises de íons específicos se equilibram entre si. A avaliação do erro do balanço de carga não pode, portanto, ser utilizada como único meio de detecção de erros analíticos.

Para efeitos de cálculo do erro de balanço de carga, os resultados das análises químicas são às vezes expressos em miliequivalentes por litro. Quando estas unidades são utilizadas, os termos de valência são omitidos da Eq. (3.20).

Dissociação e Atividade da Água

No estado líquido, a água sofre a dissociação de equilíbrio,

$$H_2 O \leftrightarrow H^+ + OH^- \tag{3.22}$$

a qual, a partir da lei de ação das massas, pode ser expressa como

$$K_{w} = \frac{[H^{+}] \cdot [OH^{-}]}{[H_{2}O]}$$
(3.23)

onde os colchetes indicam atividades. Será considerado que a atividade da água pura tem o valor unitário nas condições do estado padrão. Será considerada a condição de referência correspondendo a 25 °C e 1 bar. Uma vez que o vapor d'água a pressões baixas ou moderadas se comporta como gás ideal, a atividade da água em solução aquosa pode ser expressa como

$$[H_2 O] = \frac{P_{H_2 O}}{P_{H_2 O}^*}$$
(3.24)

onde P_{H20}^* é a pressão parcial de vapor para a água pura e P_{H20} é a pressão parcial de vapor para a solução aquosa. A 25 °C e 1 bar, a atividade da água é 0,98 numa solução de NaCl a uma concentração semelhante à da água do mar, que é aproximadamente 3%, enquanto que é 0,84 numa solução de NaCl a 20%. Assim, exceto para águas altamente concentradas, como as salmouras, a atividade da água pode ser considerada como unitária. Neste caso

$$K_w = [H^+]. [OH^-]$$
 (3.25)

Os valores de K_w para temperaturas entre 0 e 50 °C estão listados na Tabela 3.4. Uma vez que o efeito da pressão do fluido tem pouca influência, esta expressão é também aceitável para pressões até cerca de 100 bars. Para pressões de 1000 bars e a 25 °C, a atividade da água é 2,062 (Garrels & Christ, 1965).

Tabela 3.4 Constantes de equilíbrio para a dissociação da água, 0-60 °C

0	0,1139
5	0,1846
10	0,2920
15	0,4505
20	0,6809
25	1,008
30	1,469
35	2,089
40	2,919
45	4,018
50	5,474
55	7,297
60	9,614

Fonte: Garrels & Christ, 1965

Uma vez que o pH é definido como o logaritmo negativo da atividade do íon hidrogênio, a água a 25 °C e pH igual a 7 tem atividades iguais de H⁺ e OH⁻ ([H⁺] = [OH⁻] = $1,00 \times 10^{-7}$). A temperaturas mais baixas, a igualdade das atividades de H⁺ e OH⁻ ocorre em valores mais altos de pH e vice-versa para temperaturas mais elevadas. Por exemplo, a 0°C a igualdade ocorre a um pH de 7,53 e, a 50 °C, num pH de 6,63.

Ácidos Polipróticos

O ácido mais importante nas águas subterrâneas naturais e em muitas águas subterrâneas contaminadas é o ácido carbônico (H_2CO_3) , que se forma quando o dióxido de carbono (CO_2) combina com a água [Eq. (3.15)]. O ácido carbônico pode se dissociar em mais de uma etapa a partir da transferência de íons hidrogênio (prótons) através das reações

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \tag{3.26}$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \tag{3.27}$$

Como os íons hidrogênio são comumente chamados de prótons por químicos e porque há a dissociação de mais de um íon hidrogênio, o ácido carbônico é conhecido como um ácido poliprótico. Outro ácido poliprótico que ocorre na água subterrânea, embora em concentrações muito menores do que o ácido carbônico, é o ácido fosfórico, que se dissocia em três etapas:

$$H_3 P O_4 \leftrightarrow H_2 P O_4^- + H^+ \tag{3.28}$$

$$H_2 P O_4^- \leftrightarrow H P O_4^{2-} + H^+ \tag{3.29}$$

$$HPO_4^{2-} \leftrightarrow PO_4^{3-} + H^+ \tag{3.30}$$

Uma vez que as equações de dissociação para todos os ácidos polipróticos envolvem H⁺, é possível calcular a fração do ácido na sua forma molecular ou em qualquer uma das suas formas aniônicas como função do pH. Por exemplo, para o ácido carbônico, as constantes de dissociação para as equações (3.26) e (3.27) podem ser expressas de acordo com o balanço de massa como

$$K_{H_2CO_3} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$
(3.31)

$$K_{HCO_{3}^{-}} = \frac{[H^{+}] \cdot [CO_{3}^{2-}]}{[HCO_{3}^{-}]}$$
(3.32)

Uma expressão do balanço de massa para o carbono no ácido e sua forma aniônica dissociada, expressa em molalidade, é

$$CID = (H_2CO_3) + (HCO_3^-) + (CO_3^{2-})$$
(3.33)

onde CID é a concentração de carbono inorgânico dissolvido total nestas espécies. Se selecionarmos um valor arbitrário de 1 para CID, e reescrevemos a Equação (3.33) em termos de pH, HCO_3^{-1} , K_{H2CO3} e K_{HCO3}^{-1} , e, então, em termos de pH, CO_3^{-2} e constantes de dissociação, são obtidas equações para a concentração relativa de H_2CO_3 , HCO_3^{-1} e CO_3^{-1} em função do pH. Elas são expressas graficamente na Figura 3.5(a).



Figura 3.5 Distribuição de espécies predominantes de (a) carbono inorgânico dissolvido e (b) fósforo inorgânico em água a 25 °C.

Em pH mais baixo, H_2CO_3 é a espécie dominante e, em pH elevado, CO_3^{2-} é a espécie dominante. Na maior parte do intervalo normal do pH das águas subterrâneas (6-9), HCO_3^{-} é a espécie dominante. É por isso que HCO_3^{-} , ao invés de CO_3^{2-} ou H_2CO_3 , é listado na Tabela 3.3 como um dos principais constituintes inorgânicos dissolvidos na água subterrânea. Seguindo uma análise semelhante, são obtidas as concentrações relativas das espécies de fósforo dissolvidas, conforme ilustradas na Figura 3.5(b). Na faixa de pH normal das águas subterrâneas, $H_2PO_4^{-}$ e HPO_4^{-2-} são as espécies dominantes.

Íons Complexos

Análises químicas dos constituintes dissolvidos na água subterrânea indicam a concentração total dos constituintes, mas não a forma na qual eles ocorrem na água. Alguns constituintes estão presentes quase que totalmente na forma iônica. Por exemplo, o cloro está presente como o íon cloreto, Cl⁻. Cálcio e magnésio, entretanto, estão presentes na forma iônica livre, Ca²⁺ e Mg²⁺, em associações iônicas inorgânicas como as espécies descarregadas (valência-zero), CaSO₄⁰, CaCO₃⁰ MgSO₄⁰ e MgCO₃⁰, e as associações carregadas, CaHCO₃⁺ e MgHCO₃⁺. Estas associações carregadas e descarregadas são conhecidas como complexos ou, em alguns casos, como pares de íons. Os complexos são formados pelas forças de atração elétrica entre os íons de cargas opostas. Algumas espécies inorgânicas, como o alumínio, ocorrem dissolvidas na forma de Al³⁺, como o complexo positivamente carregado ou par de íons, [Al(OH)]²⁺, e os complexos com ligações covalentes como [Al₂(OH)₂]⁴⁺, [Al₆(OH₁₅)]³⁺, e [Al(OH)₄]⁻. A concentração total dissolvida de uma espécie inorgânica *C_i* pode ser expressa como

$$C_{i} = \Sigma C_{\text{ions livres}} + \Sigma C_{\text{complexos inorgânicos}} + \Sigma C_{\text{complexos orgânicos}}$$
(3.34)

A ocorrência de íons complexos pode ser tratada usando a lei de ação de massas. Por exemplo, a formação de $CaSO_4^0$ pode ser expressa como

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CaSO_4^{\circ} \tag{3.35}$$

com a relação de equilíbrio

$$K_{CaSO_{4}^{\circ}} = \frac{[Ca^{2^{+}}][SO_{4}^{2^{-}}]}{[CaSO_{4}^{\circ}]}$$
(3.36)

onde $K_{CaSO4^{\circ}}$ é a constante de equilíbrio termodinâmico, algumas vezes referida como constante de dissociação, e os termos entre parênteses são as atividades. Os valores de concentração para os íons livres estão associados com a atividade por intermédio da relação entre a intensidade iônica e o coeficiente da atividade, conforme descrito na Seção 3.2. O coeficiente de atividade para o complexo neutro, CaSO₄⁰, é tido como unidade. Valores para o $K_{CaSO4^{\circ}}$ e constantes de equilíbrio para outros pares inorgânicos e complexos podem ser estimados usando a Eq. (3.12). A Tabela 3.5 mostra os resultados das análises químicas de águas subterrâneas expressas tanto em miligramas por litro (ou gramas por metro cúbico) quanto molalidade. As concentrações de íons livres e complexos iônicos inorgânicos foram calculadas a partir das concentrações analíticas totais, conforme descrito abaixo. Nesta amostra (Tabela 3.5), os únicos complexos que ocorrem em concentrações apreciáveis são os de sulfato; 18% do sulfato total está complexado. Quando a água subterrânea possui grande concentração de sulfato, os complexos de sulfato são normalmente importantes. O procedimento pelo qual as concentrações de complexos de íons livres na Tabela 3.5 foram calculadas é descrito por Garrels & Christ (1965) e Truesdell & Jones (1974).

Constituintes inorgânicos em águas subterrâneas também podem formar complexos dissolvidos com compostos orgânicos como os ácidos fúlvicos e húmicos. Em águas subterrâneas naturais, as quais raramente possuem carbono orgânico dissolvido com concentrações maiores que 10 mg/L, a complexação dos íons principais com a matéria orgânica dissolvida é provavelmente insignificante. Entretanto, em águas subterrâneas contaminadas, a migração de compostos inorgânicos perigosos como complexos orgânicos pode ser muito importante.

Resultados analíticos do laboratório			Espécies dissolvidas estimadas			
Constituint e Dissolvido	mg/L ou g/m ³	Molalidade $\times 10^{-3}$	Concentração de íons livres (molalidade × 10 ⁻³)	SO_4^{2-} pares de íons * (molalidade × 10^{-3})	HCO_3^{-3} pares de íons † (molalidade × 10^{-3})	CO_3^{2-} pares de íons ‡ (molalidade × 10 ⁻³)
Ca	136	3,40	2,61	0,69	0,09	0,007
Mg	63	2,59	2,00	0,47	0,12	0,004
Na	325	14,13	14,0	0,07	0,06	0,001
Κ	9,0	0,23	0,23	0,003	< 0.0001	<0,0001
Cl	40	1,0	1,0			
SO_4	640	6,67	5,43			
HCO ₃	651	10,67	10,4			
CO_3	0,12	0,020	0,0086			
CID	147,5	12,29	(CO_3^{2-} , CID calculado	o a partir de HCO ₃ e p	эН
Temp. = 10° C, pH = 7,20, pressão parcial de CO ₂ (calculada) = $3,04 \times 10^{-2}$ bar						

 Tabela 3.5 Análise química de água subterrânea expressa como resultados analíticos e como espécies dissolvidas estimadas

 \sum cátions (analíticos) = 26,39 $\frac{meq}{L}$ \sum ânions (analíticos) = 25,17

 \sum cátions (estimados) = 23, 64 $\frac{meq}{L}$ \sum ânions (estimados) = 22, 44

Erro no total de cátions-ânions (erro no balanço de carga) (analítico) = 2,9%Erro no total de cátions-ânions (erro no balanço de carga) (estimado) = 2,7% * complexos $SO_4^{2-} = CaSO_4^0$, $MgSO_4^0$, $NaSO_4^-$, $Na_2SO_4^0$, KSO_4^- . † complexos $HCO_3^- = CaHCO_3^-$, $MgHCO_3^-$, $NaHCO_3^0$. ‡ complexos $CO_3^{2-} = CaCO_3^0$, $MgCO_3^0$, $NaCO_3^-$.

Cálculo de Espécies Dissolvidas

Dependendo do método de análise usado no laboratório, os resultados da análise de carbono inorgânico podem ser expressos como total de carbono inorgânico dissolvido (CID) ou como HCO₃. Cada um desses tipos de dados podem ser usados, juntamente com valores de pH, para calcular as concentrações de H₂CO₃, CO₃²⁻, HCO₃⁻ ou CID, e a pressão parcial de CO₂. As equações (3.18), (3.20), (3.31), (3.32) e (3.33) servem como base para os cálculos. Se a água não é salina, a atividade de H₂O e os coeficientes das atividade de CO_2 e H_2CO_3 são assumidos como unidade. Deve-se ter em mente que as Eqs. (3.18), (3.31) e (3.32) são expressas em atividade, enquanto que as Eqs. (3.20) e (3.33) em molalidade. Se na análise química da água a concentração de HCO_3^- e o pH são determinados, a Eq. (3.31) pode ser utilizada, bem como a Eq. (3.5) para a conversão entre concentrações e atividades, de maneira a obter a atividade e concentração de H_2CO_3 . A substituição da atividade de H_2CO_3 na Eq. (3.18) gera a pressão parcial de CO_2 em bars. A atividade de CO_3^{2-} pode ser calculada pela Eq. (3.32) e então convertida para concentração pela Eq. (3.5). Substituindo os valores da concentração na Eq. (3.33), obtém-se a concentração do CID. A precisão do resultado calculado é fortemente dependente da precisão da medida do pH. Para se obter um dado de pH confiável, é necessário realizar a sua medida no campo. Isto é discutido posteriormente na Seção 3.9.

Na ilustração seguinte do método para cálculo da concentração dos íons-livres e complexos, será assumido que apenas os complexos cátion-sulfato ocorrem em concentrações significantes. As relações de equilíbrio de interesse são, portanto,

$$K_{CaSO_4^0} = \frac{[Ca^{2^+}][SO_4^{2^-}]}{[CaSO_4^0]}$$
(3.37)

$$K_{MgSO_4^0} = \frac{[Mg^{2^+}][SO_4^{2^-}]}{[MgSO_4^0]}$$
(3.38)

$$K_{NaSO_4^0} = \frac{[Na^{2^+}][SO_4^{2^-}]}{[NaSO_4^-]}$$
(3.39)

Do princípio da conservação de massa, pode ser escrito

$$Ca(total) = (Ca^{2^{+}}) + (CaSO_{4}^{0})$$
(3.40)

$$Mg(total) = (Mg^{2^+}) + (MgSO_4^0)$$
(3.41)

$$Na(total) = (Na^{+}) + (NaSO_{4}^{-})$$
 (3.42)

$$SO_4(total) = (SO_4^{2-}) + (CaSO_4^0) + (MgSO_4^0) + (NaSO_4^{-})$$
(3.43)

As concentrações de Ca(total), Mg(total), Na(total), e SO₄(total) são aquelas obtidas em análises laboratoriais. Assim sendo, nós temos sete equações e sete incógnitas (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻, NaSO₄²⁺, MgSO₄⁰, e CaSO₄⁰). As equações podem ser resolvidas manualmente usando o método de aproximações sucessivas descrito por Garrels & Christ (1965). Conversões entre atividades e molalidades são obtidas usando a relação entre a intensidade iônica e os coeficientes de atividade indicada na discussão das Eq. (3.5) e (3.6). Em muitos casos, a intensidade iônica calculada a partir dos valores de concentração total possui precisão aceitável. Em soluções salinas, entretanto, a intensidade iônica deve ser ajustada para o efeito dos complexos.

O processo de cálculo de concentrações de íons-livres e complexos pode ser bem tedioso e demorado, particularmente quando os complexos de sulfato, bicarbonato e carbonato estiverem todos incluídos nos cálculos. Atualmente, tornou-se mais comum a realização dos cálculos a partir do uso de computador. Há muitos programas de computador bem documentados e amplamente usados que são disponíveis para esse propósito. Dois dos melhores programas disponíveis para uso são aqueles de Truesdell & Jones (1974), os quais foram empregados para obter os resultados apresentados na Tabela 3.5, e de Kharaka & Barnes (1973). O processamento de dados químicos de águas subterrâneas usando programas deste tipo está se tornando praticamente um processo padrão quando se deseja interpretar análises químicas num contexto geoquímico.

3.4 Efeitos dos Gradientes de Concentração

A difusão em soluções é o processo pelo qual os constituintes iônicos ou moleculares da solução se movem sob a influência da sua atividade cinética na direção do seu gradiente de concentração. A difusão ocorre na ausência de qualquer movimento hidráulico da solução. Se a solução está fluindo, a difusão é um mecanismo que, juntamente com a dispersão mecânica, causa a mistura de componentes iônicos ou moleculares. A difusão cessa apenas quando os gradientes de concentração se tornam inexistentes. O processo de difusão é referido muitas vezes como *auto-difusão, difusão molecular, ou difusão iônica*.

A massa do soluto que passa através de uma determinada seção transversal por unidade de tempo é proporcional ao gradiente de concentração. Isso é conhecido como a *primeira lei de Fick* e pode ser expressa como

$$F = -D\frac{dC}{dx} \tag{3.44}$$

onde *F*, que é o fluxo de massa, corresponde à massa de soluto por unidade de área por unidade de tempo $[M/L^2T]$; *D* é o coeficiente de difusão $[L^2/T]$; *C* é a concentração de

soluto $[M/L^3]$; e dC/dx é o gradiente de concentração, o qual é negativo na direção da difusão. Os coeficientes de difusão para eletrólitos em soluções aquosas são bem conhecidos. Os principais íons em águas subterrâneas (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻) têm coeficientes na faixa de 1x10⁻⁹ a 2x10⁻⁹ m²/s a 25°C (Robinson & Stokes, 1965). Os coeficientes de difusão são dependentes da temperatura. A 5°C, por exemplo, os coeficientes são cerca de 50% menores. O efeito da intensidade iônica é muito pequeno.

Em meios porosos, os coeficientes de difusão aparentes para estes íons são muito menores do que em água. Isso ocorre porque os íons seguem caminhos de difusão mais longos, causados pela presença de partículas na matriz sólida e pela adsorção nos sólidos. O coeficiente de difusão aparente para espécies não adsorvidas em meio poroso, *D**, é representado pela relação

$$D^* = \omega D \tag{3.45}$$

onde ω , que é menor que 1, é um coeficiente empírico que considera o efeito da fase sólida do meio poroso sobre a difusão. Em estudos laboratoriais de difusão de íons não adsorvidos em materiais geológicos porosos, valores de ω entre 0,5 e 0,01 são comumente observados.

A partir da primeira lei de Fick e da equação de continuidade, é possível derivar uma equação diferencial que relaciona a concentração de uma substância difusora ao espaço e ao tempo. Em uma dimensão, esta expressão, conhecida como segunda lei de Fick, é

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{3.46}$$

Para obter uma indicação das taxas nas quais os solutos podem difundir em materiais geológicos porosos, consideraremos uma situação hipotética em que dois estratos de solo, contendo diferentes concentrações de soluto, estão em contato. Assume-se que os estratos são saturados com água e que os gradientes hidráulicos são insignificantes. Em um momento inicial, um dos estratos tem uma espécie de soluto *i* à concentração C_0 . No outro estrato, a concentração inicial de *i* é pequena o suficiente para ser aproximada como zero. Devido ao gradiente de concentração através da interface, o soluto difundirá a partir da camada de maior concentração para a camada de concentração mais baixa. Também será assumido que a concentração de soluto na camada de maior concentração de soluto fosse mantida em equilíbrio por dissolução mineral. Os valores de *C* na direção *x* ao longo do tempo *t* podem ser calculados a partir da relação (Crank, 1956)

$$C_i(x,t) = C_o erfc\left(\frac{x}{2}\sqrt{D^*t}\right)$$
(3.47)

onde *erfc* é a função de erro complementar (Apêndice V). Assumindo um valor de 5×10^{-10} m²/s para *D**, o perfil de concentração do soluto em intervalos de tempo específicos pode ser calculado. Por exemplo, se escolhermos uma concentração relativa *C*/*C*₀ de 0,1 e uma distância *x* de 10 m, a Eq. (3.47) indica que o tempo de difusão seria de

aproximadamente 500 anos. É evidente, portanto, que a difusão é um processo relativamente lento. Em zonas de fluxo ativo de águas subterrâneas, seus efeitos são geralmente mascarados pelos efeitos do movimento da massa de água. Entretanto, em reservatórios de baixa permeabilidade, como argila ou xisto, em que as velocidades das águas subterrâneas são pequenas, a difusão durante períodos de tempo geológico pode ter uma forte influência na distribuição espacial dos constituintes dissolvidos. Isto é discutido mais adiante nas Seções 7.8 e 9.2.

Investigações laboratoriais mostraram que argilas compactadas podem atuar como membranas semipermeáveis (Hanshaw, 1962). As membranas semipermeáveis restringem a passagem de íons enquanto permitem a passagem, relativamente irrestrita, de espécies eletricamente neutras. Se as águas de estratos de solo separados por uma camada de argila compactada tiverem concentrações iônicas diferentes, a concentração da água nesses estratos também deve ser diferente. Devido ao fato de moléculas de água como espécies não carregadas poderem se mover através de membranas de argila semipermeáveis, segue-se que, sob condições de gradientes hidráulicos insignificantes através da membrana, o movimento da zona de maior concentração de água (zona de menor salinidade) para a zona de menor concentração de água (zona de maior salinidade) ocorreria por difusão. Se a zona de maior salinidade for um sistema fechado, o movimento de difusão da água através da argila para essa zona fará com que a pressão do fluido nela aumente. Se a zona de menor salinidade for um sistema fechado, a pressão de seu fluido diminuirá. Este processo de desenvolvimento de um diferencial de pressão através da argila é conhecido como osmose. A pressão osmótica de equilíbrio através da argila é o diferencial de pressão que existirá quando o efeito da difusão de água é equilibrado pelo diferencial de pressão. Quando isso ocorre, a migração de água através da argila cessa. Em experimentos laboratoriais, a pressão osmótica através de uma membrana semipermeável separando soluções de diferentes concentrações é medida aplicando um diferencial de pressão suficiente para impedir a difusão de água. Nas bacias sedimentares, a osmose pode causar diferenciais de pressão significativos nos estratos argilosos, mesmo que o diferencial de pressão osmótica de equilíbrio não seja alcançado.

Muitas equações têm sido usadas para expressar a relação entre o diferencial de pressão osmótica e a diferença na concentração de soluções através de membranas semipermeáveis. Uma delas, que pode ser derivada de argumentos termodinâmicos (Babcock, 1963), é

$$P_{0} = \frac{RT}{V_{H_{2}O}} ln(\frac{[H_{2}O]^{T}}{[H_{2}O]^{T}})$$
(3.48)

onde P_0 é o diferencial de pressão hidrostática causada pela osmose, *R* é a constante dos gases ideais (0,0821 litro·bar/K·mol), *T* é a temperatura em graus Kelvin, V_{H20} é o volume molar da água pura (0,018L/mol a 25°C), e $[H_20]^{II}$ e $[H_20]^{II}$ são as atividades da água nas soluções mais salina e menos salina, respectivamente. Os valores para a

atividade da água em várias soluções salinas estão listados em Robinson & Stokes (1965). Usando a Eq. (3.48), pode-se demonstrar que as diferenças de salinidade, que não são incomuns em águas subterrâneas de bacias sedimentares, podem causar grandes pressões osmóticas, desde que haja argila ou xisto compactados e sem fraturas que separem as zonas de salinidade. Por exemplo, considere dois aquíferos de arenito, aquífero I e aquífero II, separados por uma camada de argila compactada. Se a água em ambos os aquíferos possuem altas concentrações de NaCl, uma com NaCl a 6% e a outra a 12%, a razão da atividade da água será 0,95, que, após a substituição na Eq. (3.48), produz uma diferença de pressão osmótica entre os dois aquíferos de 68 bars. Este é o equivalente a 694 metros de coluna d'água (expresso em termos de água pura). Este seria certamente um diferencial de pressão impressionante em qualquer bacia sedimentar. No entanto, para que grandes diferenciais de pressão osmótica ocorram, é necessário que as condições hidroestratigráficas sejam tais que a pressão osmótica se desenvolva muito mais rapidamente que a pressão que é dissipada pelo fluxo do fluido da zona de alta pressão para a zona de baixa pressão.

3.5. Dissolução e Solubilidade Mineral

Solubilidade e a Constante de Equilíbrio

Quando a água entra em contato com minerais, a sua dissolução começa e continua até que as concentrações de equilíbrio sejam atingidas na água ou até todos os minerais serem consumidos. A *solubilidade* de um mineral é definida como a massa de um mineral que se dissolverá num volume unitário de solução sob condições específicas. As solubilidades dos minerais encontrados nas águas subterrâneas são afetadas por seu fluxo, provocando uma variação em diferentes ordens de magnitude. Assim, dependendo dos minerais com os quais o fluxo da água entrou em contato ao longo do tempo, a água subterrânea pode apresentar uma quantidade ligeiramente maior em sólidos dissolvidos do que as águas provenientes das chuvas, ou se tornar muito mais salgada do que a água do mar.

A Tabela 3.6 indica as solubilidades de diversos minerais sedimentares em água pura a 25°C e 1 bar de pressão. A tabela também lista as reações de dissolução para esses minerais e as constantes de equilíbrio para reações a 25°C e 1 bar. A solubilidade de minerais carbonáticos é depende da pressão parcial de CO_2 . As solubilidades da calcita e dolomita são mostradas na Tabela 3.6, em duas pressões parciais diferentes (10⁻³ bar e 10⁻¹ bar), como um indicador da gama de valores relevantes para a água subterrânea natural.

A comparação entre as solubilidades minerais e constantes de equilíbrio mostra que as magnitudes relativas das constantes de equilíbrio são uma má aproximação das solubilidades relativas dos minerais, uma vez que nas relações de equilíbrio, as atividades dos íons ou moléculas são aumentadas exponencialmente pelo número de mols na expressão de dissociação balanceada. Por exemplo, a solubilidade da calcita em água pura à $P_{CO2} = 10^{-1}$ bar é 500 mg/L e a solubilidade da dolomita, sob as mesmas condições, é aproximadamente a mesma (480 mg/L), porém, as constantes de equilíbrio diferem em oito ordens de magnitude, pois, o parâmetro $[CO_3^{-2}]$ é elevado ao quadrado na expressão K_{dol} . Outro exemplo é a hidroxiapatita, que apresenta uma solubilidade de 30 mg/L em pH 7 e, ainda assim, possui constante de equilíbrio de $10^{-55,6}$, que é um valor que pode transmitir a impressão errônea de que a solubilidade do mineral não é importante.

Mineral	Reação de Dissociação	Constante de equilíbrio, K_{eq}	Solubilidade em pH 7 (mg/L ou g/m ³)
Gibbsita	$Al_2O_3 \cdot 2H_2O + H_2O = 2Al^{3+} + 6OH^{-}$	10 ⁻³⁴	0,001
Quartzo	$SiO_2 + 2H_2O = Si(OH)_4$	10 ^{-3,7}	12
Hidroxiapatita	$Ca_5OH(PO_4)_3 = 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^{-1}$	10 ^{-55,6}	30
Silica amorfa	$SiO_2 + 2H_2O = Si(OH)_4$	10 ^{-2,7}	120
Fluorita	$CaF_2 = Ca^{2+} + 2F^{-}$	10 ^{-9,8}	160
Dolomita	$CaMg(CO_3)_2 = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$	10 ^{-17,0}	90,*480†
Calcita	$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	10 ^{-8,4}	100,*500†
Gipso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	10 ^{-4,5}	2100
Silvita	$KCl = K^+ + Cl^-$	$10^{+0.9}$	264.000
Epsomita	$MgSO_4$. $7H_2O = Mg^{2+} + SO_4^{2-} + 7H_2O$	_	267.000
Mirabilita	Na_2SO_4 . $10H_2O = 2Na^{2+} + SO_4^{2-} + 10H_2O$	10 ^{-1,6}	280.000
Halita	$NaCl = Na^+ + Cl^-$	10 ^{+1,6}	360.000

Tabela 3.6 Reações de dissociação, constantes de equilíbrio e solubilidades de alguns minerais q	lne
dissolvem congruentemente em água a 25°C e 1 bar de pressão total	

*Pressão Parcial de $CO_2 = 10^{-3}$ bar

†Pressão Parcial de $CO_2 = 10^{-1}$ bar

Fonte: Dados de solubilidade extraídos de Seidell, 1958.

Todos os minerais listados na Tabela 3.6 normalmente são dissolvidos *congruentemente*. Isto significa que todos os produtos das reações de dissolução mineral são formas dissolvidas, com ausência de substâncias sólidas. Muitos minerais que exercem influência sobre a evolução química das águas subterrâneas dissolvem de

maneira incongruente, ou seja, um ou mais produtos da dissolução podem ocorrer na forma de minerais ou substâncias sólidas amorfas. A maioria dos silicatos aluminosos dissolvem incongruentemente, como feldspato e albita.

$$NaAlSi_3O_8(s) + H_2CO_3 + \frac{9}{2}H_2O \rightleftharpoons$$
albita
(3.49)

$$Na^{+} + HCO_{3}^{-} + 2H_{4}SiO_{4} + Al_{2}Si_{2}O_{3}(OH)_{4}(s)$$

caulinita

Nesta reação, a albita se dissolve através da lixiviação do ácido carbônico (H_2CO_3) , resultando em produtos dissolvidos e o mineral argiloso caulinita. Essa é uma reação comum em águas subterrâneas situadas em terrenos graníticos. Aplicando a lei de ação das massas,

$$K_{alb-caul} = \frac{[Na^+][HCO_3^-][H_4SiO_4]^2}{[H_2CO_3]}$$
(3.50)

onde a constante de equilíbrio *K* depende da temperatura e pressão. Se a pressão parcial de CO_2 é especificada, é evidente nas Eqs. (3.18), (3.31), e (3.32) que $[H_2CO_3]$ e $[HCO_3^{-1}]$ também são especificados. As solubilidades da albita e outros cátions de aluminossilicatos são elevadas conforme o aumento da pressão parcial de CO_2 .

Efeito da Intensidade lônica

A comparação de solubilidades dos minerais em água pura e água hipersalina atesta que a salinidade incrementa as solubilidades, sendo resultado do chamado *efeito da intensidade (força) iônica*, pois, o aumento da solubilidade acontece devido às diminuições nos coeficientes de atividade como resultado do incremento da intensidade iônica. Como exemplo, pode-se escrever a expressão da constante de equilíbrio do gipso

$$K_{gip} = [\gamma_{Ca^{2+}} + \gamma_{SO_4^{2-}}][(Ca^{2+})(SO_4^{2-})]$$
(3.51)

onde γ é o coeficiente de atividade e os parâmetros entre parênteses são expressos em molalidade. A Figura 3.3 mostra que, se a intensidade iônica aumenta, então, diminuem os valores de $\gamma_{Ca^{2+}}$ e $\gamma_{SO_4^{2-}}$. Em contrapartida, na Eq. (3.51), as concentrações de Ca²⁺ e SO₄²⁻devem aumentar, resultando numa maior solubilidade mineral nas condições de temperatura e pressão dadas. Este efeito é ilustrado na Figura 3.6, pois, a solubilidade do gipso mais que triplica em virtude do efeito da intensidade iônica. Outros exemplos, descritos no Capítulo 7, indicam que o efeito da intensidade iônica pode desempenhar papel importante na evolução química das águas subterrâneas naturais e contaminadas.



Figura 3.6 Solubilidade de gipso em soluções aquosas de diferentes concentrações de NaCl a 25°C e 1 bar (conforme Shternina, 1960).

O Sistema Carbonato

Estima-se que mais de 99% do carbono da Terra encontra-se em minerais carbonáticos, dos quais calcita, $CaCO_3$, e dolomita, $CaMg(CO_3)_2$, são os mais importantes. Em quase todo terreno sedimentar e em muitas áreas de rochas metamórficas e ígneas, a água subterrânea está em contato com minerais carbonáticos durante pelo menos parte da história de seu fluxo. A capacidade da zona de águas subterrâneas em minimizar efeitos adversos de vários tipos de poluentes pode ser dependente de interações que envolvem a água e os minerais carbonáticos. A interpretação de datações por carbono-14 de águas subterrâneas requer um entendimento de como a água interagiu com esses minerais. No equilíbrio, as reações entre a água e os minerais carbonáticos calcita e dolomita podem ser expressas como

$$K_{cal} = [Ca^{2^+}][CO_3^{2^-}]$$
(3.52)

$$K_{dol} = [Ca^{2^+}][Mg^{2^+}][CO_3^{2^-}]^2$$
(3.53)

onde as constantes de equilíbrio dependem da temperatura e pressão.

Se os minerais dissolvem-se em água que contém um suprimento abundante de $CO_2(g)$, a uma pressão parcial constante, a concentração de CO_2 dissolvido (expressa como ácido carbônico, H_2CO_3) permanece constante, como indicado pela Eq. (3.18). É instrutivo representar o processo de dissolução da calcita como

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$$

$$(3.54)$$

o qual indica que a dissolução é acompanhada do consumo de ácido carbônico. Quanto maior P_{CO_2} , maior é a quantidade de H_2CO_3 disponível para consumo, de modo que a reação desloca-se para a direita para atingir o equilíbrio.

Um sistema aquoso em que o CO_2 dissolvido é constante devido à interação relativamente desobstruída com um ambiente abundantemente gasoso com P_{CO_2} constante, assim como a atmosfera terrestre, é comumente referido no contexto de dissolução mineral como um *sistema aberto*. Se o H_2CO_3 consumido por reações água-mineral não é reabastecido a partir de um reservatório gasoso, o sistema é definido como um *sistema fechado*.

Substituindo as Eqs. (3.18), (3.31) e (3.32) na Eq. (3.52) e rearranjando o produto, tem-se que

$$[H^{+}] = \left\{ \frac{K_{H_2CO_3} \cdot K_{HCO_3} \cdot K_{CO_2}}{K_{cal}} \cdot P_{CO_2} \left[Ca^{2^+} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}$$
(3.55)

Os termos entre colchetes são atividades e P_{CO_2} é expressa em bars. Valores para as constantes de equilíbrio no intervalo 0-30°C estão listados na Tabela 3.7. A 25°C, a Eq. (3.55) simplifica para

$$[H^{+}] = 10^{-4.9} \{ [Ca^{2+}] P_{CO_2} \}^{\frac{1}{2}}$$
(3.56)

 Tabela 3.7 Constantes de equilíbrio para calcita, dolomita e principais espécies de carbonato aquoso em água pura, 0-30°C, e 1 bar de pressão total

Temperatura (°C)	$pK^*_{CO_2}$	$pK_{H_2CO_3}$	pK_{HCO_3}	pK_{cal}	pK_{dol}
0	1,12	6,58	10,62	8,340	16,56
5	1,20	6,52	10,56	8,345	16,63
10	1,27	6,47	10,49	8,355	16,71
15	1,34	6,42	10,43	8,370	16,79
20	1,41	6,38	10,38	8,385	16,89
25	1,47	6,35	10,33	8,400	17,0
30	1,67	6,33	10,29	8,51	17,9

 $*pK = -\log K$.

FONTES: Garrels & Christ, 1965; Langmuir, 1971
Para calcular a solubilidade da calcita sob pressão parcial de CO_2 específica, uma outra equação é necessária. Nesta etapa, neste tipo de problema de equilíbrio água-mineral, é apropriado utilizar-se da equação de eletroneutralidade. Para o caso da dissolução da calcita em água pura, a expressão da eletroneutralidade é

$$2(Ca^{2+}) + (H^+) \rightleftharpoons (HCO_3^-) + 2(CO_3^{2-}) + (OH^-)$$
(3.57)

Os termos nesta equação são expressos em molalidade. Para o intervalo de interesse de P_{CO_2} em estudos de águas subterrâneas, os termos de (H⁺) e (OH⁻) são desprezíveis quando comparados aos outros termos na mesma equação. As Equações (3.56) e (3.57) podem ser combinadas e com substituições das Eqs. (3.18), (3.31) e (3.32) podem ser expressas como polinômio em termos de duas variáveis e dos coeficientes de atividade. Para uma P_{CO_2} específica, soluções interativas podem ser obtidas por computador. Soluções manuais também podem ser obtidas com pequeno grau de dificuldade por meio do método de aproximações sucessivas delineado por Garrels & Christ (1965) e Guenther (1975). Como uma primeira aproximação, uma abordagem conveniente é assumir que (HCO₃⁻) é grande comparado a (CO₃²⁻). A Figura 3.5(a) indica que esta hipótese é válida para soluções com valores de pH inferiores a 9, o que inclui quase todas as águas naturais, desde que as concentrações de cátions que complexam CO₃²⁻ sejam baixas. A Equação (3.57), portanto, se reduz a

$$(Ca^{2^+}) = \frac{(HCO_3^-)}{2} \tag{3.58}$$

Após a calcita dissolver-se até o equilíbrio a uma determinada P_{CO_2} , as espécies dissolvidas na água podem ser obtidas por meio dos seguintes passos: (1) atribuir um valor arbitrário de $[H^+]$ para a Eq. (3.55) e então calcular um valor para $[Ca^{2+}]$; (2) estimar um valor de intensidade iônica utilizando [Ca²⁺] obtida no passo (1) e um valor de HCO₃⁻ obtido da Eq. (3.58); (3) obter uma estimativa para Υ_{Ca}^{2+} e $\Upsilon_{HCO_3}^{--}$ a partir da Figura 3.3 e então calcular (Ca²⁺) pela relação (Ca²⁺) = $[Ca^{2+}]/\Upsilon_{Ca}^{2+}$; (4) utilizando P_{CO_2} específica e a $[H^+]$ escolhida no passo (1), calcular $[HCO_3^-]$ utilizando as Eqs. (3.18) e (3.31); (5) converter [HCO₃] para (HCO₃) a partir da relação do coeficiente de atividade; e (6) comparar o valor de (Ca²⁺) obtido pelo passo (1) com o valor calculado de $(HCO_3)/2$ no passo (5). Se os dois valores calculados forem iguais ou perto disto, a Eq. (3.57) foi satisfeita e uma solução para o problema foi obtida. Se eles forem desiguais, a sequência de passos computacionais deve ser repetida utilizando uma nova seleção para [H⁺]. Nestes tipos de problemas, uma solução aceitável pode ser obtida, normalmente, após duas ou três iterações. Os resultados destes tipos de cálculos para a dissolução da calcita em equilíbrio na água pura sob várias condições fixas de P_{CO_2} e temperatura são ilustrados na Figura 3.7, a qual indica que a solubilidade é fortemente dependente de $P_{CO_2}\,$ e que os valores de equilíbrio de [H⁺] ou pH variam acentuadamente com P_{CO_2} . O procedimento de cálculo não incluiu pares de íons como CaCO₃⁰ e CaHCO₃⁺, os quais ocorrem em pequenas concentrações em soluções aquosas diluídas saturadas com CaCO₃. Da Figura 3.7 fica aparente que as linhas de concentração do Ca²⁺ e do HCO₃⁻ são paralelas (distantes apenas 0.30 unidades de medida). Isto indica que a reação na Eq. (3.54) representa com precisão o processo de dissolução no intervalo de condições de $P_{CO_2}\,$ característica do ambiente de água subterrânea, onde a $P_{CO_2}\,$ é quase invariavelmente maior que 10⁻⁴ bar. Isto explica porque o HCO₃⁻, ao invés do CO₃²⁻, constitui a espécie iônica de carbono inorgânico dissolvido dominante em águas subterrâneas.

Se a água ficar carregada com CO_2 , o que pode ocorrer devido ao contato com a atmosfera terrestre ou da zona do solo, e então interagir com calcita ou dolomita numa zona isolada da fonte gasosa de CO_2 , como a zona de água subterrânea, então, a dissolução ocorrerá, porém, a concentração de espécies dissolvidas no equilíbrio será diferente. Neste processo de dissolução, em sistema fechado, o ácido carbônico é consumido, não sendo reabastecido exteriormente ao sistema, na medida em que a dissolução ocorre. Para esta condição, a Eq. (3.18) indica que P_{CO_2} também deve diminuir na medida em que a reação avança em direção ao equilíbrio.

Os minerais carbonáticos são menos solúveis sob condições de sistema fechado e possuem valores de pH de equilíbrio maiores. No caso de sistema fechado, o carbono inorgânico dissolvido é derivado do CO_2 dissolvido presente, na medida em que a dissolução se inicia e quando a calcita e/ou dolomita se dissolvem. No caso de sistema aberto, o CO_2 continua a entrar na solução a partir da atmosfera, na medida em que a dissolução avança. Neste caso, o carbono inorgânico dissolvido total consiste do CO_2 inicial, do CO_2 reabastecido e também dos minerais. Como indicado no Capítulo 7, estas diferenças podem ser cruciais para a interpretação da evolução química da água subterrânea em terreno carbonático e na avaliação de datação por carbono-14.



Figura 3.7 Espécies dissolvidas na água em equilíbrio com calcita em

função da dissolução em sistema aberto de P_{CO_2} (segundo Guenther, 1975).

O Efeito do Íon Comum

Em algumas situações, a adição de íons por dissolução de um mineral pode influenciar a solubilidade de outro mineral em maior grau do que o efeito exercido pela mudança de coeficientes de atividade. Se um eletrólito que não contenha Ca^{2+} ou CO_3^{2-} for adicionado a uma solução aquosa saturada com calcita, a solubilidade da calcita aumentará por causa do efeito da intensidade iônica. Contudo, se um eletrólito que contenha Ca^{2+} ou CO_3^{2-} for adicionado, a calcita precipitará porque o produto $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ deve se ajustar para atingir um valor igual à constante de equilíbrio K_{cal} . Esse processo é conhecido

como o efeito do íon comum.

A água em movimento através de uma zona de água subterrânea contendo $Ca^{2+} e CO_3^{2-}$ suficientes para que seu produto de atividade se iguale a K_{cal} pode encontrar estratos que contenham gipsita. A dissolução da gipsita,

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \to Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$$
 (3.59)

faz com que a intensidade iônica e a concentração de Ca²⁺ aumentem. Expressa em termos de molalidade e coeficientes de atividade, a constante de equilíbrio para calcita é

$$K_{cal} = \Upsilon_{Ca}^{2+} \cdot \Upsilon_{CO3}^{2-} \cdot (Ca^{2+})(CO_3^{2-})$$

A dissolução da gipsita faz com que o produto do coeficiente de atividade Υ_{Ca}^{2+} . Υ_{CO3}^{2-} diminua. Porém, devido a contribuição de íons Ca²⁺ da gipsita dissolvida, o produto (Ca²⁺)(CO₃²⁻) aumenta em uma proporção muito maior. Assim sendo, para que a solução permaneça em equilíbrio com relação à calcita, a precipitação da mesma deve ocorrer. As solubilidades de calcita e gipsita em água com diferentes concentrações de NaCl são mostradas na Figura 3.8. Para um dado teor de NaCl, a presença de cada mineral, calcita ou gipsita, causa diminuição na solubilidade do outro. Devido ao efeito da intensidade iônica, ambos os minerais aumentam em solubilidade em concentrações mais elevadas de NaCl.



Figura 3.8 Solubilidade de gipsita e calcita em água com diferentes concentrações de NaCl dissolvido, 25°C, P_{CO2}=1 bar (segundo Shternina & Frolova, 1945).

Desequilíbrio e Índice de Saturação

Considerando a Eq. (3.2) numa condição de desequilíbrio, a relação entre os reagentes e os produtos pode ser representada como

$$Q = \frac{[D]^{d}[E]^{e}}{[B]^{b}[C]^{c}}$$
(3.60)

onde Q é o quociente da reação e os outros parâmetros são como expressos na Eq.(3.3).

A razão seguinte é uma comparação útil entre o estado de uma reação de dissolução – precipitação mineral num ponto específico no tempo ou espaço e a condição de equilíbrio termodinâmico:

$$S_i = \frac{Q}{K_{eq}} \tag{3.61}$$

onde S_i é chamado de *índice de saturação*. Para calcita em contato com água subterrânea (veja Seção 3.2), o índice de saturação é:

$$S_{i} = \frac{[Ca^{2+}][CO_{3}^{2-}]}{K_{cal}}$$
(3.62)

As atividades iônicas no numerador podem ser obtidas por meio de análises de amostras de águas subterrâneas e Eq. (3.32), enquanto que a constante de equilíbrio K_{cal} pode ser obtida a partir de dados de energia livre, ou diretamente de valores conhecidos da constante de equilíbrio, como na Tabela 3.7.

Se $S_i > 1$, a água contém um excesso de constituintes iônicos. A reação [Eq. (3.4)] deve, portanto, deslocar-se para esquerda, o que requer a precipitação do mineral. Se $S_i < 1$, a reação desloca-se para a direita à medida que o mineral se dissolve. Se $S_i = 1$, a reação está em equilíbrio, o que significa que está saturada com relação ao mineral em questão. Com a relação do índice de saturação, é possível comparar o estado de amostras reais de água com condições de equilíbrio calculadas para reações específicas mineral-água. Para que o índice de saturação seja de interesse, o mineral não precisa estar efetivamente presente na zona de água subterrânea. Contudo, o conhecimento da composição mineralógica é necessário caso se queira obter uma compreensão detalhada do comportamento geoquímico e controle da água.

Alguns autores expressam o índice de saturação na forma logarítmica, sendo que, nesse caso, um valor de índice igual a zero indica a condição de equilíbrio. O índice de saturação aparece em algumas publicações como índice de desequilíbrio porque, em algumas situações, a água subterrânea está mais comumente em desequilíbrio do que em equilíbrio com relação aos minerais comuns.

3.6 Processos de Oxidação e Redução

Estados de Oxidação e Reações Redox

Muitas reações que ocorrem no ambiente de águas subterrâneas envolvem a transferência de elétrons entre constituintes dissolvidos, gasosos ou sólidos. Como resultado das transferências de elétrons, há mudanças nos estados de oxidação dos reagentes e produtos. O *estado de oxidação*, algumas vezes referido como *número de oxidação*, representa uma carga hipotética que um átomo teria se o íon ou molécula fosse dissociado. Os estados de oxidação que podem ser atingidos pelos elementos de estado de multi oxidação mais importantes que ocorrem na água subterrânea estão listados na Tabela 3.8, que também contém algumas regras que podem ajudar a deduzir o estado de oxidação a partir da fórmula da substância. Algumas vezes existem incertezas na atribuição de perdas ou ganhos de elétrons a um átomo em particular, especialmente quando as reações envolvem ligações covalentes. Neste livro, algarismos romanos são usados para representar estados de oxidação, enquanto que algarismos arábicos representam valências reais.

Tabela 3.8 Regras para atribuição de estados de oxidação e alguns exemplos

negrus pura annonição de estados de ostadção	Regras pe	ıra atribuiçã	ão de estados	de oxidação
--	-----------	---------------	---------------	-------------

1. O estado de oxidação de elementos isolados e substâncias simples é zero.

2. O estado de oxidação de um elemento na forma iônica simples é igual à carga do íon.

3. O estado de oxidação do oxigênio em compostos oxigenados é -2. As únicas exceções são O_2 , O_3 (veja regra 1), OF_2 (onde é +2), e peróxidos como H_2O_2 e outros compostos com ligações -O-O-, onde é -1.

4. O estado de oxidação do hidrogênio é +1, exceto em H₂ e em compostos onde H está combinado com elemento menos eletronegativo.

5.	A soma dos estados de oxidação para moléculas é zero, e	para íons ou complexos e	é igual à carga formal nas espécies
Exemplo	os:		

Compostos o	de carbono	Compostos	de enxofre	Compostos d	le nitrogênio	Composto	s de ferro
Substância	Estado de	Substância	Estado de	Substância	Estado de	Substância	Estado de
	Oxidação		Oxidação		Oxidação		Oxidação
	(C)		(S)		(N)		(Fe)
HCO ₃ ⁻	+IV	S	0	N ₂	0	Fe	0
CO_{3}^{2}	+IV	H_2S	-II	SCN ⁻	+II	FeO	+II
CO,	+IV	HS ⁻	-II	N ₂ O	-III	Fe(OH),	+II
CH ₂ O	0	FeS ₂	-I	NH_4	+III	FeCO ₃	+II
$C_{6}H_{12}O_{6}$	0	FeS	-II	NO_2^-	+V	Fe ₂ O ₃	+III
CH_4	-IV	SO_{3}^{2}	+IV	NO ₃ ⁻	-III	Fe(OH) ₃	+III
CH ₃ OH	-II	SO_{4}^{2}	+VI	HCN	-I	FeOOH	+III

FONTE: Gymer, 1973; Stumm & Morgan, 1970.

Em reações de óxido-redução, que serão referenciadas como reações redox, não existem elétrons livres. Toda oxidação é acompanhada de uma redução e vice versa, de modo que um balanço de elétrons é sempre mantido. Por definição, oxidação é a perda de elétrons e redução é o ganho de elétrons. Isso é ilustrado pela expressão da reação redox para a oxidação do ferro:

$$O_2 + 4Fe^{2+} + 4H^+ = 4Fe^{3+} + 2H_2O$$
(3.63)

Para cada sistema redox, semi-reações podem ser escritas da seguinte forma:

estado oxidado +
$$ne$$
 = estado reduzido (3.64)

A reação redox para ferro pode, assim, ser expressa por meio das semi-reações

$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$$
 (redução) (3.65)

$$4Fe^{2+} = 4Fe^{3+} + 4e \text{ (oxidação)}$$
 (3.66)

Na semi-reação de redução, o estado de oxidação do oxigênio vai de zero (oxigênio como O_2) para –II (oxigênio em H_2O). Há, dessa forma, uma liberação de quatro elétrons porque 2 mols de H_2O se formam a partir de 1 mol de O_2 e 4 mols de H^+ . Na semi-reação de oxidação, 4 mols de Fe(+II) vão para 4 mols de Fe(+III), com um ganho de quatro elétrons. A reação redox completa [Eq. (3.63)] expressa o efeito líquido da transferência de elétron e, portanto, não contém elétrons livres. Ao escrever semi-reações, cuidados devem ser tomados para garantir que elétrons em cada lado da equação estejam balanceados. Estas reações não precisam envolver oxigênio e hidrogênio, embora a maioria das reações redox que ocorrem em zona de água subterrânea envolva pelo menos um desses elementos. O conceito de oxidação e redução, em termos de mudanças nos estados de oxidação, é ilustrado na Figura 3.9. Uma lista de semi-reações que representam a maioria dos processos redox que ocorrem na água subterrânea é apresentada na Tabela 3.9.



Figura 3.9 Oxidação e redução em relação a estados de oxidação

Tabela 3.9 Semi-reações redox para muitos constituintes que ocorrem no ambiente das águas
subterrâneas

(1)	0,	(18)	$SO_{4}^{2-}H_{2}O$
(1) (2)	$H^+_{(g)}$	(19)	$H_2 S_{(g)}$
(3)	$H_2O + OH^-$	(20)	Fe^{3+}
(4)	NO_3^-	(21)	$Fe(OH)_{3(s)} + HCO_3^{-1}$
(5)	NO_3^-	(22)	$Fe(OH)_{3(s)}$
(6)	NO_3^-	(23)	$Fe(OH)_{3(s)}$
(7)	NO_2^-	(24)	
(8)	NO_3^-	(25)	$S_{(s)} + e \rightleftharpoons FeS_{2(s)}$
(9)	NO_2^-	(26)	$SO_4^{2-} + e \rightleftharpoons FeS_{2(s)}H_2O$
(10)	${}^{1}_{6}N_{2(g)}$	(27)	$Fe(OH)_{2(s)} SO_4^{2-}$
(11)	CH ₂ O	(28)	$Fe(CO_{3})_{(s)} SO_{4}^{2-} + HCO_{3}^{-}$
(12)	$CO_{2(g)}$	(29)	$MnO_{2(s)} + HCO_3$
(13)	CH_2O	(30)	Mn^{2+}
(14)		(31)	MnCO ₃
(15)	CH ₃ OH	(32)	$MnOOH_{(s)}$
(16)	$SO_4^{2-}H_2O$	(33)	MnO_2
(17)	SO_{4}^{2-}		

Consumo de Oxigênio e Matéria Orgânica

Os rios e lagos não poluídos geralmente têm condições oxidantes devido à mistura com oxigênio da atmosfera terrestre. Nos sistemas de águas subterrâneas, no entanto, a tendência é de redução do oxigênio para condições redutoras. A água que circula pela zona de água subterrânea é geralmente isolada da atmosfera terrestre, não sendo reposto o oxigênio que é consumido por reações hidroquímicas e bioquímicas. Para que a redução de constituintes inorgânicos ocorra, outros constituintes devem ser oxidados. O composto geralmente oxidado é a matéria orgânica. As reações são catalisadas por bactérias ou enzimas isoladas, que fornecem energia, facilitando o processo de transferência de elétrons. Nesta discussão, consideraremos que as reações ocorrem termodinamicamente numa direção apropriada, sem preocupação com os processos bioquímicos associados. Para ilustrar o processo de oxidação da matéria orgânica, um carboidrato simples, CH₂O, é utilizado como doador de elétrons, embora numerosos outros compostos orgânicos, tais como polissacarídeos, sacarídeos, ácidos graxos, aminoácidos e fenóis, possam ser o composto orgânico envolvido no processo redox.

$${}^{1}/_{4}CH_{2}O + {}^{1}/_{4}H_{2}O = {}^{1}/_{4}CO_{2(g)} + H^{+} + e$$
 (3.67)

Para obter reações completas para os processos redox, a semi-reação para a oxidação da matéria orgânica representada pela Eq. (3.67) pode ser combinada com várias semi-reações para redução de compostos inorgânicos, conforme apresentado na Tabela 3.9. Combinações da Eq. (3.67) e reação (1) na Tabela 3.9 resultam na reação redox

$$O_{2(g)} + CH_2 O = CO_{2(g)} + H_2 O$$
(3.68)

a qual representa o processo de oxidação da matéria orgânica na presença de bactérias e oxigênio molecular livre. Este processo redox é a principal fonte de CO_2 . O CO_2 combina com H_2O para produzir H_2CO_3 [Eq. (3.15)], que é um ácido de força considerável, sob o ponto de vista geoquímico.

Como a solubilidade do O_2 na água é baixa (9 mg/L a 25°C e 11 mg/L a 5°C), e uma vez que a reposição de O_2 em ambientes subsuperficiais é limitada, a oxidação de uma pequena quantidade de matéria orgânica pode resultar no consumo de O_2 dissolvido. Por exemplo, a partir das relações de conservação de massa inerentes à Eq. (3.68), a oxidação de apenas 8,4 mg/L (0,28 mmol/L) de CH₂O consumiria 9 mg/L (0,28 mmol/L) de O_2 . Isto resultaria numa água sem O_2 dissolvido. A água que infiltra no solo está normalmente em contato com a matéria orgânica do solo. O consumo de O_2 e a produção de CO₂ são, portanto, processos de ampla ocorrência na região mais rasa do ambiente de subsuperfície.

A Tabela 3.10 lista algumas reações redox onde o oxigênio dissolvido é consumido. Nessas reações, os íons H⁺ são produzidos. Em muitos sistemas de águas subterrâneas, os íons H⁺ são consumidos por reações com minerais. Portanto, o pH não diminui consideravelmente. No entanto, em alguns sistemas, os minerais que reagem dessa maneira não estão presentes, de maneira que o processo de oxidação promove a acidificação da água.

Processo	Reação*	
Oxidação de sulfeto	$O_2 + \frac{1}{2}HS^- = \frac{1}{2}SO_4^{2-} + \frac{1}{2}H^+$	(1)
Oxidação de ferro	$\frac{1}{4}O_2 + Fe^{2+} + H^+ = Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_2O$	(2)
Nitrificação	$O_2 + \frac{1}{2}NH_4^{+} = \frac{1}{2}NO_3^{-} + H^{+} + \frac{1}{2}H_2O$	(3)
Oxidação de manganês	$O_2 + 2Mn^{2+} + 2H_2O = 2MnO_{2(s)} + 4H^+$	(4)
Oxidação de sulfeto de ferro†	$\frac{15}{4}O_2 + FeS_{2(s)} + \frac{7}{2}H_2O = Fe(OH)_{3(s)} + 2SO_4^{2-} + 4H^+$	(5)

 Tabela 3.10 Alguns processos inorgânicos de oxidação que consomem oxigênio dissolvido na água subterrânea

*(s), sólido

† Expresso como uma reação combinada

Quando todo o O_2 dissolvido é consumido na água subterrânea, a oxidação da matéria orgânica ainda pode ocorrer, mas os agentes oxidantes (isto é, os constituintes que sofrem redução) são NO₃, MnO₂, Fe(OH)₃, SO₄² e outros, como indicado na Tabela 3.11. Na medida em que estes agentes oxidantes são consumidos, o ambiente da água subterrânea torna-se cada vez mais reduzido. Se os processos prosseguirem suficientemente, o ambiente pode tornar-se tão fortemente reduzido que os compostos orgânicos podem sofrer degradação anaeróbia. Uma equação para este processo, que representa a conversão de matéria orgânica em metano e dióxido de carbono, é mostrada pela reação (5) na Tabela 3.11. A sequência de processos redox representada pelas reações (1) a (5) na Tabela 3.11 procede da oxidação aeróbia até à fermentação com metano, desde que (1) a matéria orgânica na forma consumível continue a estar disponível na água, (2) as bactérias que participam das reações têm nutrientes suficientes para sustentar sua existência, e (3) as variações de temperatura não são suficientemente grandes para interromper os processos bioquímicos. Em muitos sistemas de águas subterrâneas, um ou mais desses fatores é limitante, de modo que a água subterrânea não passa por todos os estágios redox. A evolução da água subterrânea através de vários estágios de oxidação e redução é descrita com mais detalhes no Capítulo 7.

 Tabela 3.11 Alguns processos redox que consomem matéria orgânica e reduzem compostos inorgânicos na água subterrânea

Processo	Equação*	
Denitrificação [†]	$CH_2O + \frac{4}{3}NO_3 = \frac{2}{5}N_{2(g)} + HCO_3 + \frac{1}{5}H^+ + \frac{2}{5}H_2O$	(1)
Redução de manganês (IV)	$CH_2O + 2MnO_{2(s)} + 3H^+ = 2Mn^{2+} + HCO_3^- + 2H_2O$	(2)
Redução de ferro (III)	$CH_2O + 4Fe(OH)_{3(s)} + 7H^+ = 4Fe^{2+} + HCO_3 + 10H_2O$	(3)
Redução de sulfato‡	$CH_2O + \frac{1}{2}SO_4^{2-} = \frac{1}{2}HS^- + HCO_3^- + \frac{1}{2}H^+$	(4)
Fermentação de metano	$CH_2O + \frac{1}{2}H_2O = \frac{1}{2}CH_4 + \frac{1}{2}HCO_3 + \frac{1}{2}H^+$	(5)

*(g), forma gasosa ou dissolvida; (s), sólido

† CH₂O representa a matéria orgânica; outros compostos orgânicos também podem ser oxidados.

 H_2S existe como espécies dissolvidas em água: HS⁻ + H⁺ = H₂S. O H₂S é a espécie dominante em pH < 7.

Condições Redox de Equilíbrio

As soluções aquosas não contém elétrons livres, mas é conveniente, no entanto, expressar processos redox como semi-reações e depois manipulá-las como se ocorressem como processos separados. Neste contexto, um parâmetro conhecido como p*E* é usado para descrever a atividade relativa de elétrons. Por definição,

$$pE = -\log\left[e\right] \tag{3.69}$$

p*E*, que é uma grandeza adimensional, é análoga à expressão de pH para a atividade do próton (íon hidrogênio). O p*E* de uma solução é uma medida da tendência de oxidação ou redução da solução. Em paralelo com a convenção de se atribuir arbitrariamente $\Delta G^{0} = 0$ para a hidratação de H⁺ (ou seja, K_{H+} = 0 para a reação H⁺ + H₂O = H₃O⁺), a mudança de energia livre para a redução de H⁺ em H₂(g) [H⁺ + *e* = ¹/₂H₂(g)] é zero. p*E* e pH são funções da energia livre envolvidas na transferência de 1 mol de prótons ou elétrons, respectivamente.

Para a semi-reação geral

$$bB + cC + ne = dD + eE \tag{3.70}$$

a lei de ação de massas pode ser escrita como

$$K = \frac{[D]^{d}[E]^{e}}{[e]^{n}[B]^{b}[C]^{c}}$$
(3.71)

Por exemplo, considere a oxidação do Fe (II) para Fe (III) pelo oxigênio livre:

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O \text{ (redução)}$$
(3.72)

$$2Fe^{2+} = 2Fe^{3+} + 2e$$
 (oxidação) (3.73)

$$\frac{1}{2}O_2 + 2Fe^{2+} + 2H^+ = 2Fe^{3+} + H_2O$$
 (reação redox) (3.74)

Neste livro, as constantes de equilíbrio das semi-reações são sempre expressas na forma reduzida. As formas oxidadas e os elétrons são escritos na esquerda e os produtos reduzidos na direita. Isto é conhecido como convenção de *Estocolmo* ou *IUPAC* (União Internacional de Física e Química Analítica). Expressando as semi-reações [Eq. (3.72) e (3.73)] em termos das constantes de equilíbrio [Eq. (3.71)] a 25°C e 1 bar, tem-se

$$K = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2} [H^+]^2 [e]^2} = 10^{41,55}$$
(3.75)

$$K = \frac{[Fe^{2^+}]}{[Fe^{3^+}][e]} = 10^{12,53}$$
(3.76)

Os valores numéricos para as constantes de equilíbrio foram obtidos a partir da Eq. (3.12), usando dados da energia livre de Gibbs a 25°C e 1 bar. Para obter expressões para as condições redox expressas como p*E*, as Eqs. (3.75) e (3.76) podem ser rearranjadas para

$$pE = 20,78 + \frac{1}{4}log\left(P_{O_{2}}\right) - pH \tag{3.77}$$

$$pE = 12,53 + log\left(\frac{[Fe^{3^+}]}{[Fe^{2^+}]}\right)$$
(3.78)

Se a reação redox [Eq. (3.74)] está em equilíbrio e se as concentrações de ferro, PO_2 , e pH são conhecidos, o p*E* obtido a partir dessas relações é o mesmo. Embora existam muitas espécies dissolvidas na solução envolvida em reações com transferência de elétrons e íons hidrogênio, no equilíbrio há apenas uma condição de p*E*, assim como há apenas uma condição de pH. Nos sistemas de águas subterrâneas, há uma interdependência de pH e p*E*. Quase todas as reações listadas na Tabela 3.9 envolvem transferências de elétrons e prótons. Se o equilíbrio for assumido, as reações que incluem o pH podem ser escritas como funções de p*E*. As representações gráficas das relações pH-p*E* são descritas abaixo.

Embora a discussão acima tenha sido baseada inteiramente no pressuposto de que os processos redox estão em equilíbrio, em situações de campo, as concentrações de espécies oxidáveis e redutíveis podem estar longe daquelas previstas usando modelos em equilíbrio. Muitas reações redox ocorrem lentamente e muitas são irreversíveis. É possível, portanto, ter vários níveis redox diferentes na mesma localidade. Há também a possibilidade de que as bactérias necessárias para catalisar muitas das reações redox existam em microambientes nos meios porosos que não são representativos do macro ambiente global no qual ocorre o fluxo principal de água subterrânea. As considerações de equilíbrio podem, no entanto, ajudar muito nossos esforços para compreender de uma maneira geral as condições redox observadas nas águas subterrâneas. Stumm & Morgan (1970), em seu texto abrangente sobre a química aquática, sugerem: "Em todas as circunstâncias, cálculos de equilíbrio fornecem condições de contorno para as quais os sistemas devem se dirigir. Além disso, os equilíbrios parciais (aqueles envolvendo alguns, porém, não todos os pares redox) são frequentes mesmo que o equilíbrio total não seja atingido. Percepções valiosas são obtidas mesmo quando diferenças são observadas entre os cálculos e as observações. A falta de equilíbrio e a necessidade de informações adicionais ou de uma teoria mais sofisticada são, então, esclarecidas"(p. 300).

A condição redox para os processos no equilíbrio pode ser expressa em termos de p*E* (adimensional), *Eh* (volts), ou ΔG (joules ou calorias). Embora nos últimos anos o p*E* tornou-se um parâmetro comumente utilizado em estudos redox, o *Eh* tem sido empregado em muitas investigações, especialmente antes da década de 1970. O *Eh* é comumente referido como o *potencial redox* e é definido como a energia ganha na transferência de 1 mol de elétrons de um oxidante para H₂. O *h* no *Eh* indica que o potencial está na escala de hidrogênio e o *E* simboliza a força eletromotriz. O p*E* e *Eh* estão relacionados por

$$pE = \frac{nF}{2,3RT}Eh \tag{3.79}$$

onde *F* corresponde à constante de Faraday (9,65×10⁴ C.mol⁻¹), *R* à constante de gás, *T* à temperatura absoluta e *n* ao número de elétrons na semi-reação. Para reações a 25 °C nas quais as semi-reações são expressas em termos de transferência de um único elétron, a Eq. (3.79) fica

$$pE = 16,9 Eh$$
 (3.80)

Eh é definido pela relação conhecida como equação de Nernst,

$$Eh (volts) = Eh^{\circ} + \frac{2,3 RT}{nF} log \left(\frac{[oxidante]}{[redutor]} \right)$$
(3.81)

onde *Eh* ° é uma condição padrão ou de referência na qual todas as substâncias envolvidas estão numa atividade unitária e n é o número de elétrons transferidos. Isto é uma convenção termodinâmica. Atividades unitárias somente podem existir em soluções infinitamente diluídas; esta condição é, portanto, hipotética. A equação que relaciona *Eh* ° diretamente à constante de equilíbrio é

$$Eh \quad ^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K \tag{3.82}$$

No estudo de sistemas aquosos os mesmos objetivos podem ser alcançados utilizando tanto p*E* como *Eh* para representar as condições redox. O parâmetro p*E* costuma ser mais utilizado por envolver representações simples de semi-reações redox em combinação com a lei de ação de massas. A facilidade em se computar indistintamente p*E* e *Eh* é desejável uma vez que as tabelas de dados termodinâmicos para reações redox são comumente expressas como valores de *Eh* ° e também porque,

em determinados sistemas aquáticos, o método adequado para a obtenção de indicativos de condição redox envolve medições de potenciais de eletrodos, como voltagem.

Fatores Microbiológicos

Os micro-organismos catalisam grande parte das reações redox que ocorrem na água subterrânea. Isso significa que, embora as reações sejam termodinamicamente espontâneas, elas requerem o efeito catalisador exercido pelos micro-organismos para procederem numa taxa adequada. Embora os micro-organismos não costumam ser considerados componentes fundamentais do ambiente das águas subterrâneas e sua influência seja eventualmente negligenciada, é necessário discutir sua importância a fim de auxiliar na compreensão das causas e efeitos dos processos redox.

Dentre os micro-organismos de maior importância para os processos redox que ocorrem na água subterrânea, estão as bactérias. Outros tipos de micro-organismos, como algas, fungos, leveduras e protozoários são também importantes, porém, em outros tipos de ambientes aquosos. As bactérias normalmente possuem tamanho entre 0,5 e 3 µm, sendo pequenas quando comparadas ao tamanho dos poros de materiais geológicos e grandes em relação ao tamanho de moléculas e íons presentes na água. A capacidade catalítica das bactérias é conferida pela atividade das enzimas que possuem. Estas enzimas são substâncias protéicas produzidas por micro-organismos vivos que possuem a capacidade de aumentar a taxa das reações redox por reduzirem a energia de ativação das reações. Esta capacidade se deve pela forte interação dos micro-organismos com moléculas complexas, representando estruturas moleculares que ocorrem entre o processo de conversão de reagentes em produtos (Pauling & Pauling, 1975). O ambiente molecular das diversas reações enzimáticas é bastante distinto da complexidade do ambiente aquoso.

As bactérias e suas enzimas estão envolvidas no processo redox a fim de adquirir energia para síntese e manutenção celular. Uma importante etapa no processo de crescimento celular bacteriano se refere à formação de moléculas armazenadoras de energia, conhecidas como adenosina trifosfato (ATP). Após a sua formação, estas moléculas de elevado potencial energético podem ser hidrolisadas por meio de reações sequenciais, liberando energia para síntese de material celular. O crescimento bacteriano é, portanto, diretamente relacionado ao número de moles de ATP formado a partir dos substratos disponíveis. Parte da energia obtida nas reações redox é utilizada para manutenção de funções celulares como mobilidade, para prevenção de um fluxo indesejado de solutos tanto para dentro como para fora da célula, ou para nova síntese de proteínas constantemente degradadas (McCarty, 1965).

Para que as bactérias consigam fazer uso do rendimento energético obtido em uma reação redox, é necessária uma troca de energia livre mínima de aproximadamente 60 kJ/mol entre reagentes e produtos (Delwiche, ,1967). A principal fonte de energia para as bactérias na zona de águas subterrâneas é proveniente da oxidação da matéria

orgânica.

As bactérias que conseguem sobreviver somente na presença de oxigênio dissolvido são conhecidas como bactérias aeróbias, enquanto que bactérias anaeróbias requerem a ausência de oxigênio para sua sobrevivência. Existem ainda bactérias facultativas que podem sobreviver tanto na ausência como na presença de oxigênio. O limite mínimo de oxigênio dissolvido necessário para a existência da maioria das bactérias aeróbias é de aproximadamente 0,05 mg/L, embora algumas espécies sejam capazes de sobreviver em ambientes com concentrações inferiores a esta. Como a maioria dos métodos comumente empregados para analisar oxigênio dissolvido possui limite de detecção próximo de 0,1 mg/L, é possível que bactérias aeróbias consigam mediar processos redox que possam parecer anaeróbios, considerando essa limitação dos métodos de análise de oxigênio dissolvido.

Diferentes espécies bacterianas podem tolerar pressões de centenas de bars, faixas de pH de 1 até 10, temperaturas próximas de zero e até mesmo acima de 75 °C, além de salinidades superiores às da água do mar. São capazes também de migrar através dos poros de materiais geológicos e, em ambientes desfavoráveis, podem ativar componentes celulares que lhes conferem resistência em ambientes extremos (Oppenheimer, 1963). Apesar destas características resilientes, existem diversos ambientes subterrâneos em que a matéria orgânica não é degradada na taxa desejada. Consequentemente, esta matéria orgânica acaba persistindo no ambiente apesar de todo o tempo disponível para que estas reações de oxidação ocorram. Quando as reações redox que requerem a atividade catalítica microbiana não ocorrem dentro da taxa esperada, é possível que exista uma limitação nutricional no ambiente, a qual pode estar influenciando negativamente a atividade microbiana. Existem diversos tipos de nutrientes. Alguns compostos de carbono, nitrogênio, enxofre e fósforo, além de diversos metais, são necessários para a composição celular bacteriana. Outros nutrientes podem atuar como doadores de elétrons ou fontes de energia, como água, amônia, glucose e H₂S, enquanto outros atuam como receptores de elétrons, como oxigênio, nitrato e sulfato. Macronutrientes são substâncias requisitadas em grandes quantidades para atuarem como elementos de base na construção celular. Já os micronutrientes são necessários em quantidades tão pequenas que dificultam sua detecção. Os macronutrientes demandados pela maioria das bactérias são semelhantes ou idênticos, enquanto que a demanda de micronutrientes costuma variar de espécie para espécie (Brock, 1966).

Embora as bactérias desempenhem um papel fundamental no ambiente geoquímico da água subterrânea, o estudo das bactérias existentes em níveis mais profundos do que o do solo está ainda em seus primórdios. As próximas décadas devem promover avanços interessantes nesta área de pesquisa.

Diagramas pE-pH

Gráficos que representam o equilíbrio de íons ou minerais como domínios relativos ao

pE (ou Eh) e pH são conhecidos como diagramas pE-pH ou Eh-pH. Durante a década de 50, estes diagramas foram construídos por M.J.N. Pourbaix e colaboradores no Centro Belga de Estudos de Corrosão, como uma ferramenta prática da química aplicada. Os resultados deste trabalho estão descritos em Pourbaix et al. (1963). Após os métodos desenvolvidos pelo grupo belga, R.M. Garrels e colaboradores realizaram trabalhos pioneiros na aplicação destes diagramas para a análise de sistemas geológicos. Os diagramas p*E*-pH têm sido amplamente aplicados nas áreas de geologia, limnologia, oceanografia e pedologia. Nas investigações da qualidade da água subterrânea, considerável ênfase tem sido dada para a compreensão dos processos que controlam a ocorrência e mobilidade de elementos minoritários e elementos-traço. Nesse contexto, os diagramas pE-pH se apresentam como uma importante ferramenta. A discussão subsequente destes diagramas se refere apenas a uma breve introdução. A condição redox será representada por p*E* ao invés de *Eh*, por conveniência. Discussões aprofundadas sobre este tema estão disponíveis nos trabalhos de Garrels & Christ (1965), Stumm & Morgan (1970) e Guenther (1975). Uma discussão concisa sobre os métodos utilizados para a elaboração de diagramas Eh-pH está disponível em Cloke (1966).

Em virtude do interesse na ocorrência de equilíbrio (estabilidade) de espécies dissolvidas e minerais em ambientes aquosos, a primeira etapa a ser considerada para as relações p*E*-pH é determinar sob quais condições H_2O é estável. A partir das semi-reações redox:

$$O2(g) + 4H^{+} + 4e = 2H_2O \tag{3.83}$$

$$2H^+ + 2e = H_{2(g)} \tag{3.84}$$

obtém-se para condições a 25 °C,

$$pE = 20, 8 - pH + \frac{1}{4} \log PO_2 \tag{3.85}$$

$$pE = -pH - \frac{1}{2}\log PH_2 \tag{3.86}$$

Estas relações estão ilustradas nas linhas 1 e 2 no diagrama pE-pH da Figura 3.10(a).



Figura 3.10 Diagramas p*E*-pH, a 25°C e 1 bar. (a) Campo de estabilidade para água; (b) linhas de construção para o sistema Fe-H₂O (ver no texto as equações que representam os números atribuídos às linhas); (c) diagrama completo representando campos de estabilidade para as principais espécies dissolvidas e fases sólidas

Para exemplificar os domínios de estabilidade de íons e minerais, o sistema Fe-H₂O representado na Figura 3.10 será considerado. Na água subterrânea, o ferro em solução está normalmente presente nas formas Fe²⁺ e Fe³⁺. Assim, estas são as especiações do ferro que serão consideradas em nossa análise. No caso de uma avaliação mais aprofundada, os complexos como Fe(OH)²⁺, Fe(OH)₂⁺ e HFeO₂⁻ deveriam também ser considerados. Os compostos sólidos que poderiam ocorrer no sistema Fe-H₂O estão listados na Tabela 3.12. Uma série de reações de redução envolvendo um material sólido (composto de ferro), H⁺ e *e* como reagentes, e um composto sólido mais reduzido e água como produtos podem ser descritas para os compostos nesta tabela. Por exemplo,

$$Fe(OH)_3 + H^+ + e = Fe(OH)_2 + H_2O$$
 (3.87)

Expressando esta reação na forma de ação de massas, com atividade da água e fases sólidas assumidas como unidade (pelas razões discutidas na Seção 3.2), obtém-se:

$$K = \frac{1}{[H][e]} \tag{3.88}$$

Estado de Oxidação	Substâncias Sólidas
0	Fe
II	FeO,
	$Fe(OH)_2$
II e III	Fe_3O_4
III	Fe_2O3 , $Fe(OH)_3$,
	Fe(OH) ₃ ,
	FeOOH

Tabela 3.12 Óxidos e Hidróxidos no Sistema Fe-H₂O

e na forma logarítimica,

$$\log K - pH - pE = 0 \tag{3.89}$$

A constante de equilíbrio nessa equação pode ser obtida usando a Eq. (3.12) e tabelas com os valores da energia livre de Gibbs de formação (ΔG_f°), como indicado na Seção 3.2. A equação (3.89) é representada como uma linha no diagrama p*E*-pH apresentado na Figura 3.10(b) (linha 3). No domínio p*E*-pH acima desta linha, Fe(OH)₃ é estável; abaixo desta linha é reduzido para Fe(OH)₂. Estes são conhecidos como os *campos de estabilidade* destes dois compostos sólidos de ferro. Linhas que representam as demais equações de redução obtidas através da reação dos demais sólidos da Tabela 3.12 com H⁺ e *e* para formar compostos ainda mais reduzidos e H₂O podem ser construídas nos diagramas de p*E*-pH. Contudo, estas linhas estão localizadas fora do campo de estabilidade para H₂O [isto é, acima e abaixo das linhas (1) e (2)], e, como consequência, não são do interesse do estudo de águas subterrâneas.

Na maior parte dos estudos de águas naturais, o interesse é focado na espécie dissolvida, bem como nas fases minerais. Por isso, a informação sobre as concentrações de equilíbrio é normalmente incluída nos diagramas de p*E*-pH. Para fins ilustrativos, será considerado adiante o sistema Fe-H₂O. O estado de oxidação do ferro em Fe(OH)₃ é +III. A dissociação na água do moderadamente cristalino Fe(OH)₃ é

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$$
 $\Delta G^\circ_r = -1,84 \, kJ$ (3.90)

De acordo com a lei de ação de massas temos

$$K_{Fe(OH)_3} = \frac{[Fe^{3^+}]}{[H^+]^3}$$
(3.91)

A partir da Eq. (3.12), temos que o valor obtido para logK é +0,32. A relação de

ação de massas pode ser expressa como

$$log [Fe^{3^+}] = 0,32 - 3 pH$$
(3.92)

a qual é traçada como uma linha vertical no diagrama p*E*-pH. Se o pH é especificado, a reta obtida a partir desta expressão representa a atividade em equilíbrio do Fe³⁺ que irá existir na solução aquosa em contato com a fase sólida, Fe(OH)₃. A Equação (3.92) indica que a atividade do Fe³⁺ aumenta com a diminuição do pH. Na construção dos diagramas p*E*-pH, é um procedimento comum escolher um pH no qual a atividade de espécies dissolvidas pode ser desprezada. A escolha desta faixa de pH depende da natureza do problema. Para fins ilustrativos, duas linhas são ilustradas na Figura 3.10(b) [linhas (4) e (5), que representam as atividades do Fe³⁺ como sendo 10⁻⁵ e 10⁻⁶]. Embora teoricamente estas linhas representam atividades, e, portanto, são adimensionais, elas apresentam validade para representar a molalidade, pois, em soluções de baixa salinidade, os coeficientes de atividade são quase iguais à unidade.

Sob condições de p*E* menores, o Fe²⁺ é a espécie mais importante de ferro dissolvido. A reação de interesse é

$$Fe(OH)_{2} + 3H^{+} + e = Fe^{2+} + 2H_{2}O \qquad \Delta G^{\circ}_{r} = +26,33 \ kJ \tag{3.93}$$

A partir da relação de ação de massas, a expressão pode ser modificada para

$$log \ [Fe^{2^+}] = 10,23 - 2pH \tag{3.94}$$

Para valores de $[Fe^{2+}]$ iguais a 10^{-5} e 10^{-6} , esta equação é representada na Figura 3.10 pelas linhas (6) e (7), respectivamente. Estas linhas se sobrepõem apenas na área do diagrama onde a fase sólida estável é o $Fe(OH)_2$. Porém, o Fe^{2+} também existe em alguma atividade no equilíbrio na parte do diagrama na qual o $Fe(OH)_3$ é a fase sólida estável. O Fe^{2+} e $Fe(OH)_3$ podem ser relacionados pela semi-reação redox

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e = Fe^{2+} + 3H_2O \quad \Delta G^\circ_r = -76,26 \ kJ \tag{3.95}$$

A partir da relação da ação de massas

$$\log [Fe^{2^{+}}] = \log K_{Fe(OH)_{3}} - 3pH - pE$$
(3.96)

onde $log K_{Fe(OH)_3} = 13, 30$. Na figura 3.10(b) esta expressão é representada pelas linhas (8) e (9) para valores de [Fe²⁺] iguais a 10⁻⁵ e 10⁻⁶, respectivamente.

A Figura 3.10(c) é uma versão "limpa" do diagrama p*E*-pH. Ela ilustra a forma normalmente encontrada na literatura para diagramas p*E*-pH. É importante não esquecer que as linhas de contorno entre as fases sólida e de espécies dissolvidas baseia-se em valores específicos de atividade, e que a sua validade a partir de condições

de equilíbrio termodinamicamente definidas é dependente da confiabilidade dos dados de energia livre usados na construção do diagrama. No exemplo acima, há uma incerteza considerável na posição de alguns contornos, pois, a fase sólida, Fe(OH)₃, é uma substância com variações na rede cristalina, possuindo valores diferentes de ΔG_f° de acordo com a cristalinidade.

No capítulo 9, diagramas p*E*-pH são usados para outros constituintes dissolvidos nas águas subterrâneas. Embora alguns diagramas p*E*-pH aparentam ser mais complexos, sua construção pode ser feita por procedimentos não muito mais elaborados que os descritos acima.

3.7 Troca de Íons e Adsorção

Mecanismos

Materiais geológicos porosos que são compostos por uma relativa porcentagem de partículas de tamanho coloidal possuem a capacidade de realizar trocas dos constituintes iônicos que estão adsorvidos nas superfícies das partículas. Partículas coloidais possuem um diâmetro no intervalo de 10⁻³-10⁻⁶mm. São grandes em comparação com o tamanho de pequenas moléculas, mas são pequenas o suficiente para que estas forças entre as superfícies sejam significantes para o seu comportamento. A maior parte dos argilominerais são de tamanho coloidal. Os produtos do intemperismo geoquímico das rochas são frequentemente inorgânicos, colóides amorfos (sem ou com pouca forma cristalina definida) em estado permanentemente metaestável. Esses produtos de intemperismo coloidais podem ocorrer revestindo as superfícies de partículas maiores. Até mesmo um depósito aparentando ser apenas areia limpa ou cascalho pode possuir quantidades consideráveis destes colóides.

Processos de troca de íons são praticamente exclusivos das partículas coloidais porque elas exibem uma grande carga elétrica em comparação com sua área superficial. A carga na superfície é resultado de (1) imperfeições ou substituições iônicas no retículo cristalino ou (2) reações de dissociação química que ocorrem na superfície da partícula. Substituições iônicas causam uma carga líquida positiva ou negativa no retículo cristalino. Esse desequilíbrio é compensado por uma acumulação de íons de carga contrária na superfície da partícula, chamados de *contra-íons*. Eles consistem numa camada adsorvida de composição variável. Íons nesta camada podem ser trocados por outros íons desde que o desequilíbrio de cargas no retículo cristalino possa ser balanceado.

Nos materiais geológicos, os colóides que apresentam como característica primária uma superfície carregada causada por substituições iônicas são os argilominerais. Os mais comuns podem ser subdivididos em cinco grupos: grupo da caulinita, grupo da montmorilonita (ou das esmectitas), grupo da ilita, grupo da clorita e grupo da vermiculita. Cada grupo inclui alguns ou vários tipos de estruturas, com nomes de minerais distintos. Contudo, todos os cinco grupos são aluminossilicatos com camadas. A estrutura e a composição destes grupos é descrita em detalhes em várias monografias, por exemplo, de Grim (1968) sobre argilominerais e de van Olphen (1963) sobre troca iônica.

Sílica, que é o óxido mais comum na crosta terrestre e um dos óxidos mais simples, é caracterizada por ter superfícies eletricamente carregadas. As superfícies contém íons que não estão completamente coordenados e, portanto, apresentam uma carga desbalanceada. No vácuo, a carga líquida é extremamente pequena. Ao entrar em contato com a água, os locais carregados são convertidos para grupos de hidróxido na superfície, os quais controlam a carga superficial do mineral. A carga na superfície é gerada devido a dissociação dos grupos OH⁻ adsorvidos naquela superfície específica. Para neutralizar essa carga, uma camada adsorvida de cátions e ânions forma uma zona adjacente à camada de hidróxidos. Parks (1967) mostra que as condições da superfície com hidróxidos devem ocorrer em todos os materiais óxidos que tiveram a oportunidade de entrar em equilíbrio com o meio aquoso. Dependendo se o grupo de dissociação das hidroxilas é predominantemente básico ou ácido, a carga líquida na camada com hidróxidos pode ser positiva ou negativa. A carga superficial também pode ser produzida pela adsorção de complexos iônicos carregados.

A natureza da superfície carregada depende do pH. Para valores baixos de pH, prevalece uma carga superficial positiva; para pH elevado, desenvolve-se uma superfície carregada negativamente. Para valores intermediários de pH, a carga será zero, que é uma condição conhecida como *ponto de carga zero* (pH_{zpc}). Portanto, a tendência para adsorção de cátions ou ânions depende do pH da solução.

Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) de um material coloidal é definida por Van Olphen (1963) como o excesso de contra íons na zona adjacente à camada de carga superficial que pode ser trocada por outros cátions. A capacidade de troca catiônica de materiais geológicos é normalmente expressa como o número de miliequivalentes de cátions que podem ser trocados numa amostra com uma massa seca de 100 g. O teste padrão para determinar a CTC desses materiais envolve (1) saturação dos locais de troca com NH₄⁺, misturando a amostra de solo com uma solução de acetato de amônio, (2) ajuste do pH da água dos poros para 7,0, (3) remoção do NH₄⁺ adsorvido por lixiviação com uma solução forte de NaCl (o Na⁺ substitui NH₄⁺ nos locais de troca), e (4) determinação do conteúdo de Na⁺da solução de lixiviação após o equilíbrio ter sido alcançado. Os valores de CTC obtidos a partir dos testes padrões de laboratório são uma medida da capacidade de troca catiônica nas condições especificadas do teste. Para os minerais que devem sua capacidade de troca às reações de dissociação química em suas superfícies, a real capacidade de troca pode ser fortemente dependente do pH.

O conceito de capacidade de troca catiônica e sua relação com minerais

argilosos e substituição isomórfica é ilustrado pelo seguinte exemplo adaptado de Van Olphen (1963). Seja uma argila montmorilonítica em que 0,67 mol de Mg ocorre em substituição isomórfica de Al nos octaedros do retículo cristalino da alumina. A fórmula da célula unitária para o retículo cristalino da montmorilonita pode ser expressa como

$$Ex (Si_8) (Al_{3,33} Mg_{0,67}) O_{20} (OH)_4$$

onde *Ex* denota cátions permutáveis. Será assumido que os cátions permutáveis correspondem apenas a Na⁺. A partir dos pesos atômicos dos elementos, a fórmula peso desta montmorilonita é 734 g. Desta maneira, a partir do número de Avogadro, 734 g desta argila contém 6,02 x 10^{23} células unitárias. A célula unitária é a menor unidade estrutural a partir da qual as partículas de argila são montadas. Dimensões típicas de células unitárias para montmorilonita determinadas a partir de análises de difração de raios X são 5,15 Å e 8,9 Å (Angstroms) no plano das folhas octaédricas-tetraédricas. Os espaçamentos entre folhas variam de 9 a 15 Å, dependendo da natureza dos cátions adsorvidos e moléculas de água. A área superfície total de 1 g de argila é

$$\frac{1}{734}$$
 × 6,02 × 10²³ × 2 ×5,15 × 8,9 Å²/g = 750 m²/g

Para equilibrar a carga negativa causada pela substituição de Mg, 0,67 mol de cátion monovalente, neste caso o Na⁺, é necessário por 734 g de argila. Expressa nas unidades normalmente utilizadas, a capacidade de troca catiônica é, portanto

$$CTC = \frac{0.67}{734} \times 10^3 \times 100 = 91,5 \ meq/100g$$

a qual é equivalente a $0.915 \times 6.02 \times 10^{20}$ cátions monovalentes por grama.

Uma vez que o número de cátions necessário para equilibrar a carga superficial por unidade de massa de argila e a área superficial por unidade de massa de argila são agora conhecidos, a área superficial disponível para cada cátion monovalente substituível pode ser calculada:

$$\frac{750 \times 10^{20}}{0.915 \times 6.02 \times 10^{20}} = 136 \text{ Å}^2/\text{ion}$$

O raio hidratado de Na+ é estimado na faixa de 5,6-7,9 Å, correspondendo a áreas de 98,5-196,1 Å2.Comparações destas áreas com a área superficial disponível por cátion monovalente indicam que pouco mais do que uma monocamada de cátions adsorvidos é necessária para equilibrar a carga superficial causada por substituição isomórfica.

Um cálculo semelhante para a caulinita indica que para esta argila a área superficial é de 1075 m2/g (Wayman, 1967). A capacidade de troca catiônica para caulinita está tipicamente na faixa de 1-10 meq/100 g, e, portanto, uma monocamada de cátions adsorvidos corresponderia aos requisitos do balanço de cargas.

Equações da Ação de Massas

Seguindo a metodologia utilizada em muitos dos outros tópicos abordados no capítulo, desenvolveremos relações quantitativas para os processos de troca de cátions, aplicando a lei da ação de massas. Nesse sentido, assume-se que o sistema de troca consiste em duas fases discretas, a fase da solução e a fase de troca. A fase de troca consiste no meio poroso total ou parcial. O processo de troca iônica é, então, representado simplesmente como uma troca de íons entre estas duas fases,

$$aA + bB(ad) = aA(ad) = bB$$
 (3.97)

onde A e B são os íons trocáveis, a e b são o número de mols, e o sufixo (ad) representa um íon adsorvido. A ausência deste sufixo denota um íon em solução. Da lei da ação de massas,

$$K_{A-B} = \frac{[A_{(ad)}]^a [B]^b}{[A]^a [B_{ad}]^b}$$
(3.98)

onde as quantidades entre parênteses representam atividades. Para a troca entre Na⁺ e Ca²⁺, a qual é bastante importante em muitos sistemas naturais de águas subterrâneas, a equação de troca é

$$2Na^{+} + Ca(ad) = Ca^{2+} + 2Na(ad)$$
 (3.99)

$$K_{Na-Ca} = \frac{[Ca^{2+}][Ca_{(ad)}]^2}{[Na^+]^2[Ca_{(ad)}]}$$
(3.100)

A razão de atividade dos íons em solução pode ser expressa em termos de molalidade e coeficientes de atividade como

$$\frac{[B]^{b}}{[A]^{a}} = \frac{\gamma_{B}^{b}(B)^{b}}{\gamma_{A}^{a}(A)^{a}}$$
(3.101)

onde os valores dos coeficientes de atividade ($y_{A, \underline{Y}_{B}}$) podem ser obtidos da forma habitual (Seção 3.2). Para que a Eq. (3.98) seja útil é necessário obter valores para as atividades dos íons adsorvidos na fase de troca. Vanselow (1932) propôs que as atividades dos íons adsorvidos sejam iguais às suas frações molares (a Seção 3.2 inclui uma definição desta quantidade). As frações molares de A e B são

$$N_{\rm A} = \frac{(A)}{(A)+(B)}$$
 e $N_{\rm B} = \frac{(B)}{(A)+(B)}$

onde (A) e (B), expressos em mols, são os constituintes adsorvidos. A expressão do equilíbrio torna-se

$$\overline{K}_{(A-B)} = \frac{\gamma_B^b(B)^b}{\gamma_A^a(A)^a} \frac{N_{A(ad)}^a}{N_{B(ad)}^b}$$
(3.102)

Vanselow e outros encontraram experimentalmente que, para alguns sistemas de troca envolvendo eletrólitos e argilas, \overline{K} é uma constante. Consequentemente, \overline{K} se tornou conhecido como *coeficiente de seletividade*. Nos casos em que não é uma constante, ele é mais apropriadamente chamado de *função seletividade* (Babcock, 1963). Em muitas investigações, os termos do coeficiente de atividade na Eq. (3.101) não estão incluídos. Babcock & Schulz (1963) mostraram, no entanto, que o efeito do coeficiente de atividade pode ser particularmente importante no caso da troca de cátions monovalente-divalente.

Argersinger et al. (1950) ampliaram a teoria de Vanselow para explicar mais apropriadamente os efeitos dos íons adsorvidos. Foram introduzidos coeficientes de atividade para íons adsorvidos numa forma análoga aos coeficientes de atividade do soluto.

$$\gamma_{A(ad)} = \frac{[A_{(ad)}]}{N_{A(ad)}} \ e \ \gamma_{B(ad)} = \frac{[B_{ad}]}{N_{B(ad)}}$$
(3.103)

A constante de equilíbrio de ação de massas, KA-B, está, portanto, relacionada com a função seletividade por

$$K_{A-B} = \frac{\gamma^a_{A(ad)}}{\gamma^b_{B(ad)}} \overline{K}_{(A-B)}$$
(3.104)

Embora, em teoria, esta equação deve fornecer um método válido para prever os efeitos da troca iónica nas concentrações de cátions nas águas subterrâneas, com as notáveis exceções das investigações feitas por Jensen & Babcock (1973) e por El-Prince & Babcock (1975), geralmente, os estudos de troca de cátions não incluem a determinação de valores de K e $\gamma_{(ad)}$. A informação sobre os coeficientes de seletividade é muito mais comum na literatura. Para o par de troca $Mg^{2^+} - Ca^{2^+}$, Jensen & Babcock e outros observaram que o coeficiente de seletividade é constante em grandes intervalos de razões $(Mg^{2^+})_{ad}/(Ca^{2^+})_{ad}$ e de intensidade iônica. Os valores de \overline{K}_{Mg-Ca} estão tipicamente no intervalo de 0,6-0,9. Isto indica que Ca^{2^+} é adsorvido preferencialmente a Mg^{2^+} .

O interesse nos processos de troca de cátions na zona de águas subterrâneas concentra-se na questão do que irá acontecer com as concentrações de cátions nas águas subterrâneas à medida que a água move para uma zona na qual existe uma capacidade de troca catiônica significativa. Estratos que podem alterar a química das águas subterrâneas por troca catiônica podem possuir outras propriedades geoquímicas importantes. Por questões de simplicidade, elas são excluídas desta discussão. Quando a água subterrânea de uma composição particular se move para uma zona de troca catiônica, as concentrações catiônicas irão ajustar-se a uma condição de equilíbrio de

troca. As concentrações catiônicas de equilíbrio dependem das condições iniciais, tais como: (1) as concentrações catiônicas da água que entra no espaço poroso em que a troca ocorre e (2) as frações molares de cátions adsorvidos nas superfícies dos poros imediatamente antes da entrada de nova água nos poros. Na medida em que cada novo volume de água se move através do espaço poroso, um novo equilíbrio é estabelecido em resposta ao novo conjunto de condições iniciais. O movimento contínuo das águas subterrâneas através da zona de troca catiônica pode ser acompanhado por uma mudança gradual da química dos poros, embora o equilíbrio de troca na água dos poros seja mantido a todo momento. Esta condição de mudança de equilíbrio é particularmente característica dos processos de troca de cátions na zona de água subterrânea e também está associada a outros processos hidroquímicos onde o fluxo hidrodinâmico provoca a substituição contínua da água dos poros na medida em que ocorrem reações rápidas de água-mineral.

O exemplo a seguir ilustra como as reações de troca podem influenciar a química da água subterrânea. Considere a reação

$$(Mg^{2^+}) + (Ca^{2^+})_{ad} \rightleftharpoons (Ca^{2^+}) + (Mg^{2^+})_{ad}$$
 (3.105)

que leva a

$$\overline{K}_{Mg-Ca} = \frac{\gamma_{Ca}(Ca^{2^+})}{\gamma_{Mg}(Mg^{2^+})} \frac{N_{Mg}}{N_{Ca}}$$
(3.106)

onde \overline{K}_{Mg-Ca} é o coeficiente de seletividade, γ denota o coeficiente de atividade, (Ca^{2+}) e (Mg^{2+}) são molalidades, e N_{Mg} e N_{Ca} são as frações molares de Mg^{2+} e Ca^{2+} adsorvidos. Nas baixas e moderadas intensidades iônicas, os coeficientes de atividade de Ca^{2+} e Mg^{2+} são semelhantes (Figura 3.3), e a Eq. (3.106) pode ser simplificada para

$$\overline{K}_{Mg-Ca} = \frac{(Ca^{2+})}{(Mg^{2+})} \frac{N_{Mg}}{N_{Ca}}$$
(3.107)

Neste exemplo, a troca ocorre quando a água subterrânea de baixa intensidade iônica com molalidades de Mg^{2+} e Ca^{2+} de 1×10^{-3} flui através de um estrato argiloso com uma capacidade de troca catiônica de 100 meq/100g. Concentrações de outros cátions na água são insignificantes. Supõe-se que antes da entrada da água subterrânea no estrato de argila, as posições de troca na argila são igualmente compartilhadas por Mg^{2+} e Ca^{2+} . A condição de adsorção inicial é, portanto, $N_{Mg} = N_{Ca}$. Para calcular as concentrações de equilíbrio catiônico, é necessário informação sobre a porosidade ou densidade da massa seca de argila. Supõe-se que a porosidade é 0,33 e que a densidade dos sólidos é 2,65 g/cm³. Uma estimativa razoável para a densidade de massa seca é, portanto, 1,75 g/cm³. É conveniente, neste contexto, expressar as concentrações dos cátions em solução como mols por litro, as quais, nas baixas concentrações, equivalem à molalidade. Uma vez que a porosidade é 0,33, expressa como uma fração, pode-se dizer que cada litro de água no estrato argiloso está em contacto com 2×10^3 cm³ de sólidos que têm uma massa de 5,3 × 10³ g. Uma vez que a CTC é de 1 meq/g e desde que 1 mol de Mg²⁺ ou Ca²⁺= 2 equivalentes, então, 5,3 × 10³ g de argila terão um total de 5,3 equivalentes, correspondendo a 1,33 mol de Mg e 1,33 mol de Ca²⁺ adsorvidos. Supõe-se também que a água subterrânea flui para a argila saturada com água, deslocando totalmente a água original dos poros. As concentrações de Ca²⁺ e Mg²⁺ na água subterrânea podem agora ser calculadas na medida em que esta entra no estrato argiloso. Um valor de \overline{K}_{Mg-Ca} de 0,6 será usado, assumindo-se que o deslocamento da água dos poros ocorre instantaneamente, com dispersão hidrodinâmica insignificante. Uma vez que as condições iniciais são especificadas como N_{Mg} = N_{Ca}, um litro de água está em contato com argila que tem 1,33 mol de Mg²⁺ e 1,33 mol de Ca²⁺ nos locais de troca. Comparada às concentrações de Mg²⁺ e Ca²⁺ na água subterrânea, a camada adsorvida nas partículas de argila é um grande reservatório de cátions trocáveis.

A substituição dos valores iniciais no lado direito da Eq. (3.107) produz um valor para o quociente de reação [Eq. (3.60)]:

$$Q_{Mg-Ca} = \frac{1 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}} \times \frac{0.5}{0.5} = 1$$

Para que a reação prossiga para o equilíbrio em relação à nova água dos poros, Q_{Mg-Ca} deve diminuir para um valor de 0,6 até atingir a condição de Q = K. Isto ocorre por adsorção de Ca²⁺ e liberação de Mg²⁺ para a solução. O equilíbrio é alcançado quando Ca²⁺ = 0,743 × 10⁻³, Mg²⁺ = 1,257 x 10⁻³, N_{Ca} = 0,500743 e N_{Mg} = 0,499257. A proporção de cátions adsorvidos não é significativamente alterada, mas a razão (Mg²⁺) / (Ca²⁺) para as espécies dissolvidas aumentou de 1 para 1,7. Se a água subterrânea continuar a fluir através do estrato argiloso, as concentrações catiônicas de equilíbrio permanecerão como indicado acima até que um número suficiente de volumes de poro faça com que a razão de cátions adsorvidos varie gradualmente. Eventualmente, a razão N_{Mg} / N_{Ca} diminui para um valor de 0,6, ocasião em que a argila deixará de ser capaz de alterar as concentrações de Mg²⁺ e Ca²⁺ da água subterrânea de entrada. Se a química da água de entrada mudar, o equilíbrio de estado estacionário não será atingido.

Este exemplo ilustra a natureza dinâmica dos equilíbrios de troca catiônica. Pelo fato das reações de troca entre cátions e argilas serem normalmente rápidas, pode-se esperar que as concentrações de cátions na água subterrânea estejam em equilíbrio de troca, mas muitos milhares ou milhões de volumes de poros podem ter que passar através do meio poroso antes que a proporção de cátions adsorvidos se ajuste completamente à água de entrada. Dependendo das condições geoquímicas e hidrológicas, podem ser necessários períodos de milhões de anos para que isso ocorra.

A troca envolvendo cátions da mesma valência é caracterizada pela preferência por um dos íons caso o coeficiente de seletividade seja maior ou menor do que a unidade. A ordem normal de preferência para alguns cátions monovalentes e divalentes para a maioria das argilas é

 $Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} > Na^{+} > Li^{+}$

Mais forte _____ Mais fraco

 $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$

Os íons divalentes têm normalmente uma afinidade de adsorção mais forte do que os monovalentes, embora isto dependa em certa medida da natureza do trocador e da concentração das soluções (Wiklander, 1964). Ambas sequências de afinidade prosseguem na direção do aumento dos raios iônicos hidratados, com adsorção mais forte para os íons hidratados menores e mais fraca para os íons maiores. No entanto, deve ter-se em mente que a direção na qual uma reação de troca catiônica prossegue depende também da razão das frações molares adsorvidas na condição inicial e da razão de concentração dos dois íons em solução. Por exemplo, se considerarmos a condição de troca Mg - Ca usada nos cálculos de equilíbrio apresentados acima, mas alterarmos a condição inicial dos íons adsorvidos para N_{Mg} = 0,375 e N_{Ca} = 0,625, não haverá alteração nas concentrações de Mg²⁺ e Ca²⁺ na medida em que a água subterrânea passa pela argila. Se as condições iniciais de íons adsorvidos fossem tais que a razão N_{Mg}/N_{Ca} fosse menor que 0,6, a reação de troca iria prosseguir na direção inversa [para a direita na Eq. (3.105)], fazendo com que a razão (Mg^{2+}) / (Ca^{2+}) diminua. Isto indica que para determinar a direção na qual uma reação de troca iônica prosseguirá, é necessário mais informação do que a simples série de afinidade de adsorção apresentada acima.

As reações de troca catiônica mais importantes nos sistemas de água subterrânea são aquelas que envolvem cátions monovalentes e divalentes como $Na^+ - Ca^{2+}, Na^+ - Mg^{2+}, K^+ - Ca^{2+}$, e $K^+ - Mg^{2+}$. Para estas reações,

$$2A^{+} + B(ad) = B^{2+} + 2A(ad)$$
(3.108)

$$\overline{K}_{A-B} = \frac{[B^{2+}]N_A^2}{[A^+]^2 N_B}$$
(3.109)

A reação de troca $Na^+ - Ca^{2+}$ é de especial importância quando ocorre em argilas montmoriloníticas (esmectita), pois, pode causar grandes alterações na permeabilidade. As argilas do grupo montmorilonita podem expandir-se e contrair-se em resposta a alterações na composição do cátion adsorvido entre as plaquetas de argilominerais. Os raios hidratados de Na^+ e Ca^{2+} são tais que dois Na^+ hidratados requerem mais espaço do que um de Ca^{2+} . Assim, a substituição de Ca^{2+} por Na^+ nos locais de troca causa um aumento na dimensão da rede cristalina. Isto resulta numa diminuição da permeabilidade, podendo causar degradação da produtividade agrícola dos solos.

3.8 Isótopos Ambientais

Desde o início dos anos 1950, os isótopos que ocorrem naturalmente na água no ciclo hidrológico têm sido usados em investigações de sistemas de águas subterrâneas e superficiais. De importância primordial nestes estudos são o trítio (³H) e o carbono 14 (¹⁴C), que são radioativos, e o oxigênio 18 (¹⁸O) e o deutério (²H), que são não radioativos (Tabela 3.1). Estes últimos são conhecidos como isótopos estáveis. O trítio e o deutério são muitas vezes representados como T e D, respectivamente. O ³H e o ¹⁴C são usados para determinar a idade das águas subterrâneas. O ¹⁸O e o ²H servem principalmente como indicadores de áreas fonte de águas subterrâneas e como indicadores de evaporação em corpos de águas superficiais.

Neste texto, estes quatro isótopos são os únicos isótopos ambientais para os quais são descritas aplicações hidrogeológicas. Para discussões da teoria e utilização hidrológica ou hidroquímica de outros isótopos naturais, tais como carbono 13, nitrogênio 15 e enxofre 34, o leitor deve consultar Back & Hanshaw (1965), Kreitler & Jones (1975) e Wigley 1975). Há várias situações em que os dados isotópicos podem fornecer informações hidrológicas valiosas que de outra forma não poderiam ser obtidas. Técnicas sofisticadas para a medição dos isótopos acima mencionados em água estão disponíveis há várias décadas, período durante o qual a utilização destes isótopos nos estudos de águas subterrâneas tem aumentado gradativamente.

Carbono-14

Previamente ao advento dos grandes testes termonucleares acima do solo em 1953, o ¹⁴C na atmosfera global era derivado inteiramente do processo natural de transmutação do nitrogênio causado pelo bombardeamento dos raios cósmicos. Esta produção de ¹⁴C foi estimada em cerca de 2,5 átomos/s.cm² (Lal & Suess, 1968). A oxidação para CO₂ ocorre rapidamente, seguida da mistura com o reservatório atmosférico de CO₂. A concentração em estado estacionário de ¹⁴C na atmosfera é de cerca de um átomo de ¹⁴C para cada 10¹² átomos de carbono comum (¹²C). Estudos do conteúdo de ¹⁴C nos anéis de árvores indicam que esta concentração de ¹⁴C variou ligeiramente durante os últimos 7000 anos. Outras evidências sugerem que não houve grandes mudanças nas concentrações atmosféricas de ¹⁴C durante as últimas dezenas de milhares de anos.

A lei de decaimento radioativo descreve a taxa na qual a atividade de ¹⁴C e todas as outras substâncias radioativas diminuem com o tempo. Isto é expresso como

$$A = A_0 2^{-t/T}$$
(3.110)

onde A_0 é o nível de radioatividade em algum instante inicial, A é o nível de radioatividade após um tempo t, e T é a meia-vida do isótopo. Esta lei, em conjunto com

medições do conteúdo de ¹⁴C na água subterrânea, pode ser usada como estimar a *idade da água subterrânea*. Neste contexto, o termo *idade* refere-se ao período de tempo decorrido desde que a água se moveu a zonas profundas de ocorrência de águas subterrâneas, depois de ter se isolado da atmosfera da Terra.

O uso de ¹⁴C para a datação de águas subterrâneas foi proposto pela primeira vez por Münnich (1957), seguindo o desenvolvimento de técnicas para a datação por ¹⁴C de materiais carbonáticos sólidos conduzidas por W. F. Libby, laureado Nobel em 1950. Quando a água se move abaixo do nível d'água e torna-se isolada do reservatório de CO_2 da Terra, o decaimento radioativo faz com que o conteúdo de ¹⁴C no carbono dissolvido diminua gradualmente. A expressão para o decaimento radioativo [Eq. (3.110)] pode ser rearranjada, e, após substituição de T = 5730 anos, obtém-se

$$t = -8270 \ln \frac{A}{A_0} \tag{3.111}$$

onde A_0 é a atividade específica (desintegrações por unidade de tempo por unidade de massa da amostra) do ¹⁴C na atmosfera terrestre, *A* é a atividade por unidade de massa da amostra, e *t* é a idade de decaimento *do carbono*. Em investigações de águas subterrâneas, as determinações de ¹⁴C são feitas no carbono inorgânico extraído de amostras de águas subterrâneas que geralmente variam em volume de 20 a 200 L. A massa de carbono necessária para uma análise precisa por métodos convencionais é cerca de 3 g. Os valores de ¹⁴C obtidos deste modo são uma medida dos teores de ¹⁴C do $CO_2(aq)$, H_2CO_3 , CO_3^{-2} e HCO_3^{-1} na água no momento da amostragem. O ¹⁴C também pode estar presente no carbono orgânico dissolvido tais como ácidos fúlvicos e húmicos, porém, esta fonte de ¹⁴C é pequena, não sendo normalmente incluída nos estudos de idade das águas subterrâneas.

A atividade específica de ¹⁴C no carbono que estava em equilíbrio com a atmosfera da Terra, previamente aos testes na atmosfera de dispositivos termonucleares, é de aproximadamente 10 desintegrações por minuto por grama (dpm/g). Um equipamento moderno para a medição de ¹⁴C pode detectar níveis de atividade de ¹⁴C tão baixos quanto cerca de 0,02 dpm/g. A substituição dessas atividades específicas na Eq. (3.111) produz uma idade máxima de 50.000 anos. Deve-se enfatizar que esta é uma idade aparente do carbono inorgânico dissolvido. Para obter algumas informações hidrológicas úteis a partir destes dados, é necessário determinar a fonte de carbono inorgânico. Calcita ou dolomita ocorrem em vários ambientes de água subterrânea. O carbono que entra na água subterrânea por dissolução destes minerais pode causar a diluição do teor de ¹⁴C em relação ao total de carbono inorgânico na água. Esta é a razão pela qual, na maioria dos sistemas de águas subterrâneas, a calcita e a dolomita são mais antigas que 50.000 anos. O carbono delas é, portanto, desprovido de quantidades significativas de ¹⁴C, o qual é referido como carbono "morto". Para obter estimativas da idade real da água subterrânea a partir de ¹⁴C é necessário avaliar o efeito do carbono morto na redução do teor relativo de ¹⁴C na água subterrânea. Uma indicação de como isto pode ser feito está descrita no Capítulo 7.

Trítio

A ocorrência de trítio nas águas do ciclo hidrológico decorre de fontes naturais e artificiais. De forma semelhante à produção de ¹⁴C, ³H é produzido naturalmente na atmosfera terrestre por interação de raios cósmicos produzidos por nêutrons com o nitrogênio. Lal & Peters (1962) estimaram que a taxa de produção atmosférica é 0,25 átomos/s.cm². Em 1951, Van Grosse e colaboradores descobriram que o ³H ocorreu naturalmente na precipitação. Dois anos mais tarde, grandes quantidades de trítio artificial entraram no ciclo hidrológico como resultado de testes atmosféricos conduzidos em larga escala com bombas termonucleares. Infelizmente, poucas medições de trítio natural na precipitação foram feitas antes de ter ocorrido a contaminação atmosférica. Estima-se que, antes do início dos testes atmosféricos em 1952, o conteúdo natural de trítio na precipitação correspondia a 5-20 unidades de trítio (Payne, 1972). Uma unidade de trítio equivale a um átomo de trítio para cada 10¹⁸ átomos de hidrogênio. Como a meia-vida de ³H é 12,3 anos, espera-se que a água subterrânea que sofreu recarga antes de 1953 possua concentrações de ³H abaixo de 2-4 TU. A primeira fonte importante de ³H artificial entrou na atmosfera durante os testes iniciais de grandes dispositivos termonucleares em 1952. Eles foram sucedidos por testes adicionais em 1954, 1958, 1961 e 1962, antes da moratória dos testes atmosféricos, conforme acordo entre os Estados Unidos e a União Soviética.

Desde o início dos testes termonucleares, o teor de trítio na precipitação tem sido monitorado em vários locais no hemisfério norte e em número menor, mas significativo, no hemisfério sul. Considerando os dados separadamente por hemisférios, existe um forte paralelismo na concentração de ³H com o tempo, embora os valores absolutos variem de um local para outro (Payne, 1972). No hemisfério sul, os valores de ³H são mais baixos devido à maior razão entre a área oceânica e terrestre. O maior registro contínuo de concentrações de ³H na precipitação é o de Ottawa, Canadá, onde a amostragem foi iniciada em 1952. O registro do teor de ³H em função do tempo para este local está ilustrado na Figura 3.11. As tendências apresentadas neste gráfico para o ³H são as mesmas para qualquer local no hemisfério norte. Os dados de trítio obtidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) a partir de uma rede global de amostragem permitem estimar o ³H no tempo em áreas onde não há estações de amostragem ou onde ocorrem apenas registros de curto prazo. Numa dada latitude, as concentrações de trítio na precipitação nas estações de amostragem próximas à costa são menores do que áreas interiores, devido à diluição do vapor d'água oceânica, que é baixo em trítio.

As medições das concentrações de trítio podem ser um auxílio valioso em muitos tipos de investigações de águas subterrâneas. Se uma amostra de água subterrânea de um local do hemisfério norte contém trítio em níveis de concentração de centenas ou milhares de TU, é evidente que a água, ou pelo menos uma grande fração dela, entrou originalmente na zona de águas subterrâneas depois de 1953. Se a água tem menos que 5-10 TU, então, deve ter se originado antes de 1953. Usando métodos rotineiros para a medição de baixos níveis de trítio em amostras de água, concentrações próximas de 5-10 TU podem ser determinadas. Contudo, utilizando métodos especiais para a concentração de ³H nas amostras de água, valores tão baixos quanto 0,1 TU podem ser obtidos. Se as amostras não contém ³H detectável em medições de rotina, é razoável admitir que quantidades significativas de água pós-1953 não estão presentes. A água pós-1953 é ainda referida como *água moderna* ou *água com trítio de bomba*.

Os dados de trítio originados de padrões de amostragem detalhados podem, às vezes, ser usados para distinguir diferentes zonas de idade na parte da água moderna de sistemas de fluxo de água subterrânea. Para este tipo de uso do trítio, o cenário estratigráfico deve ser simples, de forma que os padrões de fluxo complexos não impeçam a identificação das tendências de trítio. Em situações onde as concentrações de ³H de duas zonas de fluxo adjacentes são bem definidas, os dados de trítio podem ser úteis para distinguir as zonas de mistura. A utilidade do trítio em estudos de águas subterrâneas é reforçada pelo fato de que ele não é significativamente afetado por quaisquer reações, exceto o decaimento radioativo.



Figura. 3.11 Variação de trítio na precipitação em Ottawa, Canadá (concentração média mensal, TU).

Oxigênio e Deutério

Com o advento do espectrômetro de massas, tornou-se possível logo no início da década de 1950 a realização de medidas rápidas e precisas das razões isotópicas. As razões dos

principais isótopos associados com a molécula de água, ¹⁸O/¹⁶O e ²H/¹H, tem sido de especial interesse para os hidrólogos. As razões isotópicas são expressas em valores delta (δ), na unidade de partes por mil (‰), correspondendo a diferenças relativas a um padrão arbitrário conhecido como SMOW (*água oceânica média padrão*):

$$\delta(\%) = \left[\left(R - R_{padrão} \right) / R_{padrão} \right] \times 1000 \tag{3.112}$$

onde: *R* e $R_{padrão}$ correspondem, respectivamente, às razões isotópicas ²H/¹H ou ¹⁸O/¹⁶O da amostra e padrão. A precisão das medidas é geralmente melhor que ±0,2‰ e ±2‰ para δ^{18} O e δ^{2} H, respectivamente.

Os vários tipos isotópicos de água possuem pressões de vapor e pontos de congelamento ligeiramente diferentes. Essas duas propriedades causam diferenças nas concentrações de ¹⁸O e ²H na água em várias partes do ciclo hidrológico. O processo por intermédio do qual o conteúdo isotópico de uma substância se modifica em virtude da evaporação, condensação, congelamento, fusão, reações químicas ou efeitos biológicos chama-se fracionamento isotópico. Quando a água evapora dos oceanos, o vapor d'água produzido é empobrecido em ¹⁸O e ²H relativamente à água dos oceanos, isto é, 12-15‰ em ¹⁸O e 80-120‰ em ²H. Quando o vapor d'água condensa, a chuva ou neve formada exibe maior concentração em ¹⁸O e ²H do que o vapor d'água remanescente. Uma vez que o vapor d'água desloca-se para áreas interiores em função dos sistemas de circulação atmosférica regional ou continental, e como o processo de condensação e precipitação é repetido muitas vezes, então, a chuva ou neve torna-se caracterizada por baixas concentrações dos isótopos pesados ¹⁸0 e ²H. A presença de ¹⁸0 e ²H na precipitação ocorrendo em determinado local numa certa época depende, de uma maneira geral, da localização no continente e, mais especificamente, da história sua de condensação-precipitação do vapor d'água atmosférico. Desde que ambos, a condensação e o fracionamento isotópico, são dependentes da temperatura, a composição isotópica da precipitação é também dependente da temperatura. O efeito combinado desses fatores implica em (1) acentuada tendência da composição isotópica média anual da precipitação nos continentes, (2) acentuada variação sazonal da média temporal da composição isotópica da precipitação numa dada localidade, e (3) bastante variável e não previsível composição isotópica da chuva ou neve durante um evento individual de precipitação. Chuvas ocorrendo em áreas continentais podem apresentar valores entre 0 e -25‰ para ¹⁸O e entre 0 e -150‰ para ²H, apesar de que as médias anuais possam exibir pouca variação. Assim, acentuadas variações podem efetivamente ocorrer durante eventos individuais de precipitação em virtude de mudanças de temperatura na zona de condensação atmosférica ou de efeitos de empobrecimento isotópico. Mudanças também podem ocorrer durante a queda das gotas de chuva, principalmente no início de uma tempestade e em regiões áridas ou semiáridas.

Nas zonas mais profundas em subsuperfície, onde as temperaturas estão acima de 50-100°C, o teor de ¹⁸O e ²H na água subterrânea pode ser significativamente alterado em função das interações químicas com a rocha hospedeira. Porém, nas temperaturas

inferiores tipicamente associadas a águas subterrâneas circulando a baixa profundidade, ocorrem poucas alterações na concentração desses isótopos devido a processos químicos. Nesses regimes de fluxo, tanto o ¹⁸O quanto o ²H são traçadores de ocorrência natural não-reativos cujas concentrações são determinadas tanto pela composição isotópica das águas meteóricas quanto pela quantidade de evaporação que ocorre antes da água penetrar na porção superior da zona de solo. Na medida em que a água move para esta zona, as concentrações de ¹⁸O e ²H tornam-se uma propriedade característica da massa d'água em subsuperfície, a qual, em muitos contextos hidrogeológicos, permite que as áreas fontes e padrões de mistura sejam determinados por amostragem e análise desses isótopos.

As concentrações de ²H e ¹⁸O obtidas a partir de monitoramentos globais da precipitação estão correlacionadas de acordo com a equação (Dansgaard, 1964)

$$\delta^2 H(\%_0) = 8 \,\delta^{18} O(\%_0) + 10 \tag{3.113}$$

a qual é conhecida como *reta das águas meteóricas*. Correlações lineares com coeficientes ligeiramente diferentes deste são obtidas a partir de estudos envolvendo a precipitação local. Nas condições naturais, quando a água evapora do solo ou corpos d'água superficiais, ela se torna enriquecida em ¹⁸O e ²H. O grau relativo de enriquecimento é diferente daquele que ocorre durante a condensação. A razão $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ da precipitação parcialmente evaporada é maior que a razão da precipitação normal obtida a partir da Eq. (3.113). O afastamento das concentrações de ¹⁸O e ²H em relação à reta das águas meteóricas é um aspecto dos isótopos que pode ser usado em várias investigações hidrológicas, incluindo estudos da influência das águas subterrâneas no balanço hidrológico de lagos e reservatórios e efeitos da evaporação na infiltração.

3.9 Medida a Campo de Parâmetros Indexadores

A descrição de técnicas laboratoriais utilizadas para a análise química ou isotópica de amostras de água está além do escopo deste texto. Para esse tipo de informação, sugere-se que o leitor consulte Rainwater & Thatcher (1960) e U.S. EPA (1974b). O nosso propósito aqui é descrever brevemente os métodos a partir dos quais vários importantes parâmetros indexadores são medidos no campo. Esses parâmetros são a condutância elétrica específica, pH, potencial redox e oxigênio dissolvido. Nos estudos envolvendo as águas subterrâneas, cada um desses parâmetros pode ser medido no campo por meio da imersão de sondas em amostras de água ou pela inserção das sondas nos poços ou piezômetros.

A condutividade elétrica é a capacidade de uma substância conduzir corrente elétrica. Possui a unidade de recíproco de ohm-metros, correspondendo no sistema SI a siemens por metro (S/m). A condutância elétrica é a condutividade de um corpo ou massa de fluido por unidade de comprimento e secção transversal numa temperatura específica. Na literatura relacionada às águas subterrâneas, a condutância elétrica tem sido normalmente expressa como o recíproco de miliohms ou o recíproco de microohms, conhecidos como milimhos e micromhos. No sistema SI, 1 milimho é denotado como 1 milisiemen (mS) e 1 micromho como 1 microsiemen (μS).

A água pura no estado líquido tem uma condutância elétrica muito baixa, menor que um décimo de 1 microsiemen a 25°C (Hem, 1970). A presença de espécies iônicas carregadas em solução torna a solução condutiva. Uma vez que as águas naturais contém espécies iônicas e não iônicas em quantidades variadas, as determinações de condutância não podem ser usadas para a obtenção de estimativas precisas da concentração de íons ou sólidos totais dissolvidos. Contudo, como uma indicação geral dos sólidos totais dissolvidos (TDS), os valores de condutância específica são frequentemente úteis para propósitos práticos. A seguinte relação pode ser empregada para efetuar a conversão entre os valores de condutância e TDS (Hem, 1970):

$$TDS = AC \tag{3.95}$$

onde: *C* é a condutância em microsiemens ou micromhos, TDS é expresso em g/m³ ou mg/L, e *A* é um fator de conversão. Para a maioria das águas subterrâneas, *A* está entre 0,55 e 0,75, dependendo da composição iônica da solução.

As medidas de condutância elétrica podem ser feitas no campo simplesmente pela imersão de uma célula de condutância nas amostras de água ou pela sua inserção nos poços e registro da condutância num galvanômetro. Equipamentos robustos adequados para uso no campo têm sido disponibilizados por vários fornecedores. Nos estudos envolvendo as águas subterrâneas, as medidas de condutância são geralmente feitas no campo a fim de que as variações nos sólidos dissolvidos possam ser determinadas sem os atrasos associados com o transporte das amostras até o laboratório. Uma vez que as distribuições dos valores de condutância na água subterrânea são mapeadas no campo, programas de amostragem podem ser ajustados de maneira a levar em conta anomalias ou tendências que podem ser identificadas na medida em que o trabalho de campo se desenvolve.

Com o propósito de evitar mudanças ocasionadas pelo escape de CO_2 da água, medidas do pH da água subterrânea são normalmente feitas no campo imediatamente após a coleta da amostra. O dióxido de carbono na água subterrânea normalmente ocorre numa pressão parcial muito maior que na atmosfera terrestre. Quando a água subterrânea é exposta à atmosfera, o CO_2 escapa e o pH aumenta. O acréscimo do pH para um dado decréscimo em P_{CO2} pode ser calculado a partir dos métodos descritos na Seção 3.3. Para as determinações de pH no campo, medidores portáteis de pH e eletrodos são geralmente usados. As amostras são usualmente trazidas até a superfície do terreno por bombeamento ou por intermédio de amostradores apropriados ao invés de se realizar a inserção dos eletrodos nos poços. Uma descrição detalhada da teoria e métodos para a determinação de pH nas águas são apresentados por Langmuir (1970).

O oxigênio dissolvido é outro importante parâmetro hidroquímico comumente medido no campo a partir da imersão de uma pequena sonda nas amostras de água ou nos poços. Numa sonda de oxigênio dissolvido, as moléculas do gás oxigênio difundem através de uma membrana para uma célula de medida numa taxa proporcional à pressão parcial do oxigênio na água. Em seu interior, o sensor de oxigênio reage com um eletrólito e é reduzido por uma voltagem aplicada. A corrente gerada é diretamente proporcional à pressão parcial do oxigênio na água externa ao sensor (Back and Hanshaw, 1965). Sondas robustas de oxigênio dissolvido que podem ser conectadas a medidores portáteis estão disponíveis no mercado. Essas sondas podem ser introduzidas diretamente nos poços ou piezômetros para fins de obtenção de medidas representativas das condições *in situ*. O oxigênio dissolvido também pode ser medido no campo por uma técnica de titulação conhecida como método de Winkler (U.S. EPA, 1974b).

As sondas de oxigênio dissolvido comumente utilizadas possuem um limite de detecção de aproximadamente 0,1 mg/L. Sondas de alta precisão podem medir o oxigênio dissolvido em níveis tão baixos quanto 0,01 mg/L. Mesmo em concentrações de oxigênio dissolvido próximas desses limites de detecção, a água subterrânea pode conter oxigênio suficiente para realizar a oxidação de muitos tipos de constituintes reduzidos. Os valores de Eh ou pE podem ser determinados a partir dos valores medidos de oxigênio dissolvido por intermédio da Eq. (3.77). A concentração de oxigênio dissolvido pode ser convertida para P_{02} por intermédio da Lei de Henry ($P_{02} = O_2$ dissolvido/ K_{02} , onde K_{02} a 25°C é 1,28×10⁻³ mol/bar). Em pH 7, os valores de p*E* obtidos dessa maneira para concentrações de oxigênio dissolvido nos limites de detecção foram 13,1 e 12,9, correspondendo a *Eh* de 0,78 e 0,76 V, respectivamente. A Figura 3.10 indica que esses valores estão próximos do limite superior do domínio p*E*-pH para a água. Se a água está saturada com oxigênio dissolvido (isto é, em equilíbrio com o oxigênio na atmosfera terrestre), o valor calculado de pE é 13,6. Para que os valores de pE calculados a partir das concentrações de oxigênio dissolvido possam servir como indicação verdadeira da condição redox da água, o oxigênio dissolvido deve ser a espécie oxidativa controladora na água com condições redox no equilíbrio ou próximas dele. Valores medidos de outros constituintes dissolvidos multivalentes podem também ser usados para uma estimava das condições redox da água subterrânea. Uma discussão adicional deste tópico está incluída no Capítulo 7.

Outra abordagem para se avaliar a condição redox da água subterrânea corresponde à realização da medida do potencial elétrico na água por meio de um sistema de eletrodos que inclui um eletrodo metálico inerte (platina é geralmente utilizado). Os sistemas de eletrodos conhecidos como *sondas Eh* são comercialmente disponíveis. Com o propósito de registrar o potencial elétrico, eles podem ser acoplados aos mesmos medidores utilizados para as determinações de pH. A fim de que essas leituras apresentem significado, as sondas devem ser introduzidas nos poços ou piezômetros, ou, ainda, imersas diretamente nas amostras armazenadas em frascos isentos de ar. Para muitas zonas de ocorrência de água subterrânea, os potenciais medidos dessa maneira indicam as condições redox reais, porém, em muitos casos, isto não ocorre. Uma discussão detalhada da teoria e significado do uso de eletrodos para as medidas redox é apresentada por Stumm & Morgan (1970) e Whitfield (1974).

Leituras sugeridas

- BLACKBURN, T. R. 1969. *Equilibrium, A Chemistry of Solutions.* Holt, Rinehart and Winston, New York, pp. 93-111.
- GARRELS, R. M., and C. L. CHRIST. 1965. *Solutions, Minerals, and Equilibria*. Harper & Row, New York, pp. 1-18, 50-71.
- KRAUSKOPF, K. 1967. Introduction to Geochemistry. McGraw-Hill, New York, pp. 3-23, 29-54, 206-226,237-255.
- STUMM, W., and J. J. MORGAN. 1970. *Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, pp. 300-377.

Problemas

Nos problemas listados a seguir que envolvem a realização de cálculos, deve ser negligenciada a ocorrência de associações de íons ou complexos como $CaSO_4^0$, $MgSO_4^0$, $NaSO_4^-$, $CaHCO_3^+$, e $CaCO_3^0$. As informações que podem ser obtidas de algumas figuras deste texto servem como um guia para a resolução de muitos problemas.

- **1.** Uma análise laboratorial indica que o carbono inorgânico dissolvido total numa amostra de água de aquífero corresponde a 100 mg/L (expressa como C). A temperatura no aquífero é 15°C, o pH é 7,5 e a intensidade iônica é 0,05. Quais são as concentrações de H_2CO_3 , CO_3^{2-} , e HCO_3^{-} e pressão parcial de CO_2 ? Está a P_{CO2} no intervalo de variação típico para as águas subterrâneas?
- 2. Água salina é injetada num aquífero que está confinado por uma rocha impermeável subjacente e por uma camada densa de argila não fraturada sobrejacente de 10 m de espessura. Um aquífero de água doce ocorre acima deste aquitardo. A concentração de Cl⁻ na água injetada é de 100.000 mg/L. Determinar o tempo necessário para o Cl⁻ atingir por difusão molecular o aquífero de água doce após passar pelo aquitardo argiloso. Expresse sua resposta em termos do período de tempo que seria razoável em função da informação disponível. Assuma que a velocidade do fluxo hidráulico através da argila é desprezível em relação à taxa de difusão.
- **3.** Dois estratos horizontais permeáveis de arenito numa bacia sedimentar profunda estão separados por um leito de folhelho montmorilonítico não fraturado de 100 m de espessura. Um dos estratos de arenito possui uma concentração de sólidos totais dissolvidos de 10.000 mg/L, enquanto que o outro de 100.000 mg/L. Dadas condições hidrodinâmicas favoráveis, determinar a maior diferença de potencial que poderia ocorrer através do folhelho como resultado de efeitos de osmose (para a
atividade da água em soluções salinas, consultar Robinson & Stokes, 1965). O sistema está numa temperatura de 25°C. Quais são os fatores que governariam a diferença de potencial real que se desenvolveria?

- **4.** A água de chuva infiltra num depósito de areia composto de quartzo e feldspato. Na zona de solo, a água está em contato com o ar no solo que está numa pressão parcial de 10^{-1,5} bar. O sistema está numa temperatura de 10°C. Determinar o pH da água do solo. Assumir que as reações entre a água e a areia são tão lentas, de maneira que elas não afetam significativamente a química da água.
- 5. Os resultados da análise química de uma água subterrânea são (valores expressos em mg/L): K⁺ = 5,0, Na⁺ = 19, Ca²⁺ = 94, Mg²⁺ = 23, HCO₃⁻ = 334, Cl⁻ = 9, e SO₄²⁻ = 85; pH 7,21; temperatura 25°C. Determinar os índices de saturação em relação a calcita, dolomita e gipso. A amostra de água provém de um aquífero composto de calcita e dolomita. Está a água apta a dissolver o aquífero? Explique.
- **6.** Existe alguma evidência de que a análise química relacionada na questão 5 exibe erros que tornariam a análise inaceitável quando se leva em conta a precisão analítica?
- 7. Uma água subterrânea numa temperatura de 25°C e P_{CO2} de 10⁻² bar flui através de estratos enriquecidos em gipso, tornando-se saturada em gipso. A água, então, desloca-se até um aquífero calcário e dissolve calcita até saturação. Determinar a composição da água no calcário depois que a calcita dissolve até atingir o equilíbrio. Assuma que o gipso não precipita na medida em que a calcita dissolve.
- **8.** Uma amostra de água de um aquífero na temperatura de 5°C tem a seguinte composição (expressa em mg/L): K⁺ = 9, Na⁺ = 56, Ca²⁺ = 51, Mg²⁺ = 104, HCO₃⁻ = 700, Cl⁻ = 26, e SO₄²⁻ = 104; pH 7,54. O pH foi obtido a partir de medida feita no campo imediatamente após a amostragem. Se é permitido que a amostra entre em equilíbrio com a atmosfera, determinar qual o novo valor de pH. (Nota: A P_{CO2} da atmosfera terrestre é 10^{-3,5} bar; assuma que a calcita e outros minerais não precipitam numa taxa significativa na medida em que ocorre o equilíbrio com a atmosfera terrestre).
- **9.** Medidas em campo indicam que água num aquífero livre possui pH 7,0 e concentração de oxigênio dissolvido igual a 4 mg/L. Estimar o *p*E e *Eh* dessa água. Assuma que o sistema redox está no equilíbrio e que a água está a 25°C e 1 bar.
- **10.** A água descrita na questão 9 possui uma concentração de HCO_3^- igual a 150 mg/L. Se a concentração de ferro total é governada por equilíbrios envolvendo o $FeCO_3(s)$ e $Fe(OH)_3(s)$, determinar as concentrações de Fe^{3+} e Fe^{2+} na água. Quais são as fontes potenciais de erro nesta determinação?
- **11.** Uma amostra de água tem condutância específica de 2000 μ S na temperatura de 25°C. Determinar os sólidos totais dissolvidos e a intensidade iônica dessa água.

Apresentar a resposta como uma variação esperada para a ocorrência dos valores de TDS e *I*.

- **12.** Uma água subterrânea tem a seguinte composição (expressa em mg/L): Na⁺ = 460, Ca²⁺ = 40, Mg²⁺ = 2, HCO₃⁻ = 1200, Cl⁻ = 8, e SO₄⁻²⁻ = 20; pH 6,7. Qual a quantidade de água necessária a ser coletada de maneira a se obter suficiente carbono para a determinação de ¹⁴C por técnicas convencionais?
- **13.** Determinar a P_{CO2} para a água descrita na questão 12. Ela está bem acima do valor da P_{CO2} para a atmosfera terrestre. Bem como acima do valor típico para a maioria das águas subterrâneas. Sugerir uma razão para a elevada P_{CO2} .
- **14.** Na variação normal do pH das águas subterrâneas (6-9), quais são as espécies dominantes dissolvidas de fósforo? Explique porque.
- **15.** Preparar um gráfico de ocorrência percentual em função do pH similar ao da Figura 3.5 para as espécies dissolvidas de sulfeto (HS⁻, S²⁻, H₂S) na água a 25°C.
- 16. Medidas radiométricas numa amostra de carbono inorgânico proveniente de um poço forneceram uma atividade de ¹⁴C igual a 12 desintegrações por minuto (dpm). A atividade do ruído de fundo é 10 dpm. Qual é a idade aparente da amostra?
- 17. Uma água subterrânea a 5°C possui pH 7,1. Esta água é ácida ou alcalina?
- **18.** A precipitação de calcita em zonas abaixo do nível d'água (condições de um sistema fechado) faz com que o pH da água aumente ou diminua? Explique.





Tradutores do texto: Aline Silva; Almir Gouvea; Luiz Cláudio Daldegan; Marcelo Henrique; Roberto Delphim; Vagney Augusto; Ana Maciel (líder do capítulo); Paulo Galvão (gerente); Diego Fernandes Nogueira (diagramador); Everton de Oliveira (coordenador)

4.1 Litologia, Estratigrafia e Estrutura

A natureza e distribuição de aquíferos e aquitardes em um sistema geológicos são controladas pela litologia, estratigrafia e estrutura dos depósitos geológicos e suas formações. A *litologia* é a composição física, incluindo a composição mineralógica, tamanho e empacotamento dos grãos, dos sedimentos ou das rochas que compõem o sistema geológico. A *estratigrafia* descreve as relações geométrica e temporal entre as diversas lentes, camadas e formações nos sistemas geológicos de origem sedimentar. *Feições estruturais* tais como clivagens, fraturas, dobras e falhas são as propriedades geométricas dos sistemas geológicos produzidas por deformação após deposição ou cristalização. Em depósitos inconsolidados, a litologia e estratigrafia constituem os controles estruturais mais importantes. Na maioria das regiões, o conhecimento da litologia, estratigrafia e estrutura conduz diretamente à compreensão da distribuição dos aquíferos e aquitardes.

Situações em que a estratigrafia e a estrutura controlam a ocorrência de aquíferos e aquitardes estão ilustradas na Figura 4.1. Nos estados das Grandes Planícies e no oeste do Canadá há muitas ocorrências de arenitos do Cretáceo ou do Paleozoico deformados ao longo das montanhas rochosas ou ao longo de intrusões ígneas, como em Black Hills. Os arenitos permeáveis são aquíferos artesianos regionais [Figura 4.1 (a)] alimentados por recarga nas áreas de afloramento e por fluxos através de camadas argilosas confinantes. Nas bacias intramontanas, no oeste dos Estados Unidos, aquíferos de areia e cascalho permeáveis são formados em leques aluviais intercalados com

camadas de silte e argila depositados em lagos desérticos [Figura 4.1 (b)]. A água recarrega os aquíferos ao longo das montanhas. Condições de confinamento se desenvolvem à medida que os aquíferos ocorrem em direção à planície da bacia. No Saara, região da África, as camadas permeáveis pouco deformadas formam aquíferos regionais que recebem água através da região frontal de montanhas distantes e por fluxos verticais. As ocorrências de água superficial são controladas por falhas ou dobras, ou onde a superfície desértica é erodida perto do topo dos aquíferos [Figura 4.1 (c)].



Figura 4.1 Influência da estratigrafia e estrutura na ocorrência de aquíferos regionais. (a) Mergulho suave de aquíferos areníticos com área de afloramento ao longo da frente de montanha. (b) Aquíferos com intercalações de areia e cascalho que se estendem desde regiões de sopé intramontanos. (c) Aquíferos falhados e dobrados em regiões desérticas. Os corpos de águas superficiais refletem características estruturais (segundo Hamblin, 1976).

Desconformidades são características estratigráficas de especial importância em hidrogeologia. Uma *desconformidade* é uma superfície que representa a duração de um intervalo de tempo em que a deposição foi desprezível ou inexistente, ou mais comumente, durante o tempo em que a superfície das rochas existentes foram degradadas, erodidas ou fraturadas. Muitas vezes, as rochas subjacentes foram deformadas ou inclinadas antes da deposição de novos materiais sobre a desconformidade. Aquíferos são comumente associados com desconformidades, tanto em zonas alteradas ou fraturadas logo abaixo de superfícies erosionais, ou em zonas permeáveis de sedimentos grosseiros depositados acima da superfície erosional, quando o sistema iniciou uma nova era de acresção. Em muitas das partes tectonicamente estáveis do interior da América do Norte, onde rochas sedimentares sub-horizontais ocorrem sob a sobrecarga natural, a ocorrência de desconformidades é a chave para a distribuição dos aquíferos e aquitardes e da qualidade da água entre eles.

Em terrenos que foram deformados por meio de dobramento ou falhamentos, pode ser difícil discernir os aquíferos por causa da complexidade geológica. Nestas situações, o fator principal nas investigações de águas subterrâneas é, geralmente, a análise estrutural do contexto geológico em escala grande.

4.2 Depósitos Fluviais

Depósitos inconsolidados são compostos por partículas de cascalho, areia, silte ou partículas na granulometria de argila que não são fixados ou consolidados através da cimentação mineral, por pressão ou por alteração termal dos grãos. *Depósitos fluviais* são materiais depositados por processos físicos nos canais dos rios ou em planícies de inundação. Os materiais são também conhecidos como *depósitos aluviais*. Esta seção enfatiza os materiais fluviais depositados em ambientes não glaciais. Os depósitos formados pelo derretimento de rios congelados serão discutidos na Seção 4.4.

Materiais fluviais ocorrem em quase todas as regiões. Em diversas áreas, os aquíferos de origem fluvial são importantes fontes de abastecimento de água. A Figura 4.2 ilustra a morfologia e variações nos depósitos formados por rios entrelaçados e canais meandrantes. Devido à mudança na posição dos canais dos rios e alteração constante nas velocidades de deposição, os depósitos em rios possuem variabilidade textural característica do local, o que ocasiona muita heterogeneidade na distribuição das propriedades hidráulicas. Rios entrelaçados, geralmente, ocorrem em locais onde o sedimento disponível para o transporte possui areia grossa ou cascalho e onde velocidades de transporte são altas devido à topografia regional de encostas íngremes. As mudanças na configuração dos canais, dos cursos dos rios e a variação da velocidade podem resultar em extensos depósitos de camadas de areia e cascalho com pequenas zonas de sedimentos siltosos ou argilosos preenchendo os canais abandonados. Rios meandrantes e os seus ambientes de planície de inundação também possuem depósitos com granulometria de fração grossa e fina. As abundâncias relativas e as relações estratigráficas dos sedimentos, no entanto, são geralmente muito diferentes dos depósitos de rios entrelaçados. Depósitos com canais preenchidos com material siltoso ou argiloso são mais abundantes do que em depósitos de rios entrelaçados. Areia em estratificações cruzadas geralmente com grãos finos ou médio com composição variável de silte e argila, é depositada nos diques e planícies aluviais. Areia de granulometria mais grossa e cascalho geralmente se formam ao longo de barras em diversos pontos. Os depósitos de cascalho se desenvolvem como canais residuais de fundo. A abundância relativa dos vários depósitos formados em rios meandrantes e em suas planícies de inundação é muito influenciada pela natureza dos sedimentos fornecidos ao rio a partir da bacia hidrográfica. Devido à variabilidade das fontes e do fluxo de sedimentos, a delimitação de zonas aquíferas nestes depósitos utilizando-se dados de sondagem é uma tarefa difícil que, muitas vezes, envolve muita especulação.

Um grande número de testes de condutividade hidráulica, tanto no campo quanto no laboratório, foi realizado em depósitos fluviais. Os resultados dos testes de permeabilidade em amostras de testemunhos indicam variações dentro das zonas permeáveis de mais de 2 ou 3 ordens de grandeza. Essas variações refletem a diferença nas distribuições granulométricas em camadas individuais dentro do corpo do depósito.



Figura 4.2 Características da superfície e natureza dos depósitos formados em (a) ambiente de rios entrelaçados e (b) ambiente da planície de inundação de rios meandrantes (segundo Allen, 1970).

Quando as propriedades médias de grandes volumes são consideradas, a característica de acamamento dos depósitos fluviais confere uma forte anisotropia ao sistema. Em uma escala reduzida representada por amostras de testemunhos testados

no laboratório, a anisotropia de permeabilidade está presente, mas não como uma característica marcante. Johnson e Morris (1962) relatam sobre as condutividades hidráulicas verticais e horizontais de 61 amostras de laboratório, de sedimentos fluviais e lacustres do Vale São Joaquim, Califórnia. 46 amostras apresentaram maior condutividade hidráulica horizontal do que vertical, sendo que 11 das amostras foram isotrópicas e apenas 4 apresentaram maior condutividade vertical. As condutividades horizontais apresentaram valores entre 2 e 10 vezes maiores que os valores verticais.

4.3 Depósitos Eólicos

Materiais que são transportados e depositados pelo vento são conhecidos como *depósitos eólicos*. Depósitos eólicos consistem em areia ou silte. Dunas de areia formam-se ao longo de costas e em áreas interiores onde as precipitações pluviais são esparsas e a areia superficial está disponível para transporte e deposição. A areia eólica inconsolidada é caracterizada pela ausência das frações argilosas e siltosas, por possuir textura uniforme com granulometria variando de fina a média e por conter grãos arredondados. Essas areias são moderadamente permeáveis (10⁻⁴ - 10⁻⁶ m/s) e formam aquíferos em áreas onde ocorrem espessuras saturadas consideráveis. Suas porosidades estão entre 30 e 45%. Em comparação com depósitos aluviais, areias eólicas são bastante homogêneas e tão isotrópicas quanto qualquer outra ocorrência de depósito natural. A ação de seleção do vento tende a produzir depósitos que são uniformes em uma escala local e, em alguns casos, muito uniformes em grandes áreas.

Os mais extensos depósitos eólicos inconsolidados na América do Norte são depósitos geralmente de silte, conhecidos como *loesse*. Loesse ocorre em superfície ou em subsuperfície rasa em amplas áreas na região do Centro-Oeste e das Grandes Planícies da América do Norte. O loesse foi depositado durante o Pleistoceno e pós-Pleistoceno como resultado da atividade de vento que provocou nuvens de silte que se espalharam pela paisagem. Devido às pequenas quantidades de argila e cimento de carbonato de cálcio, que estão quase sempre presentes, o loesse é leve a moderadamente coeso. A porosidade do loesse normalmente está entre 40 e 50%. A condutividade hidráulica do loesse varia de 10⁻⁵ m/s, em fração grossa, a 10⁻⁷ m/s, em loesse limpo; ou valores inferiores, em loesse de fração fina ou moderadamente argilosa, que não possui permeabilidade secundária.

Fraturas, dutos radiculares e tocas feitas por animais geralmente produzem permeabilidade secundária na direção vertical que pode exceder em muito a permeabilidade primária. Como um resultado de repetidos episódios de movimentos de silte na atmosfera, solos soterrados são comuns em loesse. Zonas de porosidade secundária são frequentemente associadas com esses solos. Em algumas áreas de loesse, a permeabilidade suficiente ocorre em profundidade para abastecimento rural ou doméstico. Os principais aquíferos, no entanto, não ocorrem em loesse. Em algumas situações, coberturas de loesse atuam como aquitardes sobrepostos aos principais aquíferos. Para maiores informações sobre a ocorrência e propriedades hidráulicas de loesse, o leitor pode obter maior detalhamento em Gibbs e Holland (1960) e McGary e Lambert (1962).

4.4 Depósitos Glaciais

De particular importância hidrogeológica, na parte norte dos Estados Unidos da América, no Canadá e na Europa, existem depósitos formados por geleiras continentais ou associados a elas. Os depósitos incluem till glacial, sedimentos glaciofluviais e sedimentos glaciolacustres. Em lagos com água de degelo que existiram durante o Pleistoceno, depósitos de silte e argila glaciolacustres foram formados ao longo da costa. Estes depósitos formam alguns dos mais extensos e rasos aquitardes da América do Norte. Os depósitos de areia e cascalho formados próximos à costa e nas praias são aquíferos em algumas áreas. Em comparação aos aquíferos de origem glaciofluvial, esses aquíferos de origem glaciolacustre são geralmente de menor importância.

O till glacial é o material que foi depositado de forma mais abundante na superfície terrestre durante o Pleistoceno. Na região do Escudo Pré-Cambriano, o till é geralmente arenoso, com quantidades variáveis de silte e pouca argila. O till arenoso forma aquíferos locais em algumas áreas. Nas regiões de rochas sedimentares na América do Norte, a erosão glacial produziu till que geralmente possui quantidade considerável de silte e argila e, portanto, baixa permeabilidade. Camadas de till desse tipo são aquitardes.

A Figura 4.3 é um diagrama esquemático da ocorrência de aquíferos e aquitardes no Centro-Oeste e na região de Grande Planícies da América do Norte. A maioria dos aquíferos nessas regiões é composta por areia e cascalho glaciofluviais confinados por depósitos de till ou de silte, ou de argila glaciolacustres. Os aquíferos ocorrem como extensas coberturas ou como depósitos de canais em superfície ou em vales soterrados. Os depósitos de areia e cascalho em vales soterrados formam aquíferos que, geralmente, possuem dezenas de quilômetros de extensão e vários quilômetros de largura. Os maiores vales soterrados possuem dezenas de quilômetros de largura. Em muitos casos, não existem indicações em superfície da presença de aquíferos de nesses vales. A espessura da sobreposição de till, frequentemente, é de algumas dezenas de metros ou menos, entretanto, ocasionalmente, pode estar na ordem de centenas de metros de espessura.



Figura 4.3 Diagrama esquemático da ocorrência de aquífero em regiões glaciais das províncias fisiográficas do Centro-Oeste e Grandes Planícies.

Muitos dos rios de água de degelo que formaram depósitos aquíferos eam entrelaçados, conforme mostrado na Figura 4.2(a); outros fluíam em canais profundos ou vales erodidos em terrenos glaciais ou em substrato rochoso sedimentar. Exemplos de aquíferos originados em vales e que se apresentam como depósitos cobertos estão incluídos na Figura 4.3.

Além dos tipos clássicos de depósitos de água de degelo formados por rios de águas de degelo que fluem além da margem de geleiras, muitas áreas glaciais possuem depósitos de areia e cascalho que foram formados no topo de massas de gelo estagnado durante episódios de recuo glacial. Esses depósitos são conhecidos como *outwash* de colapso, *outwash* de gelo estagnado ou depósitos frontais de geleira. Um exemplo desse tipo de depósito está ilustrado na Figura 4.4. Os aquíferos constituídos de areia e cascalho dessa origem ocorrem na superfície ou soterrados sob depósitos de till depositados durante períodos de avanço da geleira.



Figura 4.4 Formação de outwash de colapso em um ambiente de estagnação glacial continental (segundo Parizek, 1969).

Till glacial de granulometria fina e depósitos de silte e argila glaciolacustres, ambos densos, são os aquitardes mais comuns na maior parte da porção norte dos Estados Unidos da América e na porção mais ao sul do Canadá. Estes depósitos possuem condutividade hidráulica intergranular muito baixa, com valores tipicamente entre 10⁻¹⁰ e 10⁻¹² m/s. Com um gradiente hidráulico de 0,5, que é próximo ao limite superior dos gradientes observados nesses aquitardes, e condutividade hidráulica de 10⁻¹¹ m/s, aproximadamente 10.000 anos seriam necessários para a água fluir através de uma camada sem fraturas de 10 metros de espessura desse material. Extensos depósitos de till argiloso ou argila glaciolacustre podem isolar aquíferos soterrados de regiões de fluxo da água subterrânea próxima à superfície.

Na região das Grandes Planícies, em partes do Centro-Oeste Americano e ao sul de Ontário, tem sido observado que, em alguns locais, depósitos de till argiloso ou siltoso e argilito glaciolacustre possuem redes de fraturas capilares. Por vezes, essas feições são referidas como *fissuras* ou *juntas*. As fraturas são, predominantemente, verticais ou próximas da vertical. A distância entre as fraturas varia de alguns centímetros à muitos metros. Preenchimentos de calcita e gipsita são comuns. A matriz do solo adjacente às fraturas é, geralmente, distinguida por uma mudança de coloração causada por diferentes graus de oxidação ou redução. Em algumas áreas, finas radículas são observadas ao longo das fraturas até profundidades entre 5 e 10 metros abaixo da superfície. Em alguns casos, as fraturas atravessam sucessivas camadas de till e argilitos. Em outros casos, são restritas a camadas individuais.

Em muitas áreas, as fraturas ampliam a capacidade de fluxo para a água subterrânea. A condutividade hidráulica de tilito e argilito fraturados determinada por ensaios de campo é geralmente 1 a 3 ordens de magnitude maior que os valores de condutividade hidráulica intergranular determinados por ensaios laboratoriais em amostras não fraturadas. Como resultado do aumento das tensões laterais causado pela sobrecarga, a condutividade hidráulica de tilito e argilito fraturados diminui com o aumento da profundidade, mas devido a rigidez de muitos destes materiais, as fraturas podem gerar permeabilidade secundária significativa em profundidades de centenas de metros.

Em áreas de till glacial e argilitos glaciolacustre, zonas muito fraturadas são comuns em vários metros abaixo da superfície. Fraturas rasas são causadas, primeiramente, por mudanças de tensão resultantes de ciclos de molhagem/secagem e congelamento/descongelamento. Aberturas formadas por raízes também geram permeabilidade secundária. A origem das redes de fraturas em grandes profundidades é mais problemática. Mecanismos como a liberação de tensão relacionados à descarga glacial e soerguimento crustal e alterações de volume devidas aos processos geoquímicos, como troca catiônica, têm sido sugeridos por vários pesquisadores. Para discussões mais detalhadas sobre a natureza e o significado hidrogeológico de fraturas em tilitos e argilitos glaciolacustre, o leitor pode obter maior detalhamento em Williams e Farvolden (1969), Rowe (1972), Grisak e Cherry (1975) e Grisak et al. (1976).

4.5 Rochas Sedimentares

Arenitos

Cerca de 25% das rochas sedimentares do planeta são arenitos. Em muitos países, os estratos de arenito formam aquíferos regionais que possuem vasta quantidade de água potável. Corpos de arenitos de principal significância hidrogeológica devem sua origem a vários ambientes deposicionais, incluindo ambientes de planícies de inundação, linha de costa marinha, deltaico, eólico e de corrente turbidítica. O conhecimento da distribuição de permeabilidade em arenitos pode ser melhor adquirido por meio de uma estrutura interpretativa que se baseie em uma compreensão de ambientes deposicionais em que os corpos arenosos foram formados. Nesse sentido, é necessário um conhecimento de sedimentologia. A monografia de Blatt et al. (1972) fornece uma discussão compreensiva sobre a origem e características do arenito.

Areias inconsolidadas possuem porosidade entre 30 e 50%. Arenitos, no entanto, comumente possuem porosidades menores devido à compactação e ao material de cimentação entre os grãos. Em casos extremos, a porosidade é menor que 1% e as condutividades hidráulicas se aproximam daquelas encontradas em siltitos não fraturados e xistos (ou seja, menor que 10⁻¹⁰ m/s). Os materiais de cimentação mais comuns são quartzo, calcita e argilominerais. Esses minerais são formados a partir de precipitação ou alteração mineral durante a percolação de água subterrânea através da areia. A compactação é importante em grande profundidade, onde temperatura e pressão são elevadas. Em estudos realizados por Chilingar (1963), Maxwell (1964) e Atwater (1966) mostram que a porosidade do arenito decresce sistematicamente com o aumento da profundidade. Nos reservatórios de petróleo de Louisiana, Atwater

constatou que o decréscimo varia cerca de 1,3% para cada aumento de 300 metros na profundidade do soterramento. Chilingar (1963) mostrou que, quando a areia e o arenito são agrupados de acordo com as categorias granulométricas, existem tendências bem definidas no aumento da permeabilidade com o aumento da porosidade (Figura 4.5). Um aumento na porcentagem da porosidade corresponde a um acréscimo acentuado na permeabilidade.



Figura 4.5 Relação entre a porosidade e a permeabilidade do arenito em várias categorias granulométricas (segundo Chilingar, 1963).

Testes de permeabilidade em amostras de estratos de arenito indicam que a condutividade pode variar, localmente, até 10-100 vezes nas zonas que parecem ser, com base em inspeção visual, relativamente homogêneas. A Figura 4.6 é uma ilustração esquemática de um perfil de condutividade hidráulica vertical através de um arenito relativamente homogêneo. As variações de condutividade refletem pequenas alterações nas condições de deposição que existiam quando a areia foi depositada.

Davis (1969) sugere que a presença de estratificação em pequena escala no arenito permite que a permeabilidade de amostras muito grandes seja considerada uniformemente anisotrópica. Ele indica que o efeito grosseiro da estratificação de permeabilidade é que a permeabilidade vertical efetiva de grandes massas de arenito pode ser baixa mesmo em zonas onde a permeabilidade horizontal é bastante alta. Davis afirma que o conhecimento sobre a anisotropia em pequena escala do arenito é bastante incompleto, mas é, no entanto, muito melhor fundado do que a nossa compreensão da anisotropia total de grandes volumes. Com base em medidas de condutividade hidráulica de um grande número de amostras, Piersol et al. (1940) observaram uma proporção média de condutividade horizontal a vertical de 1,5. Apenas 12% das amostras apresentaram proporções acima de 3,0.



Figura 4.6 Diagrama esquemático da condutividade hidráulica versus relação de profundidade em um aquífero arenoso relativamente homogêneo.

À medida que as areias se tornam mais cimentadas e compactadas (isto é, mais litificadas), a contribuição das fraturas para a permeabilidade do material aumenta. A tendência de grandes valores de permeabilidade ocorrer na direção horizontal é substituída por uma preferência de ter maior permeabilidade de fratura na direção vertical. A natureza da anisotropia no meio fraturado pode refletir uma história geológica complexa envolvendo muitos ciclos de tensões.

Rochas Carbonáticas

As rochas carbonatadas, na forma de calcário e dolomito, consistem principalmente de minerais calcita e dolomita, com quantidades muito pequenas de argila. Alguns autores referem-se à rocha dolomítica como calcário dolomítico. Neste texto, dolomita é usada para denotar tanto o mineral quanto a rocha. Quase toda a dolomita é de origem secundária, formada por alteração geoquímica da calcita. Esta transformação mineralógica causa um aumento na porosidade e permeabilidade porque a estrutura cristalina da dolomita ocupa cerca de 13% menos espaço do que a da calcita. As rochas carbonatadas geologicamente jovens têm comumente porosidades que variam de 20% para calcário grosseiro a 50% para blocos de calcário pouco endurecido (Davis, 1969). Com o aumento na profundidade da escavação, a matriz de minerais de carbonato macio é normalmente comprimida e recristalizada em uma massa de rocha mais densa, menos porosa. A permeabilidade primária do calcário e da dolomita não-fraturados é comumente inferior a 10⁻⁷ m/s a temperaturas próxima da superfície. As rochas carbonatadas com permeabilidade primária desta magnitude podem ser importantes na produção de petróleo, mas não são fontes significativas de abastecimento de água subterrânea.

Muitos estratos de carbonato têm considerável permeabilidade secundária como resultado de fraturas ou aberturas ao longo de planos de acamamento. Aberturas secundárias em rochas carbonatadas causadas por mudanças nas condições de tensões podem ser ampliadas como resultado da dissolução da calcita ou da dolomita devido a circulação de água subterrânea. Para que a água provoque o aumento da rede da permeabilidade, ela deve ser insaturada no que diz respeito a estes minerais. A origem das aberturas por dissolução em rocha carbonatada é descrita no Capítulo 11.

Observações em pedreiras e outras escavações em rochas carbonáticas planas indicam que as aberturas por dissoluções ao longo das juntas verticais geralmente são amplamente espaçadas. As aberturas ao longo dos planos de acamamento são mais importantes do ponto de vista da produtividade de água dos poços (Walker, 1956; Johnston, 1962). Em rochas carbonáticas semi-horizontais com fraturas verticais regulares e plano de acamamento horizontal, há geralmente uma maior probabilidade para poços interceptarem aberturas horizontais do que fraturas verticais. Isso pode ser observado na Figura 4.7. Nas rochas carbonatadas fraturadas podem existir em estreita proximidade tanto poços bem sucedidos quanto poços secos, dependendo apenas da frequência de fraturas no poço. Sazonalmente, os níveis de água em poços rasos podem variar muito devido à porosidade total das fraturas nos poços geralmente ser baixa.



Figura 4.7 Ilustração esquemática da ocorrência de águas subterrâneas em rochas carbonatadas em que a permeabilidade secundária ocorre ao longo de fraturas e planos de acamamento (Walker, 1956; Davis e De Wiest, 1966).

Em algumas rochas carbonatadas, fraturas verticais concentradas podem designar lineamentos caracterizando zonas de alta permeabilidade. A Figura 4.8 ilustra uma situação em que as interseções de fratura e os lineamentos se refletem na morfologia da superfície terrestre. As zonas em que as fraturas são concentradas são as zonas com fluxo mais rápido das águas subterrâneas. A dissolução pode fazer com que a permeabilidade dessas zonas aumente. Estudos intensivos de lineamentos em rochas carbonatadas realizado por Parizek e seus colaboradores demonstraram que a probabilidade de obter poços bem-sucedidos é muito maior se os locais de perfuração estiverem localizados ao longo dos lineamentos ou em suas interseções (Lattman e Parizek, 1964; Parizek e Drew, 1966). Em algumas áreas, no entanto, espessuras excessivas de cobertura no terreno impedem o reconhecimento de lineamentos na rocha e, desta forma, a busca de locais favoráveis para perfuração não é viável.



Figura 4.8 Ocorrência de zonas permeáveis em rochas carbonatadas fraturadas. Os maiores rendimentos de poços ocorrem nas zonas de intersecção de fraturas (Lattman e Parizek, 1964).

Em áreas de rochas carbonatadas dobradas, as zonas de concentração de fratura e de alargamento destas por dissolução são comumente associadas às cristas dos anticlinais e, em menor grau, às depressões sinclinais (Figura 4.9). Em situações onde a recarga pode ocorrer direta e rapidamente, o alargamento das fraturas por dissolução tem uma grande influência. Na situação ilustrada na Figura 4.9, a água que se infiltra na rocha carbonatada fraturada sob a aluvião causará o aumento de dissolução se a aluvião estiver desprovida de minerais carbonáticos. Se a aluvião tem um conteúdo significativo de minerais carbonáticos, a água subterrânea normalmente se torna saturada em relação à calcita e dolomita antes de atingir as zonas fraturadas na rocha carbonática. Em rochas carbonáticas fraturadas em que a canalização por dissolução foi ativa no passado geológico, podem se formar cavernas ou grandes túneis, fazendo com que a permeabilidade local seja quase infinita em comparação com outras partes da mesma formação.



Figura 4.9 Ocorrência de zona de alta permeabilidade em fraturas abertas em dissolução ao longo da crista exposta de um anticlinal de rochas carbonáticas (Davis e De Wiest, 1966).

Carvão

Camadas de carvão são ocorrências comuns dentro das sequências de rochas sedimentares formadas em planície de inundação ou em ambientes deltaicos. Em grande parte do interior da América do Norte, particularmente em partes da Dakota do Norte, Montana, Wyoming, Saskatchewan e Alberta, as camadas de carvão, lignitos friáveis, formam importantes aquíferos. Os estratos de carvão, que são de idade Terciária ou Cretácea, têm geralmente menos de 10-20 metros de espessura e muitos têm apenas um metro ou dois de espessura. Esses aquíferos comumente são uma fonte de abastecimento de água para fazendas e pequenas cidades nestas regiões.

Apesar de sua importância, pouco se sabe sobre as propriedades hidrogeológicas de aquíferos em carvão. Investigações da condutividade hidráulica em camadas superficiais de lignitos por Van Voast e Hedges (1975) e Moran et al. (1976) indicam valores geralmente na ordem de 10^{-6} - 10^{-4} m/s, com valores decrescentes em profundidades superiores a 50-100 metros. Abaixo de cerca de 100 m, os estratos de carvão raramente são capazes de fornecer água com vazões adequadas para o abastecimento. A maior parte da condutividade hidráulica em carvão pode ser atribuída às juntas e aberturas ao longo dos planos de acamamento. A porosidade oriunda da grande quantidade de fraturas geralmente representa uma pequena fração de ~1%.

O papel hidrogeológico do carvão em regiões das Grandes Planícies recentemente tornou-se foco de interesse devido ao rápido aumento de áreas mineráveis nesta região. Os aquíferos de carvão próximos da superfície são drenados à medida que os avanços da mineração prosseguem em algumas áreas. As camadas de carvão mais profundas podem servir como fontes alternativas de abastecimento de água. A maioria das camadas de carvão são limitadas na base e topo por camadas de silte ou argila que atuam como aquitardes regionais. Menos comum, as camadas de carvão ocorrem acima ou abaixo de arenitos oriundos de planície de inundação. Quando a camada de carvão e de arenito ocorrem juntas geralmente funcionam como um único sistema aquífero.

Folhelho

As camadas de folhelho constituem os aquitardes mais espessos e extensos na maior parte das bacias sedimentares. O folhelho tem sua origem nas lamas depositadas nos fundos dos oceanos, em áreas de águas calmas, ou em ambientes de inundação em amplas planícies aluviais. Processos diagenéticos relacionados à compactação e à atividade tectônica convertem a argila em folhelho. A lama, a partir da qual o folhelho é formado, pode ter porosidades tão altas quanto a 70-80% antes do soterramento. Contudo, após a compactação, o folhelho tem, geralmente, uma porosidade primária inferior a 20% e, em alguns casos, inferior a 5%. Em áreas aflorantes o folhelho é geralmente friável, fraturado e, muitas vezes, bastante permeável. No entanto, em profundidade, o folhelho é geralmente mais maleável, as fraturas são muito menos frequentes e a permeabilidade é geralmente muito baixa. Algumas camadas de folhelho são bastante plásticas e as fraturas são insignificantes.

Valores de condutividade hidráulica obtidos em laboratório em amostras de folhelho (Peterson, 1954, Young et al., 1964, Davis, 1969, Moran et al., 1976) raramente apresentam resultados maiores do que 10^{-9} m/s e comumente estão na ordem de 10^{-12} -10^{-10} m/s. A partir da relação de Darcy fica evidente que, mesmo sob fortes gradientes hidráulicos, as águas subterrâneas em folhelhos não fraturados não podem se mover a taxas maiores do que poucos centímetros por século. Esta taxa é pouca significativa em uma escala de tempo humana, mas em uma escala de tempo geológico, o fluxo de água subterrânea em folhelhos pode ser um componente significativo no balanço hídrico de aquíferos regionais, confinados pelos folhelhos. Em algumas centenas de metros da superfície do solo, as fraturas em folhelhos podem se tornar importantes componentes da porosidade secundária e permeabilidade. Mesmo em situações onde exista um espaçamento relativamente grande entre os lineamentos das fraturas, a baixa porosidade secundária desenvolvida (talvez tão baixa quanto $10^{-4}-10^{-5}$ m/s) pode produzir permeabilidade secundária em magnitudes que excedem a permeabilidade primária.

4.6 Rochas Ígneas e Metamórficas

Em amostras intactas de rochas metamórficas e de rochas ígneas plutônicas, não fraturadas, as porosidades são raramente superiores a 2%. Os vazios intercristalinos que compõem a porosidade são insignificantes e, muitas vezes, não estão interligados. Devido aos poros possuirem um tamanho reduzido e ao seu baixo grau de interconectividade, a permeabilidade primária destas rochas é extremamente baixa.

Medições em rochas metamórficas (metassedimentos) intactas do distrito de Marquette Mining (Michigan) indicaram valores de permeabilidade primária na ordem de 0,00019 milidarcy (10⁻¹¹-10⁻¹³ m/s), expresso como condutividade hidráulica em temperatura ambiente para quartzito, micaxisto, cherte, ardósia e grauvacas (Stuart et al., 1954). Medições de permeabilidade de granitos em poços onde geralmente não tem fraturas, obtiveram valores na ordem de 10⁻³ milidarcy (10⁻¹¹ m/s). Permeabilidades desta magnitude indicam que estas rochas são impermeáveis no contexto da maioria dos problemas com água subterrânea.

Em terrenos compostos por rochas ígneas plutônicas e rochas metamórficas cristalinas, a permeabilidade por fraturas geralmente ocorre dentro de dezenas de metros e, em alguns casos, a poucas centenas de metros da superfície. As fraturas são causadas por mudanças nas condições de estresse que ocorreram durante vários episódios na história geológica das rochas. As larguras de abertura das fraturas são geralmente inferiores a 1 mm. Uma vez que a descarga de água subterrânea é proporcional à abertura das fraturas elevada uma potência de aproximadamente 3 [Eq. (2.86)], as diferenças de permeabilidade entre rochas com fraturas na ordem de décimos de milímetro e outras ordem de milímetros são enormes.

Tolman (1937) e Davis (1969) chamam a atenção para o fato de que, em alguns casos, a dissolução de rochas silicosas pode causar aumentos significativos na largura da abertura das fraturas. Davis apresentou um exemplo hipotético em que a água de recarga passando através dos 10 metros superiores de um quartzito removeria sílica suficiente para alargar suas fraturas em 0,38 mm em 100.000 anos. Este alargamento pode ser muito significativo em termos do fluxo de fluidos. Davis indica que diversos fatores reduzem ou impedem a tendência para a rápida abertura das fraturas de rochas cristalinas por dissolução. À medida que a água subterrânea flui ela também se satura em sílica antes de entrar nas fraturas das rochas, pois normalmente assimila grandes quantidades de sílica dissolvida. Consequentemente, a dissolução é relativamente pouco agressiva aos minerais silicáticos ao longo das faces das fraturas. Diferentemente do que ocorre na maioria das rochas carbonáticas, as rochas ricas em sílica têm resíduos insolúveis na forma de óxidos de ferro e alumínio que tendem a obstruir as pequenas fraturas depois que o processo de intemperismo é iniciado.



Figura 4.10 Diminuição da produtividade dos poços (gpm/ft, abaixo do nível freático) em relação à profundidade em rochas cristalinas na área de Stateville, Carolina do Norte. Os números próximos aos pontos indicam o número de poços usados para obter os valores médios que definem a curva (segundo Legrand, 1954; Davis e De Wiest, 1966). As unidades gpm/ft são galões/minutos = 3,7854 litros/min e ft (pés) = 0,3048 m. Considerado aqui unidades de galão americano, o galão inglês é 4,54 litros.

Uma das características mais típicas da permeabilidade das rochas cristalinas é a tendência geral à sua diminuição com a profundidade. Os resultados (Figura 4.10) de um estudo numa área de rochas cristalinas na Carolina do Norte (granito, gabro, gnaisse e xisto), feito por LeGrand (1954), são uma expressão quantitativa da tendência que os perfuradores de poços observam de forma mais qualitativa em muitas regiões de rochas cristalinas. As relações quantitativas entre a profundidade e a produtividade do poço também foram estabelecidas por Summers (1972) para uma área de rochas pré-cambrianas em Wisconsin. As rochas cristalinas fraturadas são menos permeáveis em maiores profundidades porque, ao longo do tempo geológico, as variações de tensão que causam as fraturas são maiores e ocorrem com mais frequência próximas à superfície. As fraturas tendem a se fechar em profundidade devido às tensões verticais e laterais impostas por sobrecargas do soterramento e por tensões horizontais de fechamento de origem tectônica. As rochas mantêm grande parte de seu caráter friável até a profundidades de vários quilômetros. A permeabilidade por fraturas pode,

portanto, existir a uma grande profundidade. Uma evidência notável desse fato provém de túneis e de minas a profundidades de 1 km ou mais, onde a água flui ativamente nos *shafts* e túneis de exploração. Em rochas cristalinas as minas secas são a exceção e não a regra.

Em granitos, a ocorrência de fraturas sub-horizontais paralelas à superfície foi atribuída à remoção da sobrecarga pela erosão, segundo LeGrand (1949). Em uma área na Geórgia, estudada por LeGrand, estas fraturas sub-horizontais representam importante fonte de suprimento de água a pouca profundidade. Com aumento da profundidade, as fraturas deste tipo diminuem rapidamente tanto em frequência quanto em largura das fendas. Provavelmente representam contribuições irrelevantes à permeabilidade em profundidades superiores de 100 m (Davis e De Wiest, 1966).

Como muitas fraturas devem sua origem a tensões próximas à superfície e relacionadas direta ou indiretamente às condições topográficas, não é surpresa que em muitas áreas de rocha cristalina a frequência de poços e suas produtividades estejam relacionadas com a topografia. Os resultados do estudo de LeGrand (1954) podem ser utilizados ilustração novamente como uma quantitativa das relações poços-produtividades, desta vez, relacionando também com as feições topográficas. A Figura 4.11 indica que as produtividades dos poços em rocha cristalina da área de estudo da Carolina do Norte são mais altas em vales e em largas depressões, e mais baixas nos entornos de cristas de morro. As produtividades em áreas planas (planaltos) e áreas de baixa declividade (encostas) estão entre os valores extremos. Em muitos lugares, vales e depressões se desenvolvem ao longo de zonas de falhas. A tendência para zonas de falhas terem maiores permeabilidades é o fator elementar da relação poço-produtividade.

As rochas vulcânicas formam-se como resultado da solidificação do magma em superfície ou próximo dela. No sentido hidrogeológico, essas rochas cristalinas geralmente se diferem da maioria porque possuem diferentes características primárias de geração da permeabilidade dentro da rocha. Davis (1969), em uma excelente descrição sobre permeabilidade e porosidade das rochas vulcânicas, adverte que essas características estão relacionadas com a história das rochas.

Quando o magma extrude para a superfície e flui em forma de lava, as rochas que se formam por resfriamento são geralmente muito permeáveis. Na superfície, o rápido resfriamento e o escape de gases causam resfriamento das juntas e espaços porosos semelhantes a bolhas. Quando a lava está em movimento, uma crosta se forma no topo de sua superfície durante o resfriamento. Fluxo da lava sob a crosta resfriada faz com que ela se torne fraturada, produzindo uma massa de blocos de rocha que é comumente empurrado para debaixo das bordas dianteiras do fluxo de lava. O resultado final é uma massa sólida que, em muitos lugares, apresentam zonas com fragmentos mais grossos acima e abaixo de rochas mais densas (Davis, 1969).



Produção em galões por minuto



Cascalhos depositados por correntes em paisagem de lava são depois cobertos por novos fluxos de lava. As massas rochosas em blocos e as intercalações de cascalhos associados produzem uma permeabilidade total que é muito elevada na maioria dos basaltos jovens. Outras causas da alta permeabilidade em basaltos jovens são escapes de gás, tubos de lava e moldes de árvores. Alteração por soterramento profundo ou pelo influxo de fluidos de cimentação durante o tempo geológico faz diminuir a permeabilidade.

Em larga escala, a permeabilidade do basalto é muito anisotrópica. Os centros de fluxos de lava são geralmente impermeáveis. Solos enterrados que produzem alta permeabilidade se desenvolvem no topo dos fluxos de lava arrefecidos. Os depósitos de correntes de lavas ocorrem entre os fluxos. As zonas de blocos de cascalhos geralmente ocorrem paralelamente à direção do fluxo. A direção da maior permeabilidade é, portanto, geralmente paralela à direção do fluxo. Davis indica que dentro do fluxo a permeabilidade é normalmente maior na direção do mergulho original mais íngreme dos fluxos. Isso é ilustrado esquematicamente na Figura 4.12 que indica a orientação e a

magnitude relativa da permeabilidade total das rochas basálticas jovens. Em algumas situações, contudo, a orientação dos eixos principais pode não ser elíptica.

Uma das maiores acumulações de rocha basáltica do mundo está localizada na parte noroeste dos Estados Unidos na região conhecida como Planalto do Rio Columbia. Durante o Mioceno e Plioceno, volumes enormes de magma extravasaram por fissuras e espalharam-se em ampla superfície sobre áreas estimadas em cerca de vários milhões de quilômetros quadrados. Consequentemente, grande parte do magma tinha um baixo teor de gás. O basalto nesta região é geralmente bastante denso, com apenas zonas limitadas de basalto vesicular. Extensivos sedimentos fluviais ocorreram entre muitos fluxos de basalto. A espessura total média da sequência de basalto sobre o Planalto do Rio Columbia é de cerca de 550 metros.



Figura 4.12 Orientação provável e magnitude relativa da permeabilidade aparente de rochas basálticas jovens (segundo Davis, 1969).

Estudos em perfuração de poços na parte inferior da sequência de basalto em um local na região sudeste do Estado de Washington produziram dados de condutividade hidráulica, transmissividade e porosidade (Atlantic-Richfield Hanford Company, 1976), resumidos na Tabela 4.1. Os depósitos fluviais intercalados e as zonas de basaltos que são vesiculares, fraturadas, intemperizadas ou brechadas são aquíferos nos quais ocorre fluxo regional predominantemente horizontal. As zonas de basalto denso têm baixa condutividade hidráulica e porosidade efetiva, mas são, no entanto, geralmente capazes de transmitir água consideravelmente. Algumas zonas de basalto denso, não fraturado têm condutividade hidráulica muito baixa e provavelmente agem como aquitardes regionais.

	Condutividade (m/s)	hidráulica	Porosidade (%)
Basalto denso	10-11-10-8		0,1-1
Basalto vesicular	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸		5
Basalto fraturado, alterado e brechado	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁵		10
Intercamadas	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁵		20

Tabela 4.1 Escala de propriedades hidrológicas de fluxos de basaltos (YakimaInferior) e suas intercamadas.

4.7 Permafrost

Dentro do círculo ártico, o solo perenemente congelado conhecido como *permafrost* está presente em quase toda parte. Principalmente nas regiões mais ao norte do Canadá, do Alasca, da Groenlândia, da Escandinávia e da Rússia, o *permafrost* é contínuo, mas em muitas regiões não habitadas ou na fronteira de recursos ao norte, as zonas de *permafrost* são descontínuas. Exceto nos altos dos Andes e da Antártica, o *permafrost* está ausente no hemisfério sul.

Contrariamente ao que se poderia intuitivamente esperar, o *permafrost* não necessariamente se forma em todos os locais onde a temperatura do solo diminui para 0°C. Temperaturas significativamente inferiores a 0°C são, frequentemente, requeridas para iniciar a alteração da água dos poros para gelo (Anderson e Morgenstern, 1973; Banin e Anderson, 1974). A ocorrência e a magnitude da depressão no ponto de congelamento inicial dependem de vários fatores, incluindo a pressão do fluido, o teor de sal da água dos poros, a distribuição granulométrica do solo, a mineralogia e a estrutura do solo (van Everdingen, 1976). As relações entre o teor de água líquida contida nos poros e as temperaturas do volume médio estão ilustradas na Figura 4.13. Quando o solo está parcialmente congelado, o material contém água líquida e gelo. O termo "*permafrost*" deve ser reservado para o material em que a água persiste no estado congelado ou parcialmente congelado ao longo do ano. A condição de temperatura 0°C indica pouco sobre o estado físico exato da água dos poros.

A importância hidrogeológica do *permafrost* reside nas grandes diferenças em condutividade hidráulica existentes para a maioria dos materiais geológicos entre seus estados de congelamento e não congelamento. A Figura 4.14(a) mostra a relação entre o conteúdo de água não congelada dos poros e a temperatura de vários solos; e a Figura 4.1(b) mostra o efeito dessa relação na condutividade hidráulica. O teor de água não congelada diminui e a quantidade de gelo no poro aumenta quando a temperatura geral

do material é reduzida de 0°C para -1°C. As condutividades hidráulicas diminuem em várias ordens de grandeza à medida que a temperatura diminui alguns décimos de grau abaixo de 0°C. A areia fina, por exemplo, que poderia ser um aquífero num estado descongelado sob as condições estratigráficas apropriadas, torna-se um aquitarde de baixa permeabilidade a uma temperatura ligeiramente inferior a 0°C. O silte, que poderia ter características de um aquitarde em um estado não congelado, torna-se um aquitarde impermeável quando congelado inteiramente.



Figura 4.13 Gráfico hipotético do teor de água líquida versus temperatura do solo mostrando condições para estados de solo não congelado, parcialmente congelado e congelado (van Everdingen, 1976).

A importância da configuração do permafrost na distribuição dos aquíferos pode ser mostrada em relação a seções transversais de dois vales aluviais na área de Fairbanks, nordeste do Alasca (Figura 4.15). O depósito de cascalho e areia sob o aquitarde de silte, vale Happy Creek, é um aquífero que produz água abundantemente. A água é recarregada por meio de zonas descongeladas nas encostas superiores e nos depósitos fluviais nas porções de montante dos riachos. Sob Dome Creek, por outro lado, a base do *permafrost* se estende para a camada de substrato rochoso abaixo da areia e cascalho. Como consequência, não se pode obter água a partir destes materiais de granulometria grossa. Devido ao efeito confinante do permafrost, as águas subterrâneas nas zonas de rocha sob a base do permafrost exibem cargas hidráulicas que se elevam acima da superfície do solo e poços jorrantes são encontrados em profundidade.



II) Argila de Leda III) Argila siltosa de Oneida IV) Areia IV) Silte

Figura 4.14 Efeito da temperatura nas propriedades hidráulicas de solos saturados. (a) Teor de água não congelada versus temperatura; (b) condutividade hidráulica versus temperatura (Burt e Williams, 1976).





Leituras Sugeridas

- BROWN, I. C., ed. 1967. Groundwater in Canada. Geo!. Surv. Can., Econ. Geo!. Rept. No. 24, pp. 65-171.
- DAVIS, S. N. 1969. Porosity and permeability of natural materials. Flow Through Porous Media, ed. R. J.M. De Wiest. Academic Press, New York, pp. 53-89.
- DAVIS, S. N., and R. J. M. DE WIEST. 1966. Hydrogeology. John Wiley & Sons, New York, pp. 318-417.
- McGUINNESS, C. L. 1963. The role of groundwater in the National Water Situation. U.S. Geo!. Surv. Water-Supply Paper 1800.





Tradutores: Aurélio Silva, Cesar de Oliveira F. Silva, Erika Justa, Jonathan T. Lima, José Augusto Correa Martins, Marlian Leão; Carlos Fabiano Rodrigues, Flávia M. F. Nascimento, Stephanie Wischer (ilustradores); Fernando de Mattos Coelho (líder de capítulo); Juliana Gardenalli de Freitas (gerente); Diego Fernandes Nogueira (diagramador); Everton de Oliveira (coordenador)

5.1 Redes de Fluxo por Construção Gráfica

Vimos no Capítulo 2 que um sistema de fluxo de água subterrânea pode ser representado por um conjunto tridimensional de superfícies equipotenciais e um conjunto correspondente de linhas de fluxo ortogonais. Se uma seção transversal bidimensional significativa pode ser selecionada dentro do sistema tridimensional, o conjunto de linhas equipotenciais e linhas de fluxo assim expostas constituem uma *rede de fluxo*. A construção de redes de fluxo é uma das ferramentas analíticas mais poderosas para a análise do fluxo de água subterrânea.

Na seção 2.11 e Figura 2.25, vimos que uma rede de fluxo pode ser interpretada como a solução de um problema bidimensional em estado estacionário. A solução requer conhecimento da região do fluxo, as condições dos contornos nos limites da região e da distribuição espacial da condutividade hidráulica dentro da região. No apêndice III, é apresentado um método matemático analítico da solução. Nesta seção, aprenderemos que as redes de fluxo também podem ser construídas graficamente, sem recorrer à matemática avançada.

Sistemas Homogêneos Isotrópicos

Vamos, primeiramente, considerar uma região de fluxo que é homogênea, isotrópica e completamente saturada. Para um fluxo em estado estacionário nesta região, três tipos de contorno podem existir: (1) contornos impermeáveis, (2) contornos com carga hidráulica constante, (3) contornos do nível freático. Primeiro, iremos considerar o fluxo nas adjacências de um contorno impermeável, [Figura 5.1(a)]. Uma vez que não pode haver fluxo através do contorno, as linhas de fluxo adjacentes ao contorno devem ser paralelas a ele, e as linhas equipotenciais devem encontrar-se com o contorno em ângulos retos. Utilizando a lei de Darcy e definindo a descarga específica ao longo do contorno igual a 0, somos levados à fórmula matemática da condição do contorno. Para contornos que são paralelas ao eixo em um plano *xz*:



Figura 5.1 Fluxo subterrâneo nas adjacências de: (a) um contorno impermeável. (b) contorno de carga hidráulica constante. (c) contorno do nível freático.

Na verdade, qualquer linha de fluxo em uma rede de fluxo constitui um contorno impermeável imaginário, pelo fato de não existir fluxo *através* de uma linha de fluxo. Na construção de uma rede de fluxo é geralmente desejável reduzir o tamanho da região de fluxo considerando apenas as porções da região de um lado ou do outro de alguma linha de simetria. Se for claro que a linha de simetria também é uma linha de fluxo, a condição de contorno a ser utilizada será a da Equação (5.1).

Um contorno no qual a carga hidráulica é constante (Figura 5.1(b)) é uma linha equipotencial. Linhas de fluxo devem (obrigatoriamente) encontrar o contorno em ângulos retos e linhas equipotenciais adjacentes devem (obrigatoriamente) ser paralelas ao contorno. A condição matemática é:

$$h = c \tag{5.2}$$

No nível freático, a carga piezométrica, ψ , é igual a 0, e a relação simples da carga é, h = ψ + z, é descrita:

$$\mathbf{h} = \mathbf{z} \tag{5.3}$$

para a condição de contorno. Como mostrado na Figura 5.1(c), para um caso de recarga o nível freático não é nem uma linha de fluxo nem uma linha equipotencial. Ela é simplesmente uma linha com h variável, porém conhecido.

Se soubermos a condutividade hidráulica *K* para o material em uma região homogênea e isotrópica, é possível calcular a descarga através do sistema a partir de uma rede de fluxo. A Figura 5.2 é uma rede de fluxo completa para o caso simples anteriormente apresentado na Figura 2.25(a). A área entre duas linhas de fluxo adjacentes é conhecida como *tubo de fluxo* ou *tubo de escoamento*. Se as linhas de fluxo estiverem igualmente espaçadas, a descarga através de cada tubo de fluxo é a considerada a mesma. Considerando o fluxo na região *ABCD* na Figura 5.2. Se as distâncias *AB* e *BC* são *ds* e *dm*, respectivamente, e se a queda de carga hidráulica entre *AD* e *BC* é *dh*, a descarga dessa região para uma área transversal, na unidade de profundidade perpendicular a página é:



Figura 5.2 Rede de Fluxo quantitativo para um sistema de fluxo muito simples.

Em condições de estado estacionário, a descarga em qualquer plano de profundidade (por exemplo *AD*, *EH* ou *FG*), dentro do tubo de fluxo também deve ser *dQ*. Em outras

palavras, a descarga através de qualquer parte de um tubo de fluxo pode ser calculada considerando o escoamento em somente um elemento dele.

Se de maneira arbitrária decidimos construir a rede de fluxo em quadrados, onde ds = dm, então a equação (5.4) se torna:

$$dQ = K \, dh \tag{5.5}$$

Para um sistema com *m* tubos de fluxo, a descarga total é:

$$Q = mK \, dh \tag{5.6}$$

Se a perda de carga total no decorrer da região de fluxo é H e temos n divisões de carga na rede de fluxo (H = n dh), então:

$$Q = \frac{mKH}{n} \tag{5.7}$$

Para a Figura (5.2), m = 3, n = 6, H = 60 m, e da equação. (5.7), Q = 30K. Para $K = 10^{-4}$ m/s, $Q = 3 \times 10^{-3}$ m³/s (por metro de seção perpendicular à rede de fluxo).

A equação (5.7) deve ser usada com cuidado. Somente deve ser aplicada para sistemas de fluxo simples, com somente um contorno de recarga e um contorno de descarga. Para sistemas mais complexos, é melhor simplesmente calcularmos a dQ para um tubo de fluxo e multiplicarmos pelo número de tubos de fluxo para obtermos Q.

A Figura 5.3 é uma rede de fluxo que mostra a infiltração sob uma barragem através de uma fundação de rocha limitada em profundidade por uma camada impermeável. Ela pode ser usada para adicionar três pontos importantes sobre construção de redes de fluxo.

- Os "quadrados" em todas as redes de fluxo, exceto as mais simples, são, na verdade, quadrados "curvilíneos"; ou seja, eles têm dimensões centrais iguais; ou visto de outra maneira, eles contém um círculo, que tangencia todas as 4 linhas de borda.
- Não é necessário que as linhas de fluxo tenham contornos finitos em todos os lados; regiões de fluxo que se estendem ao infinito em uma ou mais direções, como a camada infinita horizontal na Figura 5.3, são tratáveis.
- 3. Uma rede de fluxo pode ser construída com um tubo de fluxo "parcial" nos seus limites.



Figura 5.3 Infiltração abaixo de uma barragem com fundação de rocha homogênea e isotrópica.

Para a rede de fluxo mostrada na Figura 5.3, $m = 3_{1/2}$. Se H = 100 m e $K = 10^{-4}$ m/s, então, desde que n = 6, temos $Q = 5,8 \times 10^{-3}$ m³/s (por metro de seção perpendicular à rede de fluxo).

Em meios homogêneos e isotrópicos, a distribuição da carga hidráulica depende somente da configuração das condições de contorno. A natureza qualitativa da rede de fluxo é independente da condutividade hidráulica dos meios. A condutividade hidráulica só entra em jogo quando são feitos cálculos de descarga quantitativa. Vale ressaltar também que as redes de fluxo são adimensionais. As redes de fluxo das Figuras 5.2 e 5.3 são igualmente válidas tanto para regiões de escoamento de poucos metros quadrados a até milhares de metros quadrados.

O esboço das redes de fluxo é de certa forma uma arte. Uma tarefa que envolve tentativa e erro, alguns hidrólogos se tornam extremamente talentosos em encontrar redes de fluxo aceitáveis rapidamente. Enquanto que para outros, encontrar tais redes é um exercício de contínua frustração. Para uma rede em um meio homogêneo e isotrópico, as regras de construção gráfica são enganosamente simples. Podemos resumir da seguinte maneira: (1) linhas de fluxo e linhas equipotenciais devem se cruzar em ângulos retos em todo o do sistema; (2) linhas equipotenciais devem ser paralelas aos contornos com carga constante; e (4) se a rede de fluxo é desenhada de modo que os quadrados sejam criados em uma porção do campo, então, com a possível

exceção nas bordas dos tubos de fluxo parcial, quadrados devem existir ao longo de todo esse campo.

Sistemas Heterogêneos e a Lei da Tangente

Quando as linhas de fluxo da água subterrânea cruzam um limite entre duas formações geológicas, com diferentes valores de condutividade hidráulica, elas refratam, assim como a luz quando passa de um meio para outro. Contudo, contrariamente à lei de Snell, que se baseia na lei dos senos, a refração da água subterrânea obedece à lei das tangentes.



Figura 5.4 Refração das linhas de fluxo no contato geológico.

Considere um tubo de fluxo mostrado na Figura 5.4. O fluxo passa de um meio com condutividade hidráulica K_1 para um meio com condutividade hidráulica K_2 , onde $K_2 > K_1$. O tubo de fluxo tem uma unidade de profundidade perpendicular à página e seus ângulos e distância são tais como indicados na Figura. Para fluxo constante, o fluxo de entrada, Q_1 , deve ser igual ao fluxo de saída, Q_2 ; ou, segundo a lei de Darcy,

$$K_1 a \frac{dh_1}{dl_1} = K_2 c \frac{dh_2}{dl_2}$$
(5.8)

onde dh_1 , é a perda de carga através da distância dl_1 , e dh_2 é a perda de carga através da distância dl_2 . No caso de dl_1 e dh_2 limitarem essas duas linhas equipotenciais, fica claro que $dh_1 = dh_2$; e a partir dessas considerações geométricas temos que, $a = b \cos \theta_1$ e $c = b \cos \theta_2$. Note que $b/dl_1 = 1/\sin \theta_1$ e $b/dl_2 = 1/\sin \theta_2$, assim, a eq.(5.8) torna-se:

$$K_1 \frac{\cos \theta_1}{\sin \theta_1} = K_2 \frac{\cos \theta_2}{\sin \theta_2}$$
(5.9)

ou

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\tan \theta_1}{\tan \theta_2} \tag{5.10}$$

A Equação (5.10) constitui a lei da tangente para a refração das linhas de fluxo da água subterrânea no contato geológico de meios heterogêneos. Conhecendo K_1 , $K_2 \in \theta_1$ podemos resolver a Eq. (5.10) para θ_2 . A Figura 5.5 mostra linhas de fluxo refratando para dois casos com $K_1/K_2 = 10$. As linhas de fluxo, como se já soubessem o que é melhor para elas, preferem usar formações de alta permeabilidade como condutoras e tentam atravessar formações de baixa permeabilidade pelo caminho mais curto. Em sistemas aquífero-aquitarde com diferença de permeabilidade de 2 ordens de grandeza ou mais, as linhas de fluxo tendem a se tornarem quase horizontais no aquífero e quase verticais nos aquitardes. Quando se considera a ampla variedade de valores de condutividade hidráulica exibida na Tabela 2.2, fica claro que uma diferença de 2 ordens de grandeza ou mais não é tão incomum assim.



Figura 5.5 Refração de linhas de fluxo em sistemas de camadas (adaptado de Hubbert, 1940).

Se alguém tentar desenhar as linhas equipotenciais para completar os sistemas de fluxo dos diagramas da Figura 5.5, logo ficará claro que não é possível construir quadrados (malhas quadriculadas) em todas as formações. Em sistemas heterogêneos, quadrados (malhas quadriculadas) em uma formação se tornam retângulos (malhas retangulares) em outra.

Podemos resumir as regras para a representação gráfica de redes de fluxo em sistemas heterogêneos e isotrópicos como: (1) linhas de fluxo e equipotenciais devem
intersectar ângulos retos ao longo de todo sistema; (2) linhas equipotenciais devem encontrar fronteiras impermeáveis em ângulos retos; (3) linhas equipotenciais devem ser paralelas a fronteiras de carga constante; (4) a lei da tangente deve ser satisfeita nos contatos geológicos; e (5) se a rede de fluxo é desenhada de tal forma que os quadrados (malhas quadriculadas) são criados em uma porção de uma formação, quadrados (malhas quadriculadas) devem existir ao longo de toda formação e ao longo de todas as outras formações de mesma condutividade hidráulica. Retângulos (malhas retangulares) serão criados em formações de condutividades distintas.

As duas últimas regras tornam extremamente difícil a representação quantitativa acurada de redes de fluxo em sistemas heterogêneos complexos. No entanto, redes de fluxo qualitativas, onde a ortogonalidade é preservada, mas não se tenta criar quadrados (malhas quadriculadas), pode ser de grande valia para entender o sistema de fluxo da água subterrânea. A Figura 5.6 é um esquema qualitativo de rede de fluxo para o problema de infiltração de barragem já apresentado na Figura 5.3, porém com uma rocha de fundação que está separada em camadas.



Figura 5.6 Infiltração abaixo de uma barragem com fundação de rochas heterogêneas e isotrópicas.

Sistemas Anisotrópicos e a Seção Transformada

Em meios homogêneos, porém anisotrópicos, a representação de redes de fluxo é complicada pelo fato das linhas de fluxo e as equipotenciais não serem ortogonais. Maasland (1957), Bear e Dagan (1965) e Liakopoulos (1965b) discutem os princípios teóricos que dão base a esse fenômeno, e Bear (1972) apresenta uma revisão teórica extensiva. Nessa seção, examinaremos principalmente a resposta prática que foi desenvolvida para contornar essa condição de não ortogonalidade. Isso envolve a representação de redes de fluxo em *seções transformadas*.

Considere o fluxo em uma região bidimensional em um meio homogêneo e anisotrópico tendo K_x e K_z como principais condutividades hidráulicas. A elipse da condutividade hidráulica (Figura 5.7) tem como semieixos $\sqrt{K_x}$ e $\sqrt{K_z}$. Vamos transformar



Figura 5.7 Elipse da condutividade hidráulica para um meio anisotrópico com Kx/Kz = 5. Os círculos representam duas possíveis transformações isotrópicas.

a escala da região de fluxo de modo que as coordenadas na região transformada com as direções coordenadas *X* e *Z* estejam relacionadas com o sistema *xz* original por

$$X = x \tag{5.11}$$

$$Z = \frac{z\sqrt{K_x}}{\sqrt{K_z}}$$

Para $K_x > K_z$, essa transformação irá expandir a escala vertical da região de fluxo. Isso também expandirá a elipse de condutividade hidráulica em um círculo de raio $\sqrt{K_x}$ (o círculo exterior na Figura 5.7); e a região expandida fictícia de fluxo irá agir como se fosse homogênea com condutividade K_x .

A validade dessa transformação pode ser defendida com base na equação de fluxo em estado estacionário. No sistema de coordenadas *xy* original, para um meio anisotrópico, temos, da Eq. (2.69),

$$\frac{\partial}{\partial x}(K_x\frac{\partial h}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial z}(K_z\frac{\partial h}{\partial z}) = 0$$
(5.12)

Dividindo todos os termos por K_x temos:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{K_z}{K_x} \frac{\partial h}{\partial x} \right) = 0$$
(5.13)

Para seção transformada, temos, da segunda expressão da Eq. (5.11)

$$\frac{\partial}{\partial z} + \frac{\sqrt{K_x}}{\sqrt{K_z}} \frac{\partial}{\partial Z}$$
(5.14)

Observando a primeira expressão da Eq. (5.11), e aplicação a operação da Eq. (5.14) para as duas derivadas da Eq. (5.13), obtemos:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial Z^2} = 0 \tag{5.15}$$

que é a equação de fluxo para um meio homogêneo e isotrópico em uma seção transformada.

Uma transformação igualmente válida pode ser feita contrastando a região na direção *x* de acordo com as relações

$$X = \frac{x\sqrt{K_z}}{\sqrt{K_x}} \tag{5.16}$$

$$Z = z$$

Nesse caso, a elipse da condutividade será transformada no círculo menor da Figura 5.7 e o meio transformado fictício irá agir como se fosse homogêneo com condutividade hidráulica K_z .

Com o conceito de seção transformada em mãos, os passos para representação gráfica da rede de fluxo em meio homogêneo e anisotrópico tornam-se intuitivos: (1) executa-se a transformação de coordenadas pela Eq (5.11) ou Eq. (5.16); (2) representa-se uma rede de fluxo fictícia na seção transformada seguindo as regras de um meio homogêneo e isotrópico; e (3) inverte-se a proporção de escala.



Figura 5.8 (a) Problema de fluxo em uma região homogênea e anisotrópica com \sqrt{Kx}/\sqrt{Kz} =4 (b) Rede de fluxo na seção isotrópica transformada. (c) Rede de fluxo na seção anisotrópica verdadeira. Sendo, *T*, transformação; *I*, inversão.

A Figura 5.8 é um exemplo da técnica. O problema de valor de contorno ilustrado na Figura 5.8 (a) é uma secção vertical que representa o fluxo a partir de uma superfície de um lago com h = 100 em direção a um dreno com h = 0.0 dreno é considerado apenas um de muitos drenos paralelos posicionados na mesma profundidade e orientados perpendicularmente ao plano da página. As fronteiras verticais impermeáveis são "imaginárias"; elas são criadas pela simetria do sistema global de fluxo. A fronteira inferior é um contorno real; ela representa a base do solo superficial, a qual está subjacente a um solo ou formação rochosa com condutividade inferior em várias ordens de grandeza. Se o eixo vertical for arbitrariamente definido como z = 0para a posição do dreno e z = 100 na superfície, então a partir de h = ψ + z e também dos valores de h dados, temos que $\psi = 0$ em ambas as fronteiras. Na superfície, esta condição implica que o solo está apenas saturado. O "lago" é um incipiente; e tem profundidade zero. Ao nível do dreno, ψ = 0 implica condições de fluxo livre. O solo no campo de fluxo possui uma condutividade anisotrópica $K_y/K_z = 16$. A seção transformada da Figura 5.8(b) possui, portanto, a expansão vertical de $\sqrt{K_x}/\sqrt{K_z}$ = 4. A Figura 5.8(c) mostra o resultado da transformação inversa, em que a rede de fluxo homogênea e isotrópica, obtida a partir da seção transformada é trazida de volta à escala real da região de fluxo. Durante a inversão, a carga hidráulica para qualquer ponto (*X*, *Z*) na Figura 5.8(b) torna-se a carga hidráulica no ponto (*x*, *z*) na Figura 5.8(c).

O tamanho da seção transformada obviamente depende se as Eqs. (5.11) ou Eqs. (5.16) são usadas para a transformação, mas a forma da região e a rede de fluxo resultante são as mesmas para qualquer caso.

Se forem necessárias quantidades de descargas ou velocidades de fluxo, em geral é mais fácil realizar estes cálculos na seção transformada. Surge então a questão sobre qual valor de condutividade hidráulica deve ser utilizado nesses cálculos. Claramente, seria incorreto usar K_x para uma seção vertical expandida e K_z para uma seção contraída horizontalmente, como pode ser inferido a partir da Figura 5.7, pois isto produziria dois conjuntos diferentes de cálculos quantitativos para duas representações equivalentes do mesmo problema. Na verdade, o valor correto a ser usado é

$$K' = \sqrt{K_x \cdot K_z} \tag{5.17}$$

A validade da Eq. (5.17) baseia-se na condição de que os fluxos em cada uma das duas representações transformadas equivalentes da região de fluxo devem ser iguais. Para provar sua validade é necessária a aplicação da Lei de Darcy para um único tubo de fluxo em cada uma das duas transformações.

A influência da anisotropia na natureza das redes de fluxo de água subterrânea é ilustrada na Figura 5.9 para o mesmo problema de valor de contorno que foi apresentado na Figura 5.8. A característica mais importante das redes de fluxo anisotrópicas [Figuras 5.9(a) e 5.9(c)] é a falta de ortogonalidade. Parece-nos que as técnicas de transformação introduzidas nesta seção fornecem uma explanação indireta, porém satisfatória, desse fenômeno.

Existem muitas situações em que se deseja construir uma rede de fluxo com base nos dados piezométricos de campo. Caso a formação geológica seja conhecida por ser anisotrópica, deve-se ter muita cautela ao inferir as direções de fluxo a partir de dados equipotenciais. Se a intenção é representar uma rede de fluxo completa, a seção transformada será necessária, mas se apenas as direções de fluxo em pontos específicos são necessárias, existe uma construção gráfica que pode ser útil. Na Figura 5.10 a linha tracejada representa a tendência direcional de uma linha equipotencial em algum ponto de interesse dentro do plano *xz*. Uma elipse de condutividade hidráulica inversa é então construída ao redor do ponto. Esta elipse possui semieixos principais $1/\sqrt{K_x}$ e $1/\sqrt{K_z}$ (ao invés de $\sqrt{K_x}$ e $\sqrt{K_z}$, como na Figura 5.7). Uma linha desenhada na direção do gradiente hidráulico intercepta a elipse no ponto *A*. Se uma tangente à elipse é desenhada no ponto *A*, a direção de fluxo é perpendicular a essa linha tangente. Como um exemplo de aplicação dessa construção pode-se comparar os resultados da Figura 5.10 com as intersecções das linhas de fluxo/equipotencial na porção centro-direita da Figura 5.9(c).



Figura 5.9 Redes de fluxo para o problema da Figura 5.8(a) para $\sqrt{Kx} / \sqrt{Kz} =$ (a) ¹/₄, (b) 1, (c) 4 (adaptado de Maasland, 1957).



Figura 5.10 Determinação da direção de fluxo em uma região anisotrópica com $K_x/K_z = 5$.

5.2 Redes de Fluxo por Simulação Analógica

Para o fluxo em um meio homogêneo e isotrópico e em um sistema de coordenadas xz, as linhas equipotenciais em uma rede de fluxo são a reflexão contornada da solução, h(x,z), e se refere ao problema do valor de contorno que descreve o regime estacionário da região. A construção da rede de fluxo é uma solução indireta para a equação de Laplace:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = 0 \tag{5.18}$$

Esta equação é uma das equações diferenciais parciais que comumente ocorrem na física matemática. Dentre os outros fenômenos físicos que ela descreve estão o fluxo de calor através de sólidos e o fluxo de corrente elétrica através de um meio condutor. Para este último caso a equação de Laplace toma a forma:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \tag{5.19}$$

em que V é o potencial elétrico ou voltagem.

A similaridade das Eqs. (5.18) e (5.19) revelam a analogia física e matemática entre o fluxo elétrico e o fluxo de águas subterrâneas. Ambas as equações são desenvolvidas com base em uma lei de fluxo linear, a Lei de Darcy em um caso e a Lei de

Ohm no outro; e uma relação de continuidade, a conservação da massa de fluido em um caso e a conservação da carga elétrica no outro. A comparação da Lei de Ohm,

$$I_x = -\sigma \frac{\partial V}{\partial x}$$
(5.20)

e a Lei de Darcy,

$$\upsilon_x = -K \frac{\partial h}{\partial x} \tag{5.21}$$

clareia a analogia imediatamente. A descarga específica, v_x (descarga por unidade de área) é análoga à densidade de corrente, I_x (corrente elétrica por unidade de área); a condutividade hidráulica, K é análoga à condutividade elétrica específica, σ ; e a carga hidráulica, h, é análoga ao potencial elétrico, V.

A analogia entre o fluxo elétrico e o fluxo das águas subterrâneas é a base para dois tipos de modelos análogos que se provaram úteis para a geração de redes de fluxo quantitativas. O primeiro tipo envolve o uso de papel condutor e o segundo utiliza redes de resistências.

Analogia com Papel Condutor

Vamos considerar novamente o problema hidráulico inicialmente apresentado na Figura 5.8 e agora reproduzido na Figura 5.11(a). A analogia elétrica [Figura 5.11(b)] consiste de uma folha de papel condutor cortado com a mesma forma geométrica do campo de fluxo de águas subterrâneas. Uma fonte de alimentação é utilizada para estabelecer a diferença de potencial através das fronteiras, e um sensor de detecção é conectada ao circuito através de um voltímetro, que é usada para medir a distribuição do potencial ao longo da folha condutiva. Condições de contorno do tipo carga constante, como V =100 na Figura 5.11(b), são criadas com pintura de prata altamente condutora; os limites impermeáveis são simulados com as bordas não conectadas do modelo de papel. Geralmente é possível pesquisar as linhas equipotenciais de forma bastante eficiente, de modo que uma rede equipotencial completa pode ser rapidamente gerada.

O método está limitado a sistemas homogêneos e isotrópicos em duas dimensões, mas é capaz de representar geometrias e condições de contorno complexas. Variações na condutividade dos papéis comercialmente disponíveis podem conduzir a erros aleatórios que limitam a acurácia quantitativa do método. Duas das aplicações do método que foram mais bem detalhadas são Childs (1943), onde se aborda a análise teórica de sistemas de fluxo próximo à superfície em um terreno drenado, e a consideração de Tóth (1968) sobre a rede de fluxo regional das águas subterrâneas em um campo em Alberta.



Figura 5.11 Redes de fluxo por simulação elétrica analógica. (a) Problema de valor de contorno hidrogeológico em regime permanente; (b) papel condutor analógico; (c) rede analógica de resistências.

Analogia por Rede de Resistência

O uso de uma rede de resistência como análogo em elétrica é baseado no mesmo princípio da analogia com o papel condutor. Nesta abordagem [Figura 5.11(c)], o campo de fluxo é substituído por uma rede de resistores conectados entre si nos pontos nodais de uma malha. O fluxo de eletricidade através de cada resistor é análogo ao fluxo de água subterrânea através de um tubo paralelo ao resistor e tendo uma área de seção transversal dada pelo espaçamento entre resistores multiplicado pela unidade de profundidade. Para um fluxo de eletricidade através de um resistor individual, a variável *I* na Eq. (5.20) agora deve ser vista como a corrente, e σ é igual a 1/*R*, onde *R* é a resistência de um resistor. Assim como a analogia do papel, uma diferença de potencial é estabelecida através dos contornos de carga-constante do modelo. Um sensor é usado para determinar a voltagem em cada um dos pontos nodais da rede, e esses valores, quando gravados e contornados, criam a rede equipotencial.

Pela variação das resistências na rede é possível analisar sistemas heterogêneos e anisotrópicos com a analogia por rede de resistência. Esse método tem a acurácia e versatilidade superior ao modelo do papel condutor, mas ele não é tão flexível quanto os métodos numéricos que serão introduzidos na próxima seção.

Karplus (1958) fornece um livro detalhado sobre simulações análogas. Analogia por rede de resistência tem sido usada para gerar redes de fluxos de águas subterrâneas por Luthin (1953) aplicadas a drenagens e por Bouwer e Little (1959) para sistemas saturados e não saturados. Bouwer (1962) utilizou essa abordagem para analisar a configuração de elevações de águas subterrâneas que se desenvolvem abaixo de lagos de recarga.

A utilização mais comum dos métodos análogos elétricos na área de água subterrânea é na forma de redes de resistência-capacitância para análise de *fluxo transiente* em aquíferos. Essa aplicação será discutida na seção 8.9.

5.3 Rede de Fluxo por Simulações Numéricas

O campo de carga hidráulica, h(x,z), que permite a construção de uma rede de fluxo, pode ser gerada *matematicamente* a partir de um problema com condições de contorno permanente em duas maneiras. A primeira abordagem utiliza soluções analíticas como discutido na Seção 2.11 e Apêndice III; a segunda abordagem utiliza solução por métodos numéricos. Os métodos analíticos são limitados a problemas de fluxo nos quais a região do fluxo, condições de contorno e configurações geológicas são simples e regulares. Como iremos ver nesta seção, métodos numéricos são muito mais versáteis, mas para sua aplicação é inevitável o uso de um computador.

Métodos numéricos são aproximações. Eles são baseados na discretização do meio contínuo que compõe a região do fluxo. Na discretização, a região é dividida em um número finito de blocos, cada um com suas distintas propriedades hidrogeológicas, e cada um tendo um nó no seu centro em que uma carga hidráulica é definida para o bloco inteiro. A Figura 5.12(a) mostra uma malha nodal 7 x 5 bloco-centrada (i = 1 até i = 7 na direção x, e j = 1 até j = 5 na direção z) para uma região retangular de fluxo.

Vamos agora examinar o regime de fluxo nos arredores de um dos nós interiores, no bloco nodal, i = 4, j = 3, e seus quatro vizinhos ao redor. Para simplificar a notação, iremos renumerar os nós como indicado na Figura 5.12(b). Se o fluxo ocorre do nó 1 para o nó 5, podemos calcular a descarga, Q_{15} , pela lei de Darcy:

$$Q_{15} = K_{15} \frac{h_1 - h_2}{\Delta z} \Delta x$$
 (5.22)

para o fluxo através de uma seção transversal de profundidade unitária perpendicular à página. Na suposição que o fluxo é direcionado para o centro do nó em cada caso, podemos escrever expressões similares para Q_{25} , Q_{35} , e Q_{45} . Para o fluxo em estado permanente, considerando a conservação da massa do fluido, isso implica que a soma desses quatro fluxos deve ser zero. Se o meio é homogêneo e isotrópico, $K_{15} = K_{25} = K_{35} = K_{45}$ e se selecionarmos, arbitrariamente, uma malha nodal que é quadrada, em que $\Delta x = \Delta z$, o somatório dos quatro termos conduzem a

$$h_5 = \frac{1}{4}(h_1 + h_2 + h_3 + h_4) \tag{5.23}$$

Esta equação é conhecida como *equação das diferenças finitas*. Se convertermos para notação *ij* da Figura 5.12(a), isso se torna

$$h_{i,j} = \frac{1}{4}(h_{i,j-1} + h_{i+1,j} + h_{i,j+1} + h_{i-1,j})$$
(5.24)



Figura 5.12 (a) Malha nodal centralizada no bloco para simulação numérica de rede de fluxo. (b) Nó interior e seus blocos nodais vizinhos. (c) Representações de estrelas de diferença finita para um nó interior e para nós com contorno impermeável basal e um nó com canto impermeável.

Desta forma, a Eq.(5.24) é válida para todos os nós internos na malha nodal. Isso afirma uma verdade simples e elegante: em fluxo permanente, em meio homogêneo e isotrópico, a carga hidráulica em qualquer nó é a média dos quatro valores circundantes.

Um exercício similar irá revelar que a equação de diferenças finitas para um nó ao longo do contorno basal, assumindo que o contorno seja impermeável, possui a forma

$$h_{i,j} = \frac{1}{4}(h_{i-1,j} + h_{i+1,j} + 2h_{i,j+1})$$
(5.25)

e no nó de canto,

$$h_{i,j} = \frac{1}{4} (2h_{i-1,j} + 2h_{i,j+1})$$
(5.26)

As equações (5.24) até (5.26) são esquematicamente representada, de uma maneira autoexplicativa, através das três representações de *estrelas de diferenças finitas* mostradas na Figura 5.12(c).

Em suma, é possível desenvolver uma equação de diferenças finitas para cada nó na malha nodal. Se houver N nós, portanto existem N equações de diferenças finitas. Existem também N valores desconhecidos de h em N nós. Portanto, produzimos N equações algébricas lineares em N valores desconhecidos. Se N for muito pequeno, podemos resolver a equação diretamente, usando técnicas como a regra de Cramer, porém se o N é grande, como ocorre em simulações numéricas de rede de fluxo, devemos introduzir um método mais eficiente, conhecido como *relaxamento*.

Vamos permanecer fiel ao problema de fluxo da Figura 5.11(a) e assumir que desejamos desenvolver a rede de fluxo por médias numéricas. Na malha nodal da Figura 5.12(a), os pontos nodais em que a carga hidráulica é conhecida são circundados: h = 0 em i = 1, j = 3, e h = 100 em todos os nós da linha j = 5. O relaxamento envolve repetidas varreduras através da rede nodal, de cima para baixo e da esquerda para direita (ou de qualquer maneira consistente), aplicando a pertinente equação de diferença finita em cada nó onde a carga hidráulica é desconhecida. Devemos assumir algum valor de partida de h em cada nó. Para o problema em análise, h = 50 poderia ser atribuído como um valor inicial em todos os nós não circulados. Na aplicação das equações de diferenças finitas, o valor calculado de h mais recente é sempre usado em todos os nós. Cada passo através do sistema é chamado de *iteração*, e após cada iteração, os valores de h se aproximarão da resposta final. A diferença dos valores de h em qualquer nó entre duas iterações sucessivas é chamada de *resíduo*. O resíduo máximo no sistema diminuirá à medida que as interações prosseguem. Uma solução será alcançada quando o resíduo máximo for reduzido abaixo de uma *tolerância* pré-determinada.

Para testar a compreensão do processo de relaxamento, o leitor poderá realizar um par de iterações na parte superior esquerda da rede. Se o valor atribuído ao nó, i = 2, j = 4, por exemplo, for 50, então o valor após a primeira iteração é 62,5 e depois da segunda iteração é 64. O valor final, atingido após várias iterações, se situaria entre 65 e 66.

A simulação numérica é capaz de manipular qualquer forma da região de fluxo e qualquer distribuição de condições de contorno. É fácil desenvolver novamente uma equação de diferenças finitas para uma malha retangular onde $\Delta x \neq \Delta z$, e para

distribuição heterogênea e anisotrópica da condutividade onde os valores de K_x e K_z variam de nó para nó. Na Eq. (5.22) a técnica usual de cálculo da média seria $K_{15} = (K_1 + K_5)/2$, onde K_1 e K_5 nesse caso, referem-se às condutividades verticais dos nós 1 e 5, podendo diferir uns dos outros e das condutividades horizontais nesses nós. A simulação numérica permite a construção da rede de fluxo nos casos que são demasiado complexos para construção gráfica ou solução analítica. A simulação numérica é quase sempre programada por computador, e os programas de computador são geralmente escritos em uma forma generalizada de modo que apenas novos cartões de dados são necessários para lidar com problemas de fluxos diferentes. Essa é uma vantagem distinta sobre os análogos de rede de resistência, o qual requer uma completa desmontagem do equipamento para efetuar uma nova simulação.

O desenvolvimento das equações de diferenças finitas apresentadas nesta seção foi bastante informal. É possível começar com a equação de Laplace e desenvolver matematicamente encontrando-se o mesmo resultado. No Apêndice VI, apresentamos um breve desenvolvimento nesse sentido. Talvez seja interessante notar, de passagem, que o desenvolvimento informal utiliza a lei de Darcy e a relação da continuidade para alcançar as expressões de diferenças finitas. Estas são as mesmas etapas que levaram ao desenvolvimento da equação de Laplace na Seção 2.11.

O método que chamamos de relaxamento (adaptado Shaw e Southwell, 1941) tem diversos nomes. É conhecido como *método de Gauss-Seidel, método de Liebmann* ou *método de deslocamentos sucessivos.* É o mais simples, mas longe de ser o mais eficiente, de muitos métodos disponíveis para resolver o conjunto de equações de diferenças finitas. Por exemplo, se as cargas calculadas durante o relaxamento são corrigidas de acordo com:

$$h_{corr}^{k} = \omega h^{k} + (1 - \omega) h_{corr}^{k-1}$$
(5.27)

onde h^k é a carga calculada na iteração *k*ésima e h_{corr}^{k-1} é a carga corrigida a partir da iteração anterior, então este método é conhecido como *sobrerrelaxamento sucessivo* e o número de iterações necessárias para alcançar uma solução convergente é significativamente reduzido. O parâmetro ω é conhecido como o *parâmetro de sobrerrelaxamento*, e deve se estar no intervalo $1 \le \omega \le 2$.

Existem muitos textos que ajudarão os modeladores numéricos. McCracken e Dorn (1964) fornecem uma introdução elementar às técnicas de simulação por computador em seu manual Fortran. Forsythe e Wasow (1960) tratam os modelos em um nível matemático mais avançado. Remson et al. (1971) discutem um amplo espectro de técnicas numéricas com particular referência ao fluxo de água subterrânea. Pinder e Gray (1977) tratam o assunto em um nível mais avançado.

Os métodos numéricos foram introduzidos na literatura da hidrologia de águas subterrâneas por Stallman (1956) em uma análise de níveis de água regionais. Fayers e Sheldon (1962) estiveram entre os primeiros a defender a simulação numérica de

estado estacionário no estudo hidrogeologia regional. Remson et al. (1965) usaram o método numérico para prever o efeito de um reservatório proposto sobre os níveis de água subterrânea em um aquífero de arenito. Freeze e Witherspoon (1966) geraram muitas redes de fluxo numéricas em seu estudo teórico do fluxo de água subterrânea. O método foi amplamente utilizado, muito tempo antes, na área de drenagem agrícola (ver Luthin e Gaskell, 1950) e na derivação de padrões de infiltração em barragens de terra (Shaw e Southwell, 1941).

Nos últimos anos, o método das diferenças finitas foi igualado em popularidade por outro método numérico de solução, conhecido como método dos elementos finitos. Este método também tem um conjunto de *N* equações com *N* incógnitas que podem ser resolvidas por relaxamento, mas os nós no método de elementos finitos são os pontos de uma malha irregular, triangular ou quadrangular, projetada pelo modelador para cada aplicação específica, em vez da malha retangular regular do método das diferenças finitas. Em muitos casos, uma grade nodal menor é suficiente e gera economias resultantes no esforço computacional. O método dos elementos finitos também é capaz de lidar com uma situação que o método das diferenças finitas não pode. O método das diferenças finitas requer que as direções principais de anisotropia, em uma formação anisotrópica, sejam paralelas às direções das coordenadas. Se houver duas formações anisotrópicas em um campo de fluxo, cada uma com diferentes direções principais, o método das diferenças finitas não se aplica, enquanto o método dos elementos finitos pode fornecer uma solução. O desenvolvimento das equações de elementos finitos precisa de sofisticação matemática que não será abordada neste texto introdutório. Caso haja interesse é sugerido Pinder e Gray (1977).

Os métodos numéricos, tanto diferenças finitas quanto elementos finitos, são amplamente utilizados como base para a simulação computacional de fluxo *transiente* em aquíferos. Esta aplicação é discutida na Seção 8.8.

5.4 Redes de Fluxo em Meio Saturado-Não Saturado

Existe outro tipo de rede de fluxo que é extremamente difícil de construir por meios gráficos. Para problemas de fluxo que envolve tanto o fluxo saturado como o não saturado, as redes de fluxo em estado permanente são normalmente derivadas por simulação numérica. Considere a rede de fluxo ilustrada na Figura 5.13. É semelhante ao problema que temos repetidamente analisado nas seções passadas, que envolve o fluxo para um dreno pertencente a um sistema de contornos impermeáveis em três lados, mas se difere em escala vertical de tal forma que a carga hidráulica no topo tenha um valor de carga de pressão inferior à pressão atmosférica. Isto significa que o solo está insaturado na superfície, apesar da existência do fluxo para o dreno, o solo deve estar saturado em profundidade. A rede de fluxo qualitativa na Figura 5.13 foi desenvolvida para um solo não saturado cujas curvas características são aquelas mostradas nos

gráficos. Estas curvas de condutividade hidráulica, *K*, e teor de umidade θ como função de Ψ , são as curvas de molhabilidade tiradas da Figura 2.13.



Figura 5.13 Rede de fluxo saturado - não saturada em um solo homogêneo e isotrópico. As inserções mostram as curvas características não saturadas para o solo.

Como no caso unidimensional saturado-insaturado que foi ilustrado esquematicamente na Figura 2.12, existem três tipos de resultado a partir de uma simulação numérica de duas dimensões, de estado permanente e com rede de fluxo saturado-insaturado. Primeiro, há um padrão de carga hidráulica, h(x,z), que permite a construção de uma rede equipotencial (representada pelas linhas tracejadas na Figura 5.13). Segundo, há um padrão de carga de pressão, $\Psi(x,z)$ (representadas pelas linhas pontilhadas na Figura 5.13), que tem um valor particular na definição da posição do nível freático (isóbara $\Psi = 0$). Terceiro, há o padrão do teor de umidade, $\theta(x,z)$, que pode ser determinado a partir do padrão $\Psi(x,z)$ com a ajuda da curva $\theta(\Psi)$, para o solo. Por exemplo, ao longo da linha pontilhada, para $\Psi = -50$ cm na Figura 5.13, o teor de umidade $\theta \notin 27\%$.

As linhas de fluxo e as linhas equipotenciais formam uma rede contínua sobre toda a região saturada-insaturada. Eles se cruzam em ângulos retos em todo o sistema. Uma rede de fluxo quantitativa poderia ser desenhada com quadrados curvilíneos na porção saturada, isotrópica e homogênea, mas esses tubos de fluxo não apresentariam a forma quadrada à medida que atravessam a zona não saturada, mesmo em solo homogêneo e isotrópico. À medida que a carga de pressão (e o teor de umidade) diminui, a condutividade hidráulica e o aumento do gradiente hidráulico são necessários para liberar a mesma descarga através de um determinado tubo de fluxo. Este fenômeno pode ser observado nos tubos de fluxo no canto superior esquerdo da rede de fluxo na Figura 5.13, onde os gradientes aumentam em direção à superfície.

O conceito de um sistema integrado de fluxo saturado-insaturado foi introduzido na literatura hidrológica por Luthin e Day (1955). Eles utilizaram a simulação numérica e um tanque de areia experimental para derivar o padrão h(x, z). Bouwer e Little (1959) usaram uma rede de resistência elétrica para analisar problemas de drenagem e irrigação semelhantes aos da Figura 5.13. Redes de Fluxo saturadas e não saturadas são necessárias para explicar os níveis freáticos suspensos (Figuras 2.15 e Figura 6.11), e para entender o regime hidrogeológico em uma encosta quanto à geração de fluxo (Seção 6.5). Reisenauer (1963) e Jeppson e Nelson (1970) utilizaram a simulação numérica para observar o regime saturado-insaturado debaixo de lagos e canais. Suas soluções aplicam-se à análise da recarga artificial de água subterrânea (Seção 8.11). Freeze (1971b) considerou a influência da zona não saturada na infiltração através de barragens de terra (Seção 10.2).

5.5 A Superfície de Infiltração e o Fluxo de Dupuit

Face de Infiltração, Ponto de Saída e Superfície Livre

Se existir um sistema de fluxo saturado-insaturado na vizinhança de um contorno com escoamento livre, tal como um córrego ou área a jusante de uma barragem de terra, uma *face de infiltração* irá se desenvolver no limite do escoamento. Na Figura 5.14 (a), BC é um contorno de carga constante e DC é impermeável. Se não houver fonte de água na superfície, AB também atuará como uma camada impermeável. O nível freático EF intersecta o limite de escoamento, AD, no ponto de saída E. Todo o fluxo deve deixar o sistema através da face de infiltração ED abaixo do ponto de saída E. Acima de E, ao longo da linha AE, as cargas de pressão no meio não saturado, ¥, são menores do que a atmosférica, portanto, o escoamento para a atmosfera é impossível. Como efeito, AE atua como um limite impermeável. A condição em *ED* é h = z, a mesma encontrada para o nível freático. O problema na preparação de uma rede de fluxo para tais casos reside no fato do desconhecimento inicial da posição do ponto de saída, o qual separa as duas condições de contornos do escoamento. Na simulação numérica, é necessário fornecer uma previsão inicial para a posição do ponto de saída. O ponto de saída correto é então determinado por uma série testes por tentativa e erro para diferentes soluções de estado estacionário.

A construção de uma rede de fluxo quantitativa em um regime saturado-insaturado requer conhecimento tanto da condutividade hidráulica no meio

saturado, K, quanto da curva característica do meio insaturado, K(Ψ), para o solo. Em muitas aplicações da engenharia, incluindo análises de infiltração através de barragens de terra, os dados mais recentes são raramente disponíveis. Nestes casos, assume-se, normalmente, que o fluxo através da porção insaturada do sistema é desprezível, ou, de outra maneira, que a condutividade hidráulica de uma mistura de solo que contém menor saturação é aproximadamente comparada à condutividade hidráulica em meio saturado. Neste caso, o limite superior da rede de fluxo transforma-se no nível freático e o nível freático torna-se uma linha de fluxo. Sob essas especiais circunstâncias, este limite superior é conhecido como uma superfície livre. Redes de fluxo em sistemas saturados limitados por uma superfície livre podem ser construídas de uma forma usual, mas há uma complicação. A posição de toda a superfície livre (não apenas o ponto de saída) é desconhecida a priori. As condições de contorno numa superfície livre devem satisfazer tanto àqueles pontos do nível freático (h = z) quanto àqueles pontos da linha de fluxo (linhas equipotenciais devem encontrar essa condição em ângulos retos). De forma usual, sua posição é determinada graficamente por tentativa e erro. Textos de engenharia sobre infiltração, como Harr (1962) ou Cedergren (1967), fornecem sugestões sobre a construção gráfica e incluem muitos exemplos de redes de fluxo de escoamento de superfície livre em regime estacionário.

A Figura 5.14(b) é a rede de fluxo de superfície livre para a rede de fluxo saturado-insaturado mostrado na Figura 5.14(a). Uma olhada nos dois diagramas confirma que a decisão de especificar o nível freático como uma linha de fluxo é uma aproximação muito boa para este sistema particular de fluxo. O limite do escoamento *ED* é ainda conhecido como uma superfície de infiltração. Iremos nos defrontar com superfícies de infiltração num sentido prático quando examinarmos hidrologia de encosta (Seção 6.5) e quando considerarmos infiltração através de barragens de terra (Seção 10.2).



Figura 5.14 Desenvolvimento de uma face de infiltração com um contorno de fluxo livre. (a) Rede de fluxo saturado-insaturado; b) Rede de escoamento de superfície livre; (c) Rede de fluxo de Dupuit-Forchheimer.

Teoria Dupuit-Forchheimer de um Fluxo de Superfície Livre

Para fluxo em sistemas não confinados, limitados por uma superfície livre, uma abordagem pioneira trazida por Dupuit (1863) e posteriormente avançada por Forchheimer (1930) é muitas vezes invocada. Baseia-se em duas premissas: (1)

assume-se que as linhas de fluxo são horizontais e equipotenciais verticalmente e (2) assume-se que o gradiente hidráulico é igual à inclinação da superfície livre e não varia com a profundidade. A Figura 5.14 (c) mostra a rede equipotencial para o mesmo problema da Figura 5.14 (a), mas adotando-se as premissas de Dupuit. A construção de linhas de fluxo rigorosas não é mais possível. Esta situação paradoxal identifica a Teoria Dupuit-Forchheimer pelo que ela é, uma aproximação empírica ao campo de fluxo verdadeiro. Na verdade, a teoria despreza os componentes verticais do fluxo. Na prática, seu valor encontra-se em reduzir um sistema bidimensional para unidimensional para o propósito de análise. Os cálculos baseados nas premissas de Dupuit se comparam favoravelmente àqueles baseados em métodos mais rigorosos para a situação quando a inclinação da superfície livre é baixa e quando a profundidade do campo de fluxo não confinado é rasa. A descarga Q através de uma seção transversal de largura unitária perpendicular à página na Figura 5.14(c) é dada por:

$$Q = Kh(x)\frac{dh}{dx} \tag{5.28}$$

onde h(x) é a elevação da superfície livre acima da base do sistema de fluxo em x, e o gradiente dh / dx é dado pela inclinação da superfície livre $\Delta h / \Delta x$ em x. Para o fluxo estacionário, Q deve ser constante através do sistema e isso só pode ser verdadeiro se a superfície livre for uma parábola.

A equação do fluxo para a teoria de Dupuit-Forchheimer em um meio isotrópico homogêneo pode ser desenvolvida da relação de continuidade, dQ/dx = 0. A partir da Eq. (5.28), isto leva a:

$$\frac{d^2(h^2)}{dx^2} = 0 \tag{5.29}$$

Se um campo de fluxo não confinado tridimensional for reduzido a um campo de fluxo horizontal bidimensional *xy* por invocação da teoria de Dupuit-Forchheimer, a equação de fluxo em um meio isotrópico homogêneo isotrópico torna-se:

$$\frac{\partial^2(h^2)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(h^2)}{\partial y^2} = 0$$
(5.30)

Em outras palavras, h^2 , ao invés de h, deve satisfazer a equação de Laplace. É possível configurar problemas de valor limite de estado estacionário com base na Eq. (5.30) e resolver para h(x,y) em campos de fluxo horizontal rasos por simulação analógica ou numérica. Também é possível desenvolver uma equação transiente de fluxo se superfície livre de Dupuit em aquíferos não confinados, onde h^2 substitui h no lado esquerdo da equação Eq. (2.77).

Harr (1962) discute os aspectos práticos da teoria de Dupuit-Forchheimer com algum detalhe. Bear (1972) inclui um tratamento teórico muito extenso. Kirkham (1967) examina os paradoxos na teoria e fornece algumas explicações reveladoras. A abordagem é amplamente utilizada em aplicações de engenharia.

Leitura Sugerida

- CEDERGREN, H. R. 1967. Seepage, Drainage and Flow Nets. Chapter 4: Flow Net Construction, John Wiley & Sons, New York, pp. 148-169.
- HARR, M. E. 1962. Groundwater and Seepage. Chapter: Application of the Dupuit Theory of Unconfined Flow, McGraw-Hill, New York, pp. 40-61.
- KIRKHAM, D. 1967. Explanation of paradoxes in Dupuit-Forchheimer seepage theory. Water Resources Res., 3, pp. 609-622.
- PRICKETT, T. A. 1975. Modeling techniques for groundwater evaluation. Adv. Hydrosci., 10, pp. 42-45, 66-75.
- REMSON, I., G. M. HORNBERGER, and F. J. MOLZ. 1971. Numerical Methods in Subsurface Hydrology. Chapter 4: Finite-Difference Methods Applied to Steady-Flow Problems, Wiley Interscience, New York, pp. 123-156.

Problemas

- 1. Considere uma seção transversal vertical retangular *ABCDA* saturada, homogênea, isotrópica, com o limite superior *AB*, inferior *DC*, limite esquerdo *AD* e limite direito *BC*. Faça à distância *DC* duas vezes a de *AD*. Desenhe uma rede de fluxo quantitativamente precisa para cada um dos casos seguintes:
 - (a) *BC* e *DC* são impermeáveis. *AB* é uma carga constante com h = 100 m. *AD* é dividido em dois trechos de mesmo comprimento com a porção superior impermeável e a parte inferior com carga constante com h = 40 m.
 - (b) *AD* e *BC* são impermeáveis, *AB* tem carga constante com h = 100 m. *DC* é dividido em três trechos iguais, com a parte direita e esquerda impermeáveis e a central de carga constante com h = 40 m.
- 2. Considere a seção transversal vertical *ABCDA* do Problema 1 trapezoidal, elevando *B* verticalmente, de maneira que as cotas dos pontos *D* e *C* sejam 0 m, *A* = 100 m e *B* = 130 m. *AD*, *DC* e *BC* são impermeáveis e *AB* representa um nível freático de inclinação constante (na qual a carga hidráulica é igual à cota).
 - (a) Desenhe uma rede de fluxo quantitativamente precisa para este caso. Rotule as linhas equipotenciais com seus corretos valores de *h*.
 - (b) Se a condutividade hidráulica na região é 10⁻⁴ m/s, calcule o fluxo total através do sistema em m³/s (por metro de espessura perpendicular à secção).
 - (c) Use a Equação de Darcy para calcular a velocidade de entrada ou saída do fluxo em cada ponto onde a linha de fluxo intercepta o de contorno superior.
- (a) Repita os Problemas 2(a) e 2(b) para o caso homogêneo, anisotrópico, onde a condutividade hidráulica horizontal é 10⁻⁴ m/s e a condutividade vertical é 10⁻⁵ m/s.

- (b) Desenhe a elipse da condutividade hidráulica para a formação homogênea, anisotrópica na parte (a). Mostre por construções adequadas na elipse que a relação entre a direção do fluxo e a direção do gradiente hidráulico indicada pela sua rede de fluxo é correta em dois pontos na rede de fluxo.
- 4. Repita o Problema 2(a) para o caso onde um dreno de fluxo livre (ou seja., sob pressão atmosférica) está localizado no ponto médio de *BC*. O dreno é orientado em ângulos retos ao plano da rede de fluxo.
- 5. (a) Repita os Problemas 1(a), 1(b) e 2(a) para o caso de duas camadas onde a metade inferior do campo possui um valor de condutividade hidráulica 5 vezes maior que a metade superior.
 - (b) Repita o Problema 1(b) para o caso de duas camadas onde a metade superior do campo tem uma condutividade hidráulica 5 vezes maior que a metade inferior.
- 6. Esboce um piezômetro que se situa perto do centro do campo de fluxo em cada uma das redes de fluxo construídas nos Problemas 2, 3, 4 e 5, e mostre os níveis de água que existiriam nestes piezômetros de acordo com as redes de fluxo conforme você os desenhou.
- 7. (a) Redesenhe a rede de fluxo da Figura 5.3 para uma barragem com 150 m de largura em sua base, sobrepondo uma camada superficial de 120 m de espessura. Considere $h_1 = 150$ m e $h_2 = 125$ m.
 - (b) Repita o Problema 7(a) para um caso de duas camadas em que a camada superior de 60 m é 10 vezes menos permeável que a camada inferior de 60 m.
- 8. Dois piezômetros, separados por 500 m, fundo a profundidades de 100 m e 120 m em um aquífero não confinado. A cota do nível d'água é de 170 m acima do limite horizontal basal impermeável no piezômetro raso, e 150 m no piezômetro mais profundo. Utilize as premissas de Dupuit-Forchheimer para calcular a altura do nível freático a meio caminho entre os piezômetros, e para calcular a quantidade de infiltração através de uma secção de 10 m na qual $K = 10^{-3}$ m/s.
- 9. Esboce redes de fluxo num plano horizontal através de um aquífero confinado horizontal:
 - (a) Para fluxo em direção a um único poço de bombeamento de estado estacionário (ou seja, um poço em que o nível de água permanece constante).
 - (b) Para dois poços de bombeamento de estado estacionário, bombeando em taxas iguais (isto é, produzindo iguais cargas no poço).
 - (c) Para um poço próximo a um limite linear de carga constante.

Água Subterrânea e o Ciclo Hidrológico



Tradutores: Camila Pereira Lau da Silva, Fábio da Costa Silva, Josué Souza Passos, Marcelo Barison, Roberto Romano Neto, Ana Beatriz da Cunha Barreto, José Cláudio Viegas Campos, Gedalva Terezinha Ribeiro Filipini, Murilo Cesar Lucas, **Hermam Vargas Silva,** Vanda Maria de Lira, Matheus Sampaio Medeiros, Natanael da Silva Barbosa, David de Albuquerque, José Eduardo Sartori, Jorge Martinez, Luciana Bianco; Fernando Fan e Fernando de Mattos Coelho (líderes de capítulo); Juliana Gardenalli de Freitas (gerente); Diego Fernandes Nogueira (diagramador); Everton de Oliveira (coordenador).

6.1 Fluxo de Água Subterrânea Regional de Estado Estacionário

Com os métodos de construção e simulação de redes de fluxo em regime estacionário em mãos, estamos agora aptos a examinar o fluxo natural de água subterrânea em bacias hidrogeológicas.

Áreas de Recarga, Descarga e Divisores de Água Subterrânea

Consideremos a seção transversal vertical bidimensional da Figura 6.1. A seção é tomada em uma direção perpendicular à orientação de um conjunto de cumes e vales longos e paralelos numa região úmida. Os materiais geológicos são homogêneos e isotrópicos, e o sistema é limitado na base por um contorno impermeável. O nível freático é coincidente com a superfície do solo nos vales, e forma uma réplica suavizada da topografia nas colinas. O valor da carga hidráulica em qualquer uma das linhas

equipotenciais tracejadas é igual à elevação do nível freático em seu ponto de interseção com a linha equipotencial. As linhas de fluxo e as linhas equipotenciais foram esboçadas de acordo com as regras usuais para a construção gráfica de fluxo em meios homogêneos e isotrópicos.



Figura 6.1 Rede de fluxo de água subterrânea em uma seção transversal vertical bidimensional através de um sistema isotrópico homogêneo limitado no fundo por um contorno impermeável (Adaptado Hubbert, 1940).

É claro a partir da rede de fluxo que o fluxo da água subterrânea ocorre das terras altas em direção aos vales. A rede de fluxo deve preencher todo o campo de fluxo, e uma consequência desse fato é a ocorrência de fluxo subterrâneo ascendente sob os vales. A simetria do sistema cria fronteiras verticais abaixo dos vales e cumes (as linhas pontilhadas *AB* e *CD*) através das quais não há fluxo. Esses contornos imaginários impermeáveis são conhecidos como *divisores de águas subterrâneas*. Nos sistemas mais simétricos, como o mostrado na Figura 6.1, estes coincidem exatamente com os divisores superfície-água, e sua orientação é precisamente vertical. Em ambientes topográficos e hidrogeológicos mais complexos, essas propriedades podem ser perdidas.

As linhas de fluxo na Figura 6.1 fornecem água subterrânea das *áreas de recarga* para *áreas de descarga*. Em uma área de recarga há um componente da direção do fluxo da água subterrânea perto da superfície que é descendente. Uma área de recarga pode ser definida como aquela porção da bacia de drenagem na qual o fluxo saturado líquido das águas subterrâneas é direcionado para longe do nível freático. Em uma área de descarga há um componente da direção do fluxo de água subterrânea próximo da superfície que é ascendente. Uma área de descarga pode ser definida como aquela porção da bacia de descarga pode ser definida como aquela porção da bacia de descarga pode ser definida como aquela porção da bacia de drenagem na qual o fluxo de água subterrânea é direcionado para o nível freático. Em uma área de recarga, o nível freático geralmente fica a alguma profundidade; em uma área de descarga, é geralmente na ou muito perto da superfície. Para a célula sombreada na Figura 6.1, a região *ED* é a área de recarga e a região *AE* é a área de descarga. A linha que separa as áreas de recarga das áreas de descarga é

chamada de *linha de charneira*. Para a célula sombreada, sua intersecção com o plano da seção está no ponto *E*.

A utilização de redes de *fluxo estacionário* para a interpretação do fluxo regional merece alguma discussão. A abordagem é tecnicamente válida somente no caso um pouco irreal onde o nível freático mantém a mesma posição ao longo de todo o ano. Na maioria dos casos reais, as flutuações no nível d'água apresentam efeitos transientes nos sistemas de fluxo. No entanto, se as flutuações no nível freático forem pequenas em comparação com a espessura vertical total do sistema e se a configuração relativa do nível freático permanecer a mesma ao longo do ciclo de flutuações (ou seja, os pontos altos permanecem os mais altos e os pontos baixos permanecem os mais baixos), estamos dentro do nosso direito para substituir o sistema flutuante por um sistema estacionário com o nível freático fixado em sua posição média. Deve-se pensar no sistema estacionário como um caso de equilíbrio dinâmico no qual o fluxo de água entregue ao nível freático através da zona insaturada a partir da superfície é apenas o fluxo necessário para manter o nível d'água em sua posição de equilíbrio em cada ponto ao longo de sua superfície em todos os momentos. Essas condições estão aproximadamente satisfeitas em muitas bacias hidrogeológicas, e sob essa luz, o exame de redes de fluxo constante pode ser bastante instrutivo. Onde não estiverem satisfeitas, devemos recorrer às análises mais complexas apresentadas na Seção 6.3 para o fluxo de água subterrânea regional transiente.

Hubbert (1940) foi o primeiro a apresentar uma rede de fluxo do tipo mostrado na Figura 6.1 para o contexto do fluxo regional. Ele presumivelmente chegou à rede de fluxo por construção gráfica. Tóth (1962, 1963) foi o primeiro a levar esse trabalho matematicamente à frente. Ele reconheceu que o sistema de fluxo na célula sombreada *ABCDA* da Figura 6.1 poderia ser determinado a partir da solução para um problema de valor limite. A equação de fluxo é a equação de Laplace [Eq. (2.70)] e as condições de contorno invocam a condição de nível freático em *AD* e condições impermeáveis em *AB*, *BC* e *CD*. Ele usou a técnica de separação de variáveis, semelhante à descrita no Apêndice III para um caso mais simples, para chegar a uma expressão analítica para a carga hidráulica no campo de fluxo. As soluções analíticas, quando plotadas e contornadas, fornecem a rede equipotencial e as linhas de fluxo podem ser facilmente adicionadas. O Apêndice VII resume as soluções de Tóth.

A abordagem analítica tem três graves limitações:

- 1. É limitado a sistemas homogêneos, isotrópicos, ou sistemas muito simples em camadas.
- 2. Está limitada a regiões de fluxo que podem ser aproximadas com precisão por um retângulo, isto é, para inclinações do nível freático, *AD*, que forem muito pequenas.

3. É limitada a configurações de níveis freáticos que podem ser representadas por funções algébricas simples. Tóth considerou casos com um nível freático inclinado de declive constante, e casos em que uma curva senoidal foi sobreposta a inclinação.

Conforme apontado por Freeze e Witherspoon (1966, 1967, 1968), todas as três limitações podem ser removidas se a simulação numérica, como descrita na Seção 5.3, for usada para gerar as redes de fluxo. Nas subsecções seguintes, examinaremos várias redes de fluxo tiradas dos resultados numéricos de Freeze e Witherspoon (1967), a fim de examinar o efeito da topografia e da geologia sobre a natureza dos padrões de fluxo regional estacionário.

Efeito da Topografia no Sistema de Fluxo Regional

A Figura 6.2 mostra as redes de fluxo para duas seções transversais verticais que são idênticas em profundidade e extensão lateral. Em ambos os casos existe um grande vale perpendicular à página do lado esquerdo do sistema e um platô alto à direita. Na Figura 6.2 (a), a configuração do nível freático do platô, que se assume seguir aproximadamente a topografia, tem uma inclinação suave uniforme tal como se poderia encontrar numa planície lacustre. A Figura 6.2 (b), por outro lado, possui uma configuração de planalto montanhoso, como pode ser encontrado em terrenos glaciais.

O nível freático uniforme produz um sistema de fluxo único. A linha de charneira encontra-se na parede do vale principal; todo o planalto é uma área de recarga. A topografia montanhosa produz numerosos subsistemas dentro do sistema de fluxo principal. A água que entra no sistema de fluxo em uma determinada área de recarga pode ser descarregada no ponto mais baixo da topografia ou pode ser transmitida para a área de descarga regional na parte inferior do vale maior. Tóth (1963) mostrou que à medida que a profundidade para a extensão lateral de todo o sistema se torna menor e à medida que a amplitude das cristas se torna maior, os sistemas locais são mais propensos a alcançar o limite basal, criando uma série de pequenas células independentes tais como aquelas mostradas na Figura 6.1. Tóth (1963) sugere que na maioria das redes de fluxo e na maioria das áreas de campo, podem-se diferenciar entre sistemas locais de fluxo de água subterrânea, sistemas intermediários de fluxo de água subterrânea e sistemas regionais de fluxo de água subterrânea, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 6.3. Onde o relevo local é insignificante, somente sistemas regionais se desenvolvem. Onde há um relevo local pronunciado, somente sistemas locais se desenvolvem. Estes termos não são específicos, mas fornecem um quadro qualitativo útil para discussão.



Figura 6.2 Efeito da topografia nos padrões regionais de fluxo de água subterrânea (Adaptado de Freeze e Witherspoon, 1967).

As Figuras 6.2 e 6.3 deixam claro que mesmo nas bacias subjacentes a materiais geológicos homogêneos isotrópicos, a topografia pode criar sistemas complexos de fluxo de água subterrânea. A única lei imutável é que as terras altas são áreas de recarga e as terras baixas são áreas de descarga. Para a maioria das configurações topográficas comuns, as linhas de charneira ficam mais próximas dos fundos do vale do que das linhas do topo topográfico. Em um mapa areal, as áreas de descarga geralmente constituem apenas 5-30% da área de superfície de uma bacia hidrográfica.



Figura 6.3 Sistemas locais, intermediários e regionais de fluxo de água subterrânea (Adaptado Tóth, 1963).

Efeito da Geologia nos Sistemas de Fluxo Regional

A Figura 6.4 mostra uma amostra de redes de fluxo que foram simuladas numericamente para sistemas heterogêneos. A comparação das Figuras 6.4(a) e 6.2(a) evidência o efeito da introdução de uma camada em profundidade com uma permeabilidade 10 vezes maior do que a camada superior. A formação mais inferior é um aquífero com fluxo essencialmente horizontal o qual é recarregado pela zona superior do aquífero. Observe o efeito da lei da tangente no contato geológico.

Se o contraste de condutividade hidráulica for aumentado [Figura 6.4(b)], os gradientes verticais no aquitarde sobrejacente aumentam e os gradientes horizontais no aquífero decrescem. A quantidade de fluxo, a qual pode ser calculada a partir da rede de fluxo usando os métodos da Seção 5.1, aumenta. Um resultado do aumento no fluxo é uma maior área de descarga, a qual se torna necessária em virtude dos grandes fluxos no aquífero escapar para a superfície a medida que a influência do contorno esquerdo é sentida.

Em terrenos ondulados [Figura 6.4 (c)], a presença de um aquífero basal cria uma rodovia para o fluxo que passa sob os sistemas sobrepostos locais. Dessa forma, a existência de um canal de alta permeabilidade aumenta a possibilidade de sistemas regionais mesmo em áreas com desnível topográfico pronunciado.

Há uma importância particular no posicionamento, dentro de bacia, de corpos lenticulares sotopostos com alta condutividade hidráulica. A presença de um aquífero basal parcial na metade a montante da área da bacia [Figura 6.4(d)] resulta numa área de descarga que ocorre no meio do declive uniforme do planalto acima do adelgaçamento estratigráfico. Tal área de descarga não pode ocorrer sob controle unicamente topográfico. Se o aquífero basal parcial ocorrer na metade a jusante do sistema, a área central de descarga não existirá; na verdade, a recarga naquela área será concentrada.

No complexo sistema geológico e topográfico mostrado na Figura 6.4(e), as duas linhas de fluxo ilustram como a diferença de apenas alguns metros no ponto de recarga pode fazer a diferença entre a entrada de água em um sistema local menor ou em um sistema regional importante. Tais situações têm implicações relevantes na implantação de projetos de disposição de resíduos que possam introduzir contaminantes no regime de fluxo subterrâneo.

A estratigrafia subterrânea e suas resultantes variações subsuperficiais na condutividade hidráulica podem existir em uma variedade infinita. Deveria ser claro a partir desses poucos exemplos que a heterogeneidade geológica pode ter um profundo efeito no fluxo de água subterrânea regional. Ela pode afetar a inter-relação entre os sistemas locais e regionais, pode afetar o padrão superficial das áreas de recarga e descarga e pode afetar as quantidades de fluxo que são descarregadas através dos sistemas. Os efeitos dramáticos mostrados na Figura 6.4 são o resultado de contrastes de 2 ordens de grandeza ou menos. Nos sistema sistemas do tipo aquífero-aquitarde com contrastes maiores, os padrões de fluxo se tornam quase retilíneos, com fluxo horizontal em aquíferos e fluxo vertical através de aquitardes.



Figura 6.4 Efeitos da geologia nos padrões de fluxo de água subterrânea (Adaptado de Freeze e Witherspoon, 1967).

Poços Artesianos de Fluxo Constante

Poços jorrantes ou artesianos (juntamente com fontes e gêiseres) simbolizam a presença e o mistério da água subterrânea e, dessa forma, sempre têm atraído considerável interesse do público.

A clássica explicação para poços jorrantes, inicialmente proposta por Chamberlain (1885) e popularizada por Meinzer (1923) em conexão com o arenito de Dakota, propôs um controle geológico relacionado a afloramentos. Se, como mostrado na Figura 6.5(a), o afloramento de um aquífero ocorre em cota topográfica elevada e ali mesmo ocorrer a recarga, uma malha equipotencial pode se desenvolver onde a carga hidráulica da área bem abaixo da área de recarga é mais alta do que a elevação da superfície. Um poço que alcance o aquífero em tal local, e seja aberto na superfície, jorrará.



Figura 6.5 Poços artesianos jorrantes: (a) geologicamente controlado; (b) topograficamente controlado.

Contudo, não é necessário ter este ambiente geológico para obter os poços jorrantes, tampouco um controle particularmente comum. O controle primário para poços jorrantes é a topografia. Conforme mostrado na Figura 6.5(b), um poço em uma área de descarga com uma tomada de água numa determinada profundidade abaixo do nível freático tocará uma linha de contorno de carga hidráulica com valor de carga situado acima da superfície do terreno, mesmo em um terreno homogêneo e isotrópico. Se houvesse um aquífero horizontal em profundidade abaixo do vale mostrado na Figura 6.5(b), não seria necessário que o mesmo aflorasse para proporcionar poços jorrantes. Na Figura 6.4(b), um poço que extraísse do aquífero abaixo do vale à esquerda do diagrama, jorraria.

Qualquer sistema hidrogeológico que produza valores de carga hidráulica em um aquífero que ultrapassem a elevação da superfície, produzirá poços jorrantes. A importância do controle topográfico é refletida no grande número de poços jorrantes que ocorrem em vales com relevo pronunciado. A localização específica das áreas dos poços jorrantes dentro de bacias e vales topograficamente baixos é controlada pela estratigrafia subterrânea.

A configuração do arenito de Dakota da Figura 6.5(a) também foi utilizada excessivamente como modelo do processo regional de recarga de águas subterrâneas. Aquíferos que afloram em terrenos mais elevados não são encontrados em todos os lugares. Regimes de recarga como aqueles mostrados nas Figuras 6.4(c), 6.4(d), e 6.7(b) são muito mais comuns.

Mapeamento do Sistema de Fluxo

Meyboom (1996a) and Tóth (1966) mostraram por meio de seus trabalhos nas pradarias canadenses que é possível mapear áreas de recarga e de descarga a partir de observações de campo. Existem cinco tipos básicos de indicadores: (1) topografia, (2) padrões piezométricos, (3) padrões hidroquímicos, (4) isótopos ambientais, e (5) características do solo e da superfície.

O indicador mais simples é a topografia. As áreas de descarga são topograficamente baixas e áreas de recarga são topograficamente altas. O indicador mais direto é a medida piezométrica. Se fosse possível instalar piezômetros multiníveis em cada ponto em questão, o mapeamento seria automático. Os multiníveis mostrariam uma componente de fluxo ascendente nas áreas de descarga e uma componente de fluxo descendente em áreas de recarga. Tal possibilidade é claramente não econômica e, de qualquer modo, informações comparáveis geralmente podem ser obtidas a partir dos dados de nível de água disponíveis em poços existentes. Um poço não é um verdadeiro piezômetro porque, geralmente, é aberto em todo o seu comprimento, ao invés de em um único ponto, mas em muitos ambientes geológicos, especialmente aqueles em que um único aquífero está sendo explotado, os dados de nível de água estático de poços podem ser usados como um indicador de condições potenciométricas. Se houver muitos poços de várias profundidades em uma única região topográfica, a plotagem de profundidade dos poços versus a profundidade para o nível estático pode ser instrutiva. A Figura 6.6 define os campos na referida plotagem em que a dispersão dos pontos é esperada que caia em áreas de recarga e áreas de descargas.



Figura 6.6 Plotagem genérica da profundidade do poço versus profundidade ao nível estático de água.

A interpretação geoquímica requer um grande número de análises químicas realizadas a partir de amostras de água extraídas de um conjunto representativo de poços e piezômetros de uma área. As águas subterrâneas ao se moverem em um sistema de fluxo sofrem uma evolução geoquímica que será discutida no Capítulo 7. É suficiente ressaltar aqui que a salinidade (medida por sólidos dissolvidos totais) geralmente aumenta ao longo do fluxo subterrâneo. A água das zonas de recarga é relativamente doce; a água das zonas de descarga é com frequência relativamente salina.

As informações sobre os sistemas de fluxo de água subterrânea também são obtidas através da análise de amostras de poço ou piezômetro por meio dos isótopos ambientais H², H³, O¹⁸ e C¹⁴. A natureza desses isótopos está descrita na Seção 3.8. O Trítio (H³) é utilizado para identificar a água que percolou pela região subterrânea antes de 1953; ano que se iniciaram os testes de armas atômicas na atmosfera (Figura 3.11). A distribuição de H³ no sistema de fluxo de água subterrânea pode ser utilizada para

delinear a zona subterrânea ocupada pela água pós-1953. Na medida em que a zona tritiada se estende para o sistema de fluxo a partir da área de recarga, torna-se possível estimar valores regionais de velocidade linear média do fluxo de águas subterrâneas próximos à área de recarga. Picos de concentração de H³ nas águas subterrâneas algumas vezes podem estar relacionados a picos nos registros de longo prazo da concentração de H³ na água da chuva e na neve.

A distribuição de C¹⁴ pode ser utilizada para distinguir as zonas de ocorrência de água mais antiga (Seção 3.8). Esta abordagem é comumente utilizada no estudo do fluxo regional de grandes aquíferos. Em circunstâncias favoráveis o C¹⁴ é usado para identificar zonas de água em um intervalo de vários milhares de anos para algumas dezenas de milhares de anos. Estudos de casos sobre a aplicação de C¹⁴ no estudo de fluxo regional em aquíferos são descritos por Pearson e White (1967) e Fritz et al. (1974). Os métodos hidroquímicos de interpretação dos dados de C¹⁴ são descritos na Seção 7.6.

Particularmente em climas áridos e semiáridos, muitas vezes é possível mapear áreas de descargas através da observação em campo de fontes e nascentes de água, bem como por outros fenômenos de descarga, rotulados genericamente como *afloramentos de água subterrânea* por Meyboom (1966a). Se a água subterrânea é altamente salina, os "afloramentos" podem assumir a forma de solos salinizados, playas, salinas ou precipitados de sal. Em muitos casos, a vegetação pode fornecer um indício significativo. Nas áreas de descarga, a vegetação frequentemente inclui plantas tolerantes ao sal como o salgueiro, a paineira, a algarrobeira, a grama do litoral e a "greasewood". A maioria dessas plantas são *freatófitas*. Estas plantas podem viver com suas raízes abaixo do nível freático e extrair umidade diretamente da zona saturada. As freatófitas foram estudadas no sudeste dos Estados Unidos por Meinzer (1927) e Robinson (1958, 1964) e nas pradarias canadenses por Meyboom (1964,1967). Em climas úmidos, afloramentos salinos e vegetação típica relacionada a água subterrânea são menos evidentes e o mapeamento de campo deve basear-se em fontes e piezômetros.

Como exemplo de um sistema real, considere o sistema de fluxo perto de Assiniboia, Saskatchewan (Freeze, 1969a). A Figura 6.7 (a) mostra a topografia da região e a evidência de campo da descarga de águas subterrâneas, juntamente com um gráfico de linhas de contorno com os principais valores de carga hidráulica presentes no membro arenoso da Formação Eastend a partir de registros de poços. A posição estratigráfica do membro de areia é mostrada ao longo da seção *A-A'* na Figura 6.7 (b). Meyboom (1966a) refere-se a este ambiente hidrogeológico, que é bastante comum na região das Grandes Planícies da América do Norte, como *perfil de pradaria*.





A abordagem da rede de fluxo estacionário para a análise do fluxo regional de águas subterrâneas já foi aplicada em muitas partes do mundo em uma ampla variedade de ambientes hidrogeológicos. A abordagem geralmente foi aplicada em bacias de drenagem de tamanho pequeno a moderado, mas também foi utilizada em uma escala maior por Hitchon (1969a,b). Sua análise de fluxo de fluidos na bacia sedimentar do oeste canadense considerou sistemas que se estendem desde as Montanhas Rochosas até o Escudo Canadense. A análise foi realizada para lançar novas luzes sobre a natureza da migração e acumulação de petróleo. Este tema será discutido melhor no Capítulo 11.

6.2 Balanço Hídrico em Regime Estacionário

Em regime estacionário, as redes de fluxo regional de águas subterrâneas, sejam elas desenvolvidas a partir de medições piezométricas e observações de campo ou por simulação matemática ou analógica, podem ser interpretadas quantitativamente para fornecer informações importantes para determinação do balanço hídrico de uma bacia hidrográfica.

Interpretação Quantitativa de Sistemas de Fluxos Regionais

A Figura 6.8 mostra uma rede de fluxo quantitativa para uma seção transversal vertical bidimensional através de uma bacia hidrográfica heterogênea. Esta configuração particular do nível freático junto a um conjunto de condições geológicas dá origem a dois sistemas de fluxo separados: um sistema regional maior (subsistema A) e um sistema de fluxo local que é superficial, mas de grande extensão lateral (subsistema *B*). O sistema local se sobrepõe ao sistema regional de um modo que dificilmente poderia ter sido antecipado por outros meios que não uma rede de fluxo cuidadosamente construída. Com os métodos da Seção 5.1, podemos facilmente calcular a descarga através de cada sistema de fluxo. Para *s* = 6000 m, o alívio total é de 100 m, e uma vez que ocorra um aumento potencial de 50, $\Delta h = 2$ m. Considerando condutividades hidráulicas de 10^{-4} e 10^{-5} m/s, a descarga por meio de cada tubo de fluxo é de $2,0 \times 10^{-4}$ m³ / s (por metro de espessura do sistema de fluxo perpendicular ao diagrama). A contagem dos canais de fluxo nos dois subsistemas leva a valores: $Q_A = 2.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$, Q_B = $2,0 \times 10^{-4}$ m³/s. As quantidades calculadas desta forma representam a descarga regional através de uma bacia não-desenvolvida sob condições naturais. Como veremos na Seção 8.10, o desenvolvimento dos recursos hídricos subterrâneos através de poços leva a novos sistemas regionais que podem permitir uma produção total das bacias muito maior do que a taxa das vazões inexploradas.

Também é possível calcular a taxa de recarga ou descarga em qualquer ponto ao longo do comprimento do nível freático. Se as condutividades hidráulicas em cada ponto são conhecidas e o gradiente hidráulico for lido diretamente da rede de fluxo, a lei de Darcy pode ser utilizada diretamente. Se as taxas de recarga e descarga forem plotadas acima da rede de fluxo tal qual na Figura 6.8, a linha suavizada que une os pontos é conhecida como *perfil de recarga-descarga*. Ela identifica as concentrações de recarga e descarga que seriam difíceis de prever sem o uso de uma rede de fluxo quantitativa. A área hachurada acima da linha zero horizontal no perfil de recarga-descarga representa a recarga total da água subterrânea; enquanto a área hachurada abaixo da linha


representa a descarga total da água subterrânea. Para um fluxo constante, os dois devem ser iguais.

Figura 6.8 Rede de fluxo quantitativa e perfil de descarga-recarga de uma seção bidimensional através de uma bacia hidrográfica heterogênea (Adaptado Freeze e Witherspoon, 1968).

O equivalente tridimensional de um perfil de recarga-descarga é um mapa de contorno da bacia de drenagem que mostra a distribuição espacial das taxas de recarga e descarga. A preparação deste mapa no campo exigiria medições da condutividade hidráulica saturada de cada formação geológica próxima à superfície, bem como medições ou estimativas do gradiente hidráulico no nível freático.

Existe um aspecto dos argumentos apresentados nesta seção que conduz a um círculo vicioso. Observamos que as configurações existentes de níveis freáticos, as quais controlam a natureza dos padrões de fluxo da água subterrânea, influenciam as taxas de recarga. Mas também é verdade que os padrões e as quantidades de recarga irão controlar, até certo ponto, a configuração do nível freático. Até o momento, assumimos uma posição fixa do nível freático e desenvolvemos os padrões de recarga e descarga. Na realidade, tanto as configurações de níveis freáticos quanto os padrões de recarga são amplamente controlados pelos padrões espaciais e temporais de precipitação e evapotranspiração na superfície do solo. Nas análises das Seções 6.3 a 6.5, observaremos as interações saturadas-insaturadas que controlam a resposta do nível freático sob várias condições climáticas.

Recarga e Descarga de Águas Subterrâneas como Componentes de um Balanço Hídrico

O regime de recarga e descarga tem importantes inter-relações com os outros componentes do ciclo hidrológico. Por exemplo, na Figura 6.8, todo fluxo regional de um subsistema *A* tem sua descarga no vale principal à esquerda do diagrama. Para qualquer conjunto de parâmetros topográficos e hidrogeológicos, podemos calcular a taxa média de descarga sobre a área de descarga em cm/s, por exemplo. Em áreas úmidas, essa taxa de águas subterrâneas ascendentes seria suficiente para manter o nível freático elevado satisfazendo as necessidades de evapotranspiração e ainda fornecendo um componente de fluxo de base para um riacho fluindo perpendicularmente à seção transversal. Se tal riacho tivesse um afluente fluindo através da bacia *A* da direita para a esquerda, paralelo à seção transversal da Figura 6.8, seria de se esperar que o riacho fosse *influente* (cedendo água para o sistema de subsuperfície) enquanto atravessa a área de recarga, e *efluente* (recebendo água do sistema subsuperfícial) enquanto atravessa a área de descarga.

A quantificação destes conceitos requer a introdução de uma equação de *balanço hídrico*, que descreva a atuação do regime hidrológico em uma bacia hidrográfica. Se nos limitarmos às bacias hidrográficas em que os divisores de água superficial e os de água subterrânea coincidem, e para as quais não há entradas ou saídas exteriores de águas subterrâneas, a equação do balanço hídrico para um período anual tomaria a seguinte a forma

$$P = Q + E + \Delta S_S + \Delta S_G \tag{6.1}$$

Em que *P* é a precipitação, *Q* é o escoamento superficial, *E* é a evapotranspiração, ΔS_s é a variação na taxa de armazenamento do reservatório de água de superfície, e AS_g é a variação na taxa de armazenamento de águas subterrâneas (tanto em camadas saturadas como em não saturadas) durante o período de um ano.

Se fizermos a média ao longo de muitos anos de registro, pode-se assumir que $\Delta S_s = \Delta S_g = 0$, e a Eq. (6.1) torna-se

$$P = Q + E \tag{6.2}$$

onde *P* é a precipitação média anual, *Q* o escoamento anual médio e *E* é a evapotranspiração média anual. Os valores de *Q* e *E* são geralmente expressos em centímetros sobre a *bacia de drenagem* de modo que suas unidades na Eq. (6.2) são consistentes com aquelas de *P*. Por exemplo, na Figura 6.9 (a), se a precipitação média anual, *P*, sobre a bacia de drenagem é de 70 cm/ano e a evapotranspiração média anual, *E*, é de 45 cm/ano, o escoamento anual médio, *Q*, medido no rio na saída da bacia hidrográfica, mas expresso como o número equivalente de centímetros de água sobre a bacia de drenagem, seria de 25 cm/ano.

Consideremos uma idealização da bacia hidrográfica mostrada na Figura 6.9 (a), onde a maior parte da bacia hidrográfica compreende uma área de recarga, e a área de descarga que é limitada a uma área muito pequena adjacente ao rio principal. A rede de fluxo da água subterrânea mostrada na Figura 6.8 pode muito bem ser ao longo da seção *X* - *X'*. Sendo assim, agora podemos escrever duas equações de balanço hídrico, uma para a área de recarga e outra para a área de descarga.



Figura 6.9 Balanço hídrico em estado estacionário em uma pequena bacia hidrográfica.

Na área de recarga [Figura 6.9(b)],

$$P = Q_S + R + E_R \tag{6.3}$$

Em que Q_s é a componente do escoamento médio anual da água superficial, R é a recarga média anual de água subterrânea, E_R é a evapotranspiração média anual.

Na área de recarga [Figura 6.9 (b)],

$$Q = Q_S + D - E_D \tag{6.4}$$

Em que *D* é a descarga média anual de água subterrânea (igual a *R*) e *ED* é a evapotranspiração média anual da área de descarga. Para uma área de descarga que constitui uma porcentagem muito pequena da área da bacia, *P* não precisa aparecer na Eq. (6.4).

Se assumirmos

$$Q_G = D - E_D \tag{6.5}$$

A equação (6.4) torna-se

$$Q = Q_S + Q_G \tag{6.6}$$

Em que Q_G é a componente de escoamento médio anual das águas subterrâneas (ou média anual do fluxo base). A Equação (6.5) reflete a afirmação anterior de que a descarga de águas subterrâneas em um vale satisfaz tanto as demandas de evapotranspiração quanto as dos componentes de fluxo subterrâneo. A Equação (6.6) sugere que pode ser possível separar os hidrogramas de escoamento em seus componentes de água superficial e subterrânea. Considerações adicionais deste ponto serão abordados na Seção 6.6.

A aplicação das equações de balanço hídrico no estado estacionário é uma aproximação grosseira do que ocorre no regime hidrológico dentro de uma bacia hidrográfica. Em primeiro lugar, é uma abordagem de *parâmetros agrupados* (em vez de uma abordagem de *parâmetros distribuídos*), que não leva em consideração as variações de área em *P*, *E*, *R* e *D*. Em uma média anual, em uma pequena bacia hidrográfica, as variações de área em *P* e *E* podem não ser grandes, mas estamos cientes, com base na Figura 6.8, que as variações de *R* e *D* podem ser significativas. Em segundo lugar, a abordagem *anual média* mascara a importância dos parâmetros dependentes do tempo. Em muitos casos, o regime de águas subterrâneas é bastante próximo de um regime de fluxo em estado estacionário, mas *P*, *E*, e *Q* são fortemente dependentes do tempo.

A discussão anterior sobre os balanços hídricos no estado estacionário é instrutiva, pois esclarece muitas das interações entre o fluxo de água subterrânea e os outros componentes do ciclo hidrológico. A aplicação das Eqs. (6.2), (6.3) e (6.4) na prática, no entanto, está repleta de problemas. São necessários vários anos de registros de precipitação, P, e escoamento superficial, Q, em vários locais. Em princípio, os componentes, R e D, podem ser determinados pela análise da rede de fluxo, mas na prática, a incerteza em torno dos valores de condutividade hidráulica em bacias de águas subterrâneas heterogêneas leva a uma ampla gama de valores R e D viáveis. Os parâmetros evapotranspiração, ER e ED, devem ser estimados com base em métodos de precisão questionável.

De todas estas questões, são as estimativas de evapotranspiração que apresentam maiores problemas. Os métodos de cálculo mais utilizados utilizam o conceito de *evapotranspiração potencial (PE)*, que é definido como a quantidade de água que seria removida da superfície terrestre por processos de evaporação e transpiração se houvesse água suficiente no solo para atender a demanda. Numa área de descarga, onde as águas subterrâneas ascendentes proporcionam um fornecimento contínuo de umidade, a *evapotranspiração real (AE)* pode aproximar-se da evapotranspiração potencial. Em uma área de recarga, a evapotranspiração real é sempre consideravelmente menor do que a potencial. A evapotranspiração potencial é dependente da capacidade evaporativa da atmosfera. É um cálculo teórico baseado em dados meteorológicos. *AE* é a proporção de *PE* que é efetivamente evapotranspirada da água existente no solo úmido. Depende das propriedades de armazenamento de umidade da camada não saturada do solo. Também é também afetado por fatores

vegetativos, como tipo de planta e estágio de crescimento. Os métodos mais comuns de cálculo da evapotranspiração potencial são os apresentados por Blaney e Criddle (1950), Thornthwaite (1948), Penman (1948) e Van Bavel (1966). Os dois primeiros são baseados em correlações empíricas entre evapotranspiração e fatores climáticos. Os dois últimos são balanços de energia cujas abordagens possuem melhores embasamentos físicos, mas requerem mais dados meteorológicos. Pelton et al. (1960) e Gray et al. (1970) discutiram os méritos relativos das várias técnicas. A conversão das taxas de *PE* para taxas de *AE* numa área de recarga é geralmente realizada com uma abordagem de balanço de solo-umidade. A técnica de Holmes e Robertson (1959) é amplamente aplicada no ambiente de pradarias.

Para o caso específico de evapotranspiração freática de uma área com um nível freático raso, medições diretas das flutuações do nível da água, como descrito na Seção 6.8, podem ser usados para calcular a evapotranspiração real.

Para exemplos de estudos de balanços hídricos em pequenas bacias hidrográficas, em que é dada especial atenção ao componente de águas subterrâneas, o leitor deve se dirigir aos relatórios de Schicht e Walton (1961), Rasmussen e Andreasen (1959) e Freeze (1967).

6.3 Fluxo de Águas Subterrâneas Regional Transiente

Os efeitos transientes nos sistemas de fluxo de águas subterrâneas são o resultado de mudanças dependentes do tempo nos fluxos de entrada e de saída na superfície do solo. Taxas de precipitação, taxas de evapotranspiração e os eventos de derretimento da neve são fortemente dependentes do tempo. Sua influência transiente é sentida mais fortemente perto da superfície na zona não saturada, de modo que qualquer análise do comportamento transiente do fluxo natural de água subterrânea deve incluir zonas saturadas e não saturadas.

Tal como acontece com o fluxo regional de estado estacionário, as principais características do fluxo regional transiente são as mais facilmente ilustradas com a ajuda de simulações numéricas realizadas em bacias hidrográficas hipotéticas. Freeze (1971a), com base no trabalho anterior de Rubin (1968), Hornberger et al. (1969) e Verma e Brutsaert (1970), descreveu um modelo matemático para fluxo tridimensional, transiente e saturado-insaturado em uma bacia de águas subterrâneas. Sua equação de fluxo acopla à equação do fluxo insaturado [Eq. (2.80)] e a equação de fluxo saturado [Eq. (2.74)] em uma forma integrada que permite o tratamento do regime subterrâneo completo. Os resultados numéricos foram obtidos com a aplicação de uma técnica de diferença finita conhecida como *sobre-relaxamento sucessivo*. O modelo permite qualquer forma geométrica generalizada e qualquer configuração de condições de contorno que variam temporalmente. Aqui, analisaremos a resposta transiente em uma seção transversal bidimensional para um evento de infiltração tipo neve derretida.

A região de fluxo é mostrada na Figura 6.10 (a) (com um exagero vertical 2: 1). Os limites compreendem um fluxo *AB* com carga hidráulica constante, uma base impermeável *AFED* e a superfície do solo *BCD*. A região contém um solo homogêneo e isotrópico, cujas curvas características não saturadas são as da Figura 2.13.

Como vimos nas Seções 2.6 e 5.4, as condições de fluxo saturado-insaturado podem ser apresentadas de três maneiras: como campo de carga de pressão, como campo de teor de umidade, e como um campo de carga hidráulica total. A partir do primeiro podemos localizar a posição do nível freático, e a partir do último, podemos fazer cálculos de fluxo quantitativos. A Figura 6.10 (a), (b) e (c) mostra esses três campos no tempo t = 0 para as condições iniciais de fluxo estacionário resultante da imposição de uma carga hidráulica constante ao longo de *CD*. As condições iniciais apresentam um nível freático profundo e quase plano e as condições de umidade superficial muito secas. Em todos os tempos t > 0, um fluxo de superfície equivalente a 0,09 K_0 (onde K_0 é a condutividade hidráulica saturada do solo), é permitido entrar no sistema de fluxo no limite superior. Conforme mostrado na Figura 6.10 (d), essa taxa de influxo cria uma elevação do nível freático que começa após 100 h e se aproxima da superfície após 400 h. A Figura 6.10 (e) e (f) mostra os campos de umidade e carga hidráulica em t = 410 h.

A Figura 6.11 mostra o efeito no sistema de fluxo em uma configuração geológica heterogênea. A zona não pontilhada tem o mesmo solo com propriedades semelhantes às do caso homogêneo da Figura 6.10, porém foi inserida uma camada de argila perto da superfície e um aquífero basal de alta permeabilidade em profundidade. As relações de permeabilidade e porosidade estão em 6.11 (a). A Figura 6.11 (b) ilustra a resposta transiente do nível freático para as mesmas condições de entrada de superfície que as da Figura 6.10. A Figura 6.11 (c) mostra o padrão total da carga hidráulica em t = 460 h. Este conjunto de diagramas serve para esclarecer os mecanismos saturados-insaturados que operam na formação de um nível freático suspenso.



Figura 6.10 Resposta transiente de um sistema de fluxo na zona saturada-insaturada decorrente de uma infiltração originada pelo derretimento de neve (segundo Freeze, 1971a).

Se o campo de atuação da carga hidráulica em uma bacia hidrográfica pode ser determinado em várias ocasiões por medição de campo ou simulação matemática, torna-se possível fazer um cálculo direto da quantidade de água que é descarregada do sistema em função do tempo. Se a área de descarga é limitada a um vale de um rio, a taxa transiente de descarga de água subterrânea fornece uma medida do hidrograma de fluxo de base para a vazão do rio. O aumento do fluxo de base é o resultado do aumento dos gradientes hidráulicos na zona saturada próxima ao rio e, como mostram os modelos teóricos, esta é por si só uma consequência do aumento dos gradientes de montante da bacia criados por uma elevação do nível freático. O intervalo de tempo entre um evento de infiltração superficial e o aumento do fluxo de base do rio é, portanto, diretamente relacionado ao tempo necessário para um evento de infiltração induzir a elevação generalizada do nível freático. A Figura 6.12 é uma ilustração esquemática de um tipo de hidrograma de fluxo de base que representa um evento hidrológico na bacia de grandeza suficiente para exercer influência sobre o nível freático em toda a bacia. As taxas dos fluxos de base devem estar compreendidas entre D_{máximo}, o fluxo de base máximo possível, o qual ocorreria em condições de bacia totalmente saturada, e $D_{m_{\text{finimo}}}$, o fluxo de base mínimo provável, o qual ocorreria em condições do menor nível freático registrado.



Figura 6.11 Formação de um nível freático suspenso (Adaptado Freeze, 1971a).



Figura 6.12 Diagrama esquemático do hidrograma de fluxo base (Adaptado Freeze, 1971a).

Cálculos quantitativos também podem ser realizados na extremidade de entrada do sistema para examinar a inter-relação entre a infiltração e recarga de água subterrânea. Os conceitos ficam mais claros, no entanto, quando se trabalha com o sistema unidimensional como apresentado na seção a seguir.

6.4 Infiltração e Recarga de Água Subterrânea

Na Seção 6.1, definidos os termos: *área de recarga* e *área de descarga*; na Seção 6.2, inicialmente, calculamos as taxas de recarga e descarga. Vamos formalizar esses conceitos com as seguintes definições para os processos de recarga e descarga.

A *recarga* de água subterrânea pode ser definida como a entrada para a zona saturada de água tornando-se disponível na superfície do nível freático, associada com fluxo proveniente do nível freático dentro da zona saturada.

A *descarga* de água subterrânea pode ser definida como a remoção da água da zona saturada através do nível freático, associado com fluxo em direção ao nível freático dentro da zona saturada.

Deve estar claro a partir da seção anterior que esses dois processos que ocorrem na zona saturada estão intimamente relacionados a outros dois processos que ocorrem em paralelo na zona não saturada. Vamos definir o processo de *infiltração* como a entrada de água disponível a partir da superfície do solo, associado com o fluxo a partir da superfície do solo dentro da zona não saturada.

De modo semelhante, definimos *exfiltração* como a remoção da água do solo através da superfície do solo, conjuntamente com o fluxo em direção à superfície do solo dentro da zona insaturada. Esse termo foi criado por Philip (1957f), mas ainda não é amplamente utilizado. O processo é geralmente denominado de evaporação, mas isso pode levar a confusão se os processos meteorológicos estão considerados.

A Teoria da Infiltração

O processo de infiltração tem sido amplamente estudado por hidrólogos e por físicos de solo. Na hidrologia, Horton (1933) mostrou que a precipitação, quando atinge a superfície do solo, infiltra-se no perfil do solo a uma taxa que diminui com o tempo. Ele ressaltou que, para qualquer solo, existe uma curva limite que define as taxas máximas possíveis de infiltração versus tempo. Em períodos de chuvas intensas, a infiltração real seguirá essa curva limite que ele denominou de curva de *capacidade de infiltração* do solo. A capacidade diminui com o tempo após o início da precipitação e, finalmente, atinge uma taxa aproximadamente constante. O declínio é causado, principalmente, pelo preenchimento dos poros pela água. Os testes controlados realizados em vários tipos de solos por hidrólogos ao longo dos anos mostraram que o declínio é mais rápido e a taxa constante final é menor em solos argilosos, com poros pequenos, do que em solos arenoso de textura aberta. Se em qualquer momento durante um evento de precipitação

a taxa de precipitação exceder a capacidade de infiltração, o excesso de água se acumulará na superfície do solo. É essa água empoçada que está disponível para o *escoamento superficial* para drenagens superficiais.

O conceito hidrológico de capacidade de infiltração é um conceito empírico baseado em observações feitas no perfil do solo. Uma abordagem baseada em conceitos físicos pode ser encontrada na literatura sobre a física do solo, onde a infiltração é estudada como um processo de fluxo subterrâneo não saturado. A maioria das análises considerou um sistema de fluxo vertical unidimensional com uma condição de contorno de fluxo de entrada na parte superior. Bodman e Colman (1943) apresentaram as primeiras análises experimentais e Philip (1957a, 1957b, 1957c, 1957d, 1957e, 1958a, 1958b), em seu clássico artigo de sete partes, utilizou soluções analíticas para o problema do valor limite unidimensional e expôs os princípios físicos básicos sobre os quais suas análises posteriores se basearam. Quase todos os tratamentos teóricos mais recentes empregaram uma abordagem numérica para resolver o sistema unidimensional. Essa abordagem é a única capaz de representar adequadamente as complexidades dos sistemas reais. Freeze (1969b) apresenta uma revisão da literatura sobre a infiltração numérica em forma tabular.

Do ponto de vista hidrológico, as contribuições mais importantes são as de Rubin et al. (1963, 1964). O trabalho desses pesquisadores mostrou que as curvas de infiltração versus tempo de Horton podem ser previstas teoricamente, dadas a intensidade da precipitação, as condições iniciais de umidade do solo e as curvas que caracterizam o solo na zona insaturada. Eles mostraram também que, se forem conhecidas as taxas de precipitação, infiltração e as taxas de condutividades hidráulicas, todas expressas em unidades de [L/T], a taxa de infiltração final das curvas de Horton é numericamente equivalente à condutividade hidráulica saturada do solo. Eles também identificaram as condições necessárias para ocorrer acumulação de água na superfície do solo: (1) a intensidade da precipitação deve ser maior que a condutividade hidráulica saturada e (2) a duração da precipitação deve ser maior que o tempo necessário para o solo ficar saturado na superfície.

Esses conceitos tornam-se mais claros quando se avalia um exemplo real. Considerando um sistema vertical unidimensional (digamos, abaixo do ponto *A* da Figura 6.10) com seu limite superior na superfície do solo e o seu limite inferior logo abaixo do nível freático. A equação de fluxo nesse sistema saturado-insaturado será a forma unidimensional da Eq. (2.80):

$$\frac{\partial}{\partial z} [K(\psi)(\frac{\partial \psi}{\partial z} + 1)] = C(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial t}$$
(6.7)

em que $\psi(=h-z)$ é a carga de pressão e $K(\psi)$ e $C(\psi)$ são as relações funcionais insaturadas para a condutividade hidráulica K e a capacidade de umidade específica C. Na zona saturada abaixo do nível freático (ou mais precisamente, abaixo do ponto onde

 $\psi = \psi_a$, sendo ψ_a a carga de pressão de entrada de ar), $K(\psi) = K_o e C(\psi) = 0$, onde $K_o é$ a condutividade hidráulica saturada do solo.

Vamos especificar uma taxa de precipitação R no limite superior. Da lei de Darcy,

$$R = K(\psi)\frac{\partial h}{\partial z} = K(\psi)(\frac{\partial \psi}{\partial z} + 1)$$
(6.8)

ou

$$\frac{\partial \psi}{\partial z} = \frac{R}{K(\psi)} - 1 \tag{6.9}$$

Se a taxa de recarga da água subterrânea para o sistema de fluxo regional for *Q*, então, por analogia com a Eq. (6.9), a condição na base da zona saturada do sistema é expressa por:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial z} = \frac{Q}{K_0} - 1 \tag{6.10}$$

O problema de contorno definido pelas Eqs. (6.7), (6.9) e (6.10) foi solucionado por Freeze (1969b) através de um método numérico de diferença finita que é resumidamente descrito no Apêndice VIII. A Fig. 6.13 mostra os resultados de uma simulação representativa de um evento de infiltração hipotético. Os três perfis mostram a resposta, dependente do tempo, do teor de umidade, da carga de pressão e da carga hidráulica para os primeiros 100 cm de um solo com propriedades hidrológicas não saturadas idênticas às apresentadas na Figura 2.13. O comportamento transiente ocorre como resposta a uma precipitação de intensidade constante que abastece a superfície do solo a uma taxa R = 0,13 cm/min. Esta taxa é cinco vezes maior que a condutividade hidráulica saturada do solo, $K_0 = 0,026$ cm/min. As condições iniciais correspondem às curvas t = 0, e as curvas subsequentes estão identificadas com o tempo em minutos.



Figura 6.13 Simulação numérica de um evento de infiltração hipotético (Adaptado Freeze, 1974).

O diagrama à esquerda mostra como o teor de umidade aumenta, ao longo do tempo, na direção da profundidade do perfil. A superfície torna-se saturada após 12 minutos, e os poros do solo em todo o perfil estão quase totalmente preenchidos com água após 48 minutos.

O diagrama central mostra as mudanças na carga de pressão. A curva de carga de pressão correspondente a t = 12 minutos não atinge o ponto $\Psi = 0$, portanto os primeiros poucos centímetros de saturação da superfície, indicados pelo perfil de teor de umidade, devem-se à "saturação por tensão". Na marca de 24 minutos a carga de pressão na superfície atingiu +10 cm, indicando que uma poça com 10 cm de lâmina d'água se acumulou na superfície neste momento. (Nesta simulação, a profundidade máxima permitida da poça foi estabelecida como 10 cm.) Ocorre também um nível d'água invertido a 5 cm abaixo da superfície do terreno, que se propaga ao longo do tempo, se aprofundando no perfil. O nível d'água verdadeiro, que está inicialmente a 95 cm de profundidade, permanece estacionário durante os primeiros 36 minutos, mas a partir de então começa a subir em resposta à infiltração de umidade que ocorre acima dele.

Os perfis de carga hidráulica próximos à superfície, no diagrama da direita, fornecem os valores de gradiente hidráulico que podem ser inseridos na lei de Darcy para calcular a taxa de infiltração, nos diversos tempos considerados. Os valores que aparecem na escala horizontal são relativos a um datum arbitrariamente estabelecido a 125 cm abaixo da superfície do terreno.

Na Figura 6.14 é mostrada a taxa de infiltração na superfície do terreno dependente do tempo para o caso de precipitação constante mostrado na Figura 6.13. Como antecipado por Rubin e Steinhardt (1963), a taxa de infiltração é igual à taxa de precipitação até o solo se tornar saturado na superfície (e a poça de 10 cm de profundidade ter sido preenchida); a partir deste momento a taxa de infiltração decresce assintoticamente até um valor igual a K_0 . Durante o período inicial, enquanto os poros do solo são preenchidos por água, os teores de umidade, cargas de pressão e cargas hidráulicas aumentam ao longo do tempo e o gradiente hidráulico diminui. Este decréscimo é compensado por um aumento nos valores de condutividade hidráulica sob a influência do aumento das cargas de pressão. A diminuição da taxa de infiltração ocorre no ponto em que a combinação de gradientes e condutividades no solo não podem mais aceitar toda a água que continua a ser fornecida pela chuva. A chuva que não foi absorvida e nem ficou armazenada na poça de 10 cm de lâmina d'água fica disponível para o escoamento superficial.



Figura 6.14 Taxas dependentes do tempo de infiltração e escoamento superficial para o caso mostrado na Figura 6.13 (segundo Freeze, 1974).

Uma abordagem semelhante pode ser utilizada para simular casos com evaporação na superfície (*R* negativa) ou descarga em profundidade (*Q* negativa), ou para analisar padrões de redistribuição que ocorrem após eventos de precipitação.

A questão se uma determinada entrada de água e um determinado conjunto de condições iniciais e de tipo de solo podem gerar a ocorrência de recarga subterrânea é, na verdade, uma questão se este conjunto de condições vai resultar na elevação do nível freático. A elevação fornece a fonte de reposição que permite que a taxa de recarga tenha continuidade. A possibilidade de elevação do nível d'água é maior para (1) chuvas de baixa intensidade e longa duração do que chuvas de alta intensidade e de curta duração, (2) níveis d'água rasos do que níveis d'água profundos, (3) taxas de recarga baixas do que altas, (4) teores de umidade pré-existentes altos do que baixos, e (5) solos com curvas características que indicam alta condutividade, baixa retenção específica ou alto teor de umidade ao longo de uma faixa considerável de valores de carga de pressão.

Medidas no Campo (in situ)

Em alguns ambientes hidrogeológicos, casos de infiltração que efetivamente resultem em recarga subterrânea (elevação do nível d'água) são isolados no tempo de no espaço. Nesses casos, os tipos de eventos hidrológicos que resultam em recarga são melhor identificados com base em medidas de campo (in situ). No passado, a prática comum era o acompanhamento da flutuação do nível d'água em poços de monitoramento através de hidrógrafas de nível d'água. No entanto, como exposto na Seção 6.8, existe uma variedade de fenômenos que podem influenciar a flutuação do nível d'água e nem todos correspondem a uma recarga subterrânea verdadeira. O caminho mais seguro é complementar os registros de poços de observação com medidas de carga hidráulica acima e abaixo do nível d'água. Na Figura 6.15 é apresentado um conjunto de instrumentações de campo projetadas com essa finalidade. Na Figura 6.16 é apresentado o comportamento do teor de umidade e do nível d'água, registrado em um local instrumentado no centro-leste de Saskatchewan durante uma seca em que ocorreu um evento isolado de chuva intensa. A elevação do nível d'água é resultante da infiltração direta a partir da superfície do terreno.



Figura 6.15 Instrumentos de campo usados na investigação de processos de recarga de água subterrânea (segundo Freeze e Banner, 1970).



Figura 6.16 Elevação do nível de água criado por infiltração de uma chuva de verão pesada. A) Data; (B) chuva; (C) teor de umidade do solo; (D) gradiente hidráulico vertical na zona não saturada; (E) gradiente hidráulico vertical na zona saturada; (F) profundidade para a nível freático; (G) pressão total e umidade.

Em outro local próximo, a mesma precipitação não resultou em infiltração para o nível freático, apesar da condutividade hidráulica na zona saturada ser muito maior do que no local mostrado na Figura 6.16. As curvas características do solo arenoso no segundo local indicaram um nível freático muito profundo e condição de umidade do solo próximas à superfície muito seca. Conforme observado por Freeze e Banner (1970), as estimativas das propriedades de infiltração e recarga de um solo baseadas apenas no conhecimento da condutividade hidráulica da zona saturada do solo e na sua classificação textural podem muitas vezes ser incorretas. Não se deve mapear uma planície de ocorrência de areia ou cascalho como uma área de recarga eficaz sem antes investigar a profundidade do nível freático e a natureza e relação funcional da zona não saturada do solo. Pequenas diferenças nas propriedades hidrológicas de solos semelhantes podem explicar grandes diferenças em resposta ao mesmo evento hidrológico.

Os mecanismos de infiltração e de recarga de água subterrânea nem sempre são unidimensionais. Em áreas de morros, certas partes de uma área de recarga podem nunca receber infiltração direta no nível freático. Em vez disso, a recarga pode ser concentrada em depressões onde se desenvolvem represamentos temporários durante tempestades ou períodos de derretimento da neve. Lissey (1968) referiu-se a este tipo de recarga como *focada-em-depressão*. Sob tais condições, o nível freático ainda sofre um aumento em toda a extensão da bacia. Tal aumento é devido à infiltração vertical sob esses pontos de recarga e posterior fluxo horizontal em direção às depressões do nível freático criadas entre esses pontos. Uma discussão adicional sobre as interações entre águas subterrâneas e lagoas está contida (na Seção 6. 7).

6.5 Hidrologia de Encosta e Geração de Escoamento Superficial

A relação entre precipitação e escoamento está no cerne da hidrologia. No aspecto científico, há uma necessidade de compreender os *mecanismos* de resposta das bacias hidrográficas. Sob aspecto da engenharia, há necessidade de conhecimento das melhores técnicas para a *previsão* do escoamento superficial proveniente da precipitação. Sabemos, é claro, que os maiores rios são alimentados por tributários menores, e é essa rede de pequenos tributários que drena a maior percentagem da superfície da área. Por isso, centraremos a nossa atenção nas formas que a água se move para os pequenos canais de rios nos tributários de montante, durante e entre os eventos chuvosos.

O caminho pelo qual a água chega a um riacho depende de parâmetros como clima, geologia, topografia, solos, vegetação e uso do solo. Em várias partes do mundo, e mesmo em várias partes da mesma bacia hidrográfica, processos diferentes podem gerar escoamento superficial, ou até mesmo a importância relativa de cada um dos vários processos pode diferir. No entanto, reconhece-se que existem essencialmente três processos que alimentam os rios. Conforme ilustrado na Figura 6.17, estes são o *escoamento superficial, escoamento subsuperficial de tempestade* (ou interfluxo) e o *escoamento de água subterrânea*. Uma visão sobre a natureza do regime de fluxo subterrâneo é necessária para a compreensão da produção de escoamento superficial por qualquer um destes três mecanismos.



Figura 6.17 Mecanismos de entrega da chuva para um canal de rio a partir de uma vertente em um pequeno tributário de uma bacia hidrográfica (segundo Freeze, 1974).

O papel do fluxo regional de águas subterrâneas na geração do fluxo de base para um rio foi abordado nas seções 6.2 e 6.3. Embora possa contribuir para o escoamento superficial durante as tempestades, o seu papel principal é a manutenção da vazão dos rios nos períodos de baixa vazão entre os eventos de chuva ou de derretimento de neve. Nesta seção concentraremos o nosso interesse no escoamento superficial e no escoamento de subsuperfície.

Escoamento Superficial

O conceito clássico de geração de escoamento para a drenagem por via terrestre é devido a Horton (1933). A dependência do escoamento superficial quanto ao regime de

infiltração em solos não saturados em uma bacia hidrográfica foi discutido na seção anterior. Os conceitos estão resumidos na Figura 6.14.

Como apresentado originalmente, a teoria de Horton implicava que a maioria dos eventos de chuva excede a capacidade de infiltração e que o escoamento superficial é comum e generalizado em toda a bacia hidrográfica. Posteriormente, pesquisadores reconheceram que a grande heterogeneidade nos tipos de solo superficial em uma bacia hidrográfica e os padrões bastante irregulares de precipitação, tanto no tempo como espaço, criam uma resposta hidrológica muito complexa na superfície terrestre. Isso levou ao desenvolvimento do conceito de contribuição por área parcial (Betson, 1964; Ragan, 1968), em que se reconhece que certas porções da bacia hidrográfica contribuem regularmente com o escoamento superficial para os rios, enquanto outras raramente ou nunca o fazem. A conclusão dos estudos de campo mais recentes é que o escoamento superficial é uma ocorrência relativamente rara no tempo e no espaço, especialmente em bacias úmidas e cobertas de vegetação. A maioria dos hidrogramas de escoamento superficial originam-se de pequenas porções da bacia hidrográfica que constituem não mais do que 10%, e frequentemente tão pouco quanto 1 a 3%, da área da bacia, e mesmo nestas áreas restritas apenas 10-30% das chuvas causam o escoamento superficial.

Freeze (1972b) forneceu um argumento heurístico baseado na teoria da infiltração e os critérios de empoçamento da água de Rubin e Steinhardt (1963) para explicar a escassez de ocorrências de escoamento superficial.

Fluxo de Subsuperfície

O segundo conceito amplamente difundido de geração de vazão promove o escoamento de subsuperfície de tempestade como fonte primária do escoamento. Hewlett e Hibbert (1963) mostraram a viabilidade de tal escoamento experimentalmente, e Whipkey (1965) e Hewlett e Hibbert (1967) mediram os fluxos laterais para as drenagens de fontes de subsuperfície no campo. O requisito principal é um horizonte de solo raso de alta permeabilidade na superfície. Há razão para supor que essas camadas de superfície são bastante comuns na forma do horizonte A do solo, ou como solos preparados para agrcultura ou serrapilheira de florestas.

Com base em simulações com um modelo matemático de fluxo subterrâneo transiente, saturado-insaturado, em uma seção transversal bidimensional, Freeze (1972b) concluiu que o fluxo de subsuperfície pode se tornar um componente de escoamento significativo somente em vertentes convexas que alimentam canais profundos, e somente quando as permeabilidades dos solos na encosta estão nas mais altas faixas de valores possíveis. A Figura 6.18 mostra três simulações de hidrogramas para a seção transversal da vertente mostrada. Os três casos diferem por uma ordem de grandeza na condutividade hidráulica saturada, K_0 , do solo da vertente. A linha abaixo

das regiões pontilhadas representa a contribuição do fluxo de subsuperfície de tempestade. Em cada caso, um resultado do processo na encosta é a elevação do nível freático próxima do vale (como indicado para t = 5 h na Figura). O escoamento superficial da precipitação direta sobre o solo saturado alagado criado nas margens do rio pela elevação do nível freático é mostrado pelas porções pontilhadas dos hidrogramas. Apenas as curvas $A \in B$ mostram um domínio do hidrograma pelo fluxo subsuperficial, e os valores de K_0 para essas curvas estão na faixa mais elevada da medição de campo relatada. Nas encostas côncavas, os vales saturados alagados tornam-se mais largos mais rapidamente e o escoamento subsuperficial, mesmo quando os solos da encosta são altamente permeáveis.



Figura 6.18 Hidrogramas simulados numericamente no exutório de uma área de drenagem hipotética em que o rio é alimentado por uma vertente convexa de solo raso e de alta condutividade hidráulica (segundo Freeze, 1974).

Na bacia hidrográfica experimental do Rio Sleepers em Vermont (Figura 6.19), Dunne e Black (1970a, b), trabalhando com um conjunto de instrumentos integrando superfície, subsuperfície e uma trincheira interceptora [Figura 6.19 (b)], puderam mensurar os hidrogramas simultâneos de cada uma das três saídas de componentes da encosta do córrego. O exemplo mostrado na Figura 6.19 (c) exibe a preponderância do escoamento superficial que era a característica recorrente das medições na bacia do Rio *Sleepers*. A instrumentação auxiliar mostrou que as áreas de contribuição, como no caso *C* na Figura 6.18, foram limitadas às várzeas criadas topograficamente baixas criadas pela subida do nível de níveis freáticos adjacentes ao canal do rio.



Figura 6.19 Bacia experimental do rio Sleepers, Vermont. (a) seção transversal geológica na vertente; (b) seção transversal da trincheira de interceptação; (c) hidrograma combinado durante um evento chuvoso (segundo Dunne e Black, 1970a).

Uma das características do mecanismo gerador de escoamento superficial na bacia hidrográfica do rio *Sleepers* foi amplamente relatado (Hewlett e Nutter, 1970) em muitas outras bacias hidrográficas de climas úmidos. Referimo-nos à expansão e contração de zonas úmidas sob a influência do sistema de fluxo subsuperficial, durante e após chuvas. A variação resultante do tamanho das áreas contributivas no tempo é muitas vezes referido como o *conceito de área de contribuição variável*, e difere do *conceito de área parcial* de duas maneiras: primeiro, as áreas parciais são pensadas como sendo mais ou menos fixas enquanto as áreas variáveis se expandem e se contraem; segundo, as áreas parciais alimentam a água dos rios por meio do escoamento hortoniano, ou seja, pelas águas acumuladas na superfície devido à saturação dos solos vindas de *cima*, enquanto áreas variáveis são criadas quando a saturação ocorre vinda de *baixo*. Na bacia hidrográfica do Rio *Sleepers*, a maior parte do fluxo terrestre que chegou a partir das áreas de contribuição variável foi criada por precipitação direta nas várzeas. Em muitas bacias hidrográficas florestadas (Hewlett e Nutter, 1970), uma proporção significativa da água proveniente de áreas de contribuição variável chega por escoamento subsuperficial. A Tabela 6.1 fornece um resumo dos vários processos de escoamento em relação aos seus principais controles.

Nos últimos anos tem havido um rápido crescimento no desenvolvimento de modelos físicos de previsão hidrológica que acoplam o fluxo superficial ao subterrâneo. Smith e Woolhiser (1971) produziram um modelo para a simulação do fluxo terrestre em uma encosta infiltrante, e Freeze (1972a) produziu um modelo que acoplava o fluxo saturado e o fluxo não saturado. Stephenson e Freeze (1974) relatam o uso deste último modelo para complementar um estudo de campo, de escoamento com neve em uma pequena área de fonte a montante na bacia experimental de Reynolds Creek, em Idaho.

 Tabela
 6.2 Ilustração esquemática da ocorrência de vários processos de escoamento superficial de precipitação em relação aos seus maiores controles.



Indicadores Químicos e Isotópicos

Existem três abordagens principais que podem ser usadas em estudos dos processos de geração de vazão e escoamento durante chuvas: (1) monitoramento hidrométrico usando instrumentos como medidores de vazão, pluviômetros, poços de observação e

tensiômetros; (2) simulações matemáticas; e (3) monitoramento de componentes dissolvidos e isótopos ambientais, tais como ²H, ³H e ¹⁸O. As informações obtidas dos dois primeiros métodos serviram de base para a discussão apresentada acima. A seguir focaremos a abordagem hidroquímica e isotópica.

A equação de equilíbrio de massa química dos constituintes dissolvidos no fluxo de um canal em um ponto de amostragem particular e em um tempo especificado pode ser expressa como

$$CQ = C_p Q_p + C_o Q_o + C_s Q_s + C_g Q_g$$
(6.11)

em que *C* é a concentração do constituinte em questão na água corrente, tal como Cl⁻, SO₄⁻²⁻, ou HCO⁻³, e *Q* é a descarga do canal [*L3/T*]. *Q_p*, *Q_o*, *Q_s* e *Q_g* representam as contribuições para o escoamento oriundas de: precipitação direta no canal, escoamento superficial, escoamento de subsuperfície e fluxo de água subterrânea, respectivamente. *C_p*, *C_o*, *C_s* e *C_g* são as concentrações do constituinte químico nos componentes do fluxo deste canal. A equação de balanço de massa para o escoamento de fluxo na mesma localização é

$$Q = Q_p + Q_o + Q_s + Q_g$$
 (6.12)

Valores para Q são obtidos medindo-se a vazão do canal. C é obtido por análise química de amostras do canal no local onde Q é medido. Para riachos estreitos em cabeceiras de bacias, Q_p é normalmente desprezível em relação a Q. Isto deixa duas equações com seis quantidades desconhecidas, C_o , C_s , C_g , Q_o , Q_s , e Q_g . Uma abordagem pragmática neste ponto consiste em juntar Q_o e Q_s como um único componente denominado escoamento superficial direto (Q_d) , que representa o componente da precipitação que se move rapidamente através ou pelo solo para o canal. C_d é definido como a concentração representativa nesta água de escoamento superficial. A substituição desses termos nas Equações (6.11) e (6.12) e combinando-se estas equações fornece

$$Q_g = Q(\frac{C - C_d}{C_g - C_d}) \tag{6.13}$$

Valores de C_g são normalmente obtidos por amostragem de poços rasos ou piezômetros próximos ao córrego ou por amostragem do fluxo de base do córrego antes ou depois da tempestade. O segundo método é apropriado se o fluxo é alimentado apenas por águas subterrâneas rasas durante os períodos de fluxo de base. Os valores de C_d são obtidos por amostragem da drenagem superficial ou infiltração na zona do solo perto do córrego durante o período de escoamento superficial na tempestade. Se as análises dessas amostras não produzem variação excessiva no espaço e no tempo, a escolha de uma concentração representativa ou média não é indevidamente subjetiva. Em terrenos sedimentares, C_d é geralmente pequeno em relação a C_a porque a água subterrânea fluiu

a profundidades muito maiores e tem um tempo de residência muito maior. A substituição dos valores de C_d e C_a em conjunto com os parâmetros do canal, $C \in Q$ na Eq. (6.13) produz um valor de Q_g , para o componente de água subterrânea do canal. Se $C \in Q$ são medidos em vários momentos durante o período de escoamento superficial, a variação de Q_d pode ser computada, como mostrado esquematicamente na Figura 6.20.



Figura 6.20 Separação do hidrograma por métodos hidroquímicos.

Pinder e Jones (1969) usaram variações de Na²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ e HCO³⁻ no seu estudo de componentes de chuvas em pequenas cabeceiras de bacias em terrenos sedimentares na Nova Escócia. Em uma investigação semelhante em Manitoba, Newbury et al. (1969) encontraram SO₄²⁻ e condutância elétrica como os melhores indicadores para a identificação do componente de águas subterrâneas nessa área. Nesta e em muitas outras investigações utilizando o método hidroquímico, é comum que o componente derivado da água subterrânea no curso dos rios em momentos de pico de escoamento superficial seja apreciável. Pinder e Jones, por exemplo, relataram valores entre 32 - 42%.

Uma das principais limitações no método hidroquímico é que as concentrações químicas utilizadas para a água subterrânea rasa e para representar o escoamento superficial direto são parâmetros agrupados que podem não representar adequadamente a água que contribui para a vazão do canal durante a chuva. A química das águas subterrâneas rasas obtida a partir de poços próximos a córregos é comum que apresente grande variação espacial. Escoamento superficial direto é uma entidade muito efêmera que pode variar consideravelmente em concentração em termos de tempo e espaço. Para evitar algumas das principais incertezas inerentes ao método hidroquímico, os isótopos de ocorrência natural ¹⁸O, ²H e ³H podem ser usados como indicadores do componente de águas subterrâneas no fluxo do rio durante os períodos de escoamento superficial de chuva. Fritz et al. (1976) utilizaram o ¹⁸O, observando que sua concentração é geralmente muito uniforme em águas subterrâneas rasas e no fluxo de base. Embora os valores anuais médios de ¹⁸O na chuva em um determinado local têm pouca variação, o conteúdo de ¹⁸O de chuva varia consideravelmente de evento chuvoso para outro e mesmo durante eventos individuais de precipitação. O método do ¹⁸O é adequado para tipo de evento de precipitação no qual o conteúdo de ¹⁸O da chuva é relativamente constante e muito diferente do da água subterrânea rasa ou do fluxo de base. Nesta situação o ¹⁸O da chuva constitui um traçador diagnóstico da água da chuva que cai sobre a bacia durante o evento chuvoso. Das considerações do balanço de massa usadas para a Equação (6.13), obtém-se a seguinte relação:

$$Q_g = Q_w \left(\frac{\delta^{18} O_w - \delta^{18} O_R}{\delta^{18} O_g - \delta^{18} O_R}\right)$$
(6.14)

Onde o δ^{18} O denota o teor de ¹⁸O em relação ao padrão SMOW (Seção 3.8) e os índices *w*, *g* e *R* indicam água do córrego, águas subterrâneas rasas e água de escoamento superficial derivada da precipitação ($Q_w = Q_g + Q_R$). Esta relação fornece a separação entre o componente derivado da chuva e o componente do fluxo representado pela água que estava armazenada na zona de água subterrânea antes do evento de precipitação. Fritz et al. (1976), Sklash et al. (1976) e Sklash (1978) aplicaram este método em estudos de geração de fluxo em pequenas cabeceiras de bacias hidrográficas em vários tipos de configurações hidrogeológicas. Descobriram que, mesmo durante o escoamento superficial em períodos de pico, o componente do caudal de água subterrânea é considerável, alcançando de metade a dois terços do fluxo total do caudal. A resolução das aparentes contradições entre os mecanismos de geração de fluxo sugeridos pela abordagem hidroquímica e isotópica e aquelas sugeridas por medições hidrométricas continuam a ser objeto de ativa investigação.

6.6 Recessão do Escoamento de Base e Armazenamento de Margens

Agora deve estar claro que os hidrogramas refletem dois tipos muito diferentes de contribuição provenientes da bacia hidrográfica. Os picos, os quais ocorrem no rio por causa do escoamento superficial e subsuperficial e, algumas vezes, pelo fluxo das águas subterrâneas, são o resultado de uma rápida resposta às mudanças de curto prazo no sistema de escoamento subsuperficial em encostas adjacentes aos canais. O escoamento de base, o qual ocorre no rio devido ao escoamento das águas subterrâneas mais profundas, é o resultado de uma lenta resposta às mudanças de longo prazo nos sistemas regionais de fluxo de águas subterrâneas.

É natural questionar se essas duas componentes podem ser separadas apenas com base em apenas uma observação direta do hidrograma, sem recorrer a dados químicos. Hidrólogos de águas superficiais têm colocado esforços consideráveis no desenvolvimento de técnicas tais como as de *separação de hidrograma* como um meio de melhorar os modelos de previsão de vazão em rios. Hidrólogos de águas subterrâneas estão interessados em evidências indiretas que a separação do hidrograma pode fornecer sobre a natureza do regime de águas subterrâneas na bacia hidrográfica. A abordagem não tem levado a um sucesso incondicional, porém o sucesso que tem sido alcançado tem sido baseado na concepção da *curva de recessão do escoamento de base*.

Considere o hidrograma do rio mostrado na Figura 6.21. O escoamento varia ao longo do ano de 1 m³/s até mais de 100 m³/s. A linha suave é a curva do escoamento de base. Essa linha reflete as contribuições sazonalmente transientes de águas subterrâneas. Os escoamentos momentâneos acima da linha suave representam a resposta rápida, isto é, as contribuições do escoamento superficial das precipitações. Se a vazão do rio for plotada em escala logarítmica, como está na Figura 6.21, a porção da curva de recessão do escoamento de base muitas vezes tem o formato de uma linha reta ou sequências de linhas retas, como *AB* e *CD*. A equação que descreve a linha reta de recessão em um gráfico semi-logarítmico é

$$Q = Q_0 e^{-\alpha t} \tag{6.15}$$

Onde Q_0 é o escoamento de base no instante t = 0 e Q é o escoamento de base num instante posterior, t.



Figura 6.21 Curva de recessão do escoamento de base para um hidrograma de rio hipotético.

A validade geral dessa equação pode ser confirmada em bases teóricas. Como mostrado primeiramente por Boussinesq (1904), se for solucionado o problema da condição de contorno que representa o escoamento da superfície livre para um rio em um aquífero não confinado, sob as hipóteses de Dupuit-Forchheimer (Seção 5.5), a expressão analítica para o escoamento do exutório do sistema adquire a forma da Eq. (6.15). Singh (1969) produziu conjuntos de curvas teóricas de escoamento de base baseados nas soluções analíticas para este tipo de condição de contorno. Hall (1968) fornece uma revisão histórica completa sobre recessão do escoamento de base.

Na Figura 6.21 as partes ascendentes do hidrograma do escoamento de base devem se ajustar dentro da estrutura conceitual em conexão com a Figura 6.22. Muitos autores, entre eles Farvolden (1963), Meyboom (1961) e Ineson e Downing (1964), utilizaram curvas de recessão do escoamento de base para obter conclusões interpretativas a respeito da hidrogeologia de bacias hidrográficas.

No limite superior de uma bacia hidrográfica, contribuições superficiais para a vazão do rio contribuem para a formação da onda de cheia. No limite inferior, um tipo diferente de interação entre as águas subterrâneas e a vazão do rio, conhecido como *armazenamento de margens do rio*, frequentemente modera a onda de cheia. Como mostrado na Figura 6.22(a), se um grande rio permanente sofre um aumento no seu nível d'água sob a influência da chegada de uma onda de cheia, o escoamento pode ser induzido para dentro das margens do rio. Conforme o nível d'água diminui, o escoamento é revertido. A Figura 6.22(b), (c) e (d) mostra o efeito desse armazenamento de margens no hidrograma do rio, no volume do armazenamento de margens ao escoamento de entrada e de saída.

Os efeitos do armazenamento de margens podem causar dificuldades interpretativas na separação do hidrograma. Na Figura 6.22(e) a linha contínua pode representar a atual transferência subsuperficial na margem do rio, incluindo os efeitos do armazenamento de margens. O escoamento de entrada de águas subterrâneas a partir do sistema regional, o qual pode muito bem ser a quantidade desejada, seria como mostrado pela linha tracejada.

A concepção do armazenamento de margens foi claramente descrito por Todd (1955). Cooper e Rorabaugh (1963) forneceram uma análise quantitativa baseada em uma solução analítica para o problema da condição de contorno representando o fluxo de águas subterrâneas em um aquífero não confinado adjacente a um rio de nível d'água variável. As soluções numéricas de Pinder e Sauer (1971) realizaram a análise quantitativa um passo além ao considerarem o *par* de problemas da condição de contorno, representando ambos o escoamento de águas subterrâneas nas margens *e* o

escoamento livre no rio. Os dois sistemas são acoplados por meio dos termos entrada e de saída do escoamento, os quais representam a passagem de água para dentro e para fora do armazenamento de margens.

6.7 Interações Entre as Águas Subterrâneas e um Lago

Stephenson (1971) mostrou que o regime hidrológico de um lago é fortemente influenciado pelo sistema hidráulico no qual se situa. Grandes lagos permanentes são quase sempre áreas de descarga dos sistemas regionais de águas subterrâneas. As taxas de entrada de águas subterrâneas são controladas pela topografia da bacia hidrográfica e o pelo ambiente hidrológico, como descrito na Seção 6.1. Pequenos lagos permanentes nas porções altas do terreno das bacias hidrográficas são frequentemente áreas de descarga para os sistemas locais de escoamento, porém há configurações geológicas que podem fazer com que esses lagos se tornem locais de recarga localizada (pontual). Winter (1976), com base em simulações numéricas em regime permanente de sistemas com interação entre o lago e os sistemas de fluxo de águas subterrâneas, mostrou que onde o nível freático é mais elevado do que o nível do lago em todos os lados, a condição necessária para a criação de um lago de recarga é a presença de uma formação geológica com elevada permeabilidade em profundidade. As simulações de Winter (1976) também mostram que se existir uma pequena e localizada sobreelevação de nível freático entre dois lagos, há poucas configurações geológicas que levariam ao movimento de águas subterrâneas de um lago para outro.

Um lago de recarga pode permitir a infiltração em parte ou no todo de seu fundo. McBride e Pfannkuch (1975) mostraram, baseando-se em simulações teóricas, que para casos onde a largura do lago é maior do que a espessura dos depósitos superficiais de alta permeabilidade sobre os quais se assenta, a água subterrânea que flui para dentro ou para fora do lago tende a ficar concentrada próximo das bordas. Lee (1977) documentou esta situação em um estudo de campo usando medidores de infiltração instalados no fundo do lago. O projeto e o uso de instrumentos de monitoramento de infiltração em fundo de lagos próximos às suas bordas que sejam simples e de fácil utilização são descritos em Lee e Cherry (1978).

Em muitos casos, uma análise do equilíbrio da interação lago-água subterrânea não é suficiente. Em terrenos glaciais do centro oeste da América do Norte, por exemplo, barragens temporárias são criadas pelo escoamento do degelo causando interações transientes (temporárias). Meyboom (1966b) realizou medidas do fluxo transiente no entorno da pradaria (área a nordeste das Grandes Planícies nos EUA, que contém áreas alagadas rasas resultado da atividade glacial). A Figura 6.23 mostra uma sequência geral para as condições de fluxo que o autor encontrou em tal ambiente. O diagrama superior mostra as condições normais de outono e de inverno com recarga uniforme para um sistema regional. O diagrama intermediário ilustra a formação de elevações no nível d'água sob as barragens temporárias. O terceiro diagrama mostra o nível d'água durante o verão sob a influência do consumo de água do nível freático raso pela vegetação de salgueiros que circundam a barragem. O cuidadoso balanço hídrico de Meyboom no entorno do lago mostrou que um efeito generalizado no comportamento transiente sazonal foi derivado da recarga bruta do sistema de águas subterrâneas regional.



Figura 6.22 Modificação da onda de cheia devido aos efeitos do armazenamento margens.



Figura 6.23 Recarga subterrânea localizada em terreno glacial (segundo Meyboom, 1966b).

6.8 Flutuações nos Níveis da Água Subterrânea

Medidas das flutuações do nível de água subterrânea em piezômetros e poços de observação são informações importantes em vários estudos. Vimos na Seção 6.4, por exemplo, como um hidrograma de níveis d'água medidos durante um evento de infiltração pode ser usado para analisar a ocorrência de recarga de água subterrânea. Descobriremos no Capítulo 8 a importância de se detectar rebaixamento regional nos níveis piezométricos devido à explotação de um aquífero. O monitoramento dos níveis é um componente essencial dos estudos de campo associados às análises de recarga artificial (Seção 8.11), armazenamento de margem (Seção 6.6) e drenagem geotécnica (Capítulo 10).

As flutuações do nível piezométrico podem ser resultado de uma grande variedade de fenômenos hidrológicos, alguns naturais, outros induzidos pelo homem. Em many casos, podem ocorrer mais de um mecanismo operando simultaneamente e para que se entenda e se interprete corretamente as medições, é importante que sejam entendidos os vários fenômenos. A Tabela 6.2 apresenta um resumo destes mecanismos, classificados como naturais ou induzidos pelo homem; se produzem flutuações no aquífero confinado ou no aquífero livre; e se são de curta duração, diurnos, sazonais ou de longo prazo em seu tempo de uso. Também pode ser observado que alguns mecanismos operam sob a influência do clima, enquanto outros não. Aqueles colocados na coluna "confinado" produzem flutuações na *carga hidráulica* em profundidade, e deve ser reconhecido que estas flutuações devem ser medidas com um piezômetro verdadeiro, aberto somente no ponto de medição. Aqueles posicionados na coluna "não confinados" produzem flutuações na elevação do nível freático próximo à superfície. Este tipo de flutuação pode ser medida por um piezômetro verdadeiro ou por um poço de observação raso aberto em todo seu comprimento.

Vários dos fenômenos naturais listados na Tabela 6.2 estão detalhados em seções anteriores. Muitos dos fenômenos induzidos pelo homem serão analisados em capítulos posteriores. Nos próximos parágrafos vamos concentrar em quatro tipos de flutuações: aqueles causados por consumo de freatofíticos na área de descarga, aqueles causados pelo aprisionamento de ar durante a recarga da água subterrânea, aqueles causados pela mudança na pressão atmosférica e aqueles causados pelo carregamento externo de aquíferos confinados elásticos.

	Não confinado	Confinado	Natural	Induzido pelo homem	Curta duração	Diurnos	Sazonais	Longa duração	Influência climática
Recarga de água subterrânea (infiltração para a nível freático)	1		1				1		1
Aprisionamento de ar durante a recarga	1		1	Ĩ	1				1
Evapotranspiração e consumo freatofítico	1		1	19		1			1
Efeitos do armazenamento de margem próximo aos rios	1		1				1		1
Efeitos de maré próximos dos oceanos	1	1	1			1			
Efeitos da pressão atmosférica	1	1	1			1			1
Carregamento externo de aquíferos confinados		1		1	1				
Terremotos		1	1		1				
Bombeamento da água subterrânea	1	1		1				1	
Injeção por poços profundos		1		1				1	
Recarga artificial; infiltração por lagoas, lagos e aterros sanitários	1			1				1	
Irrigação e drenagem para agricultura	1			1				1	1
Drenagem geotécnica de minas abertas, tuneis, taludes etc.	1			1				1	

 Tabela
 6.2 Resumo dos mecanismos que conduzem as flutuações dos níveis do nível freático.

Evapotranspiração e Consumo Freatofítico

Na área de descarga é geralmente possível realizar medidas diretas de evapotranspiração baseadas na flutuação do nível do freático pelo uso de poços de observação rasos. A Figura 6.2 (segundo Meyboom, 1967) mostra flutuações diurnas observadas nos dados dos níveis do freático num vale de rio no oeste do Canadá.

Os rebaixamentos acontecem durante o dia como resultado do consumo freatofítico (neste caso pela planta ácer de Manitoba); a recuperação se dá durante a noite, quando os estomatos das plantas estão fechados. White (1932) sugeriu uma equação para o cálculo da evapotranspiração baseado nessas observações. A quantidade de água subterrânea retirada por evapotranspiração durante um período de 24 horas é:

$$E = S_v \left(24r \pm s\right) \tag{6.15}$$

Onde *E* é a evapotranspiração diária atual ([*L*]/dia); S_y é o rendimento específico do solo (% por volume); *r* é a variação horária do fluxo de água subterrânea ([*L*]/hora); *s* é a elevação ou rebaixamento total do nível freático durante o período de 24 horas ([*L*]). Os valores *r* e *s* estão graficamente ilustrados na Figura 6.24. O valor de *r*, que deve representar a taxa de variação do fluxo de entrada da água subterrânea pelo período de 24 horas, precisa ser baseado baseado na elevação do nível do freático entre meia noite e 4 horas da manhã. Meyboom (1967) sugeriu que o valor de *S_y* na Equação 6.16 deve refletir a *rendimento específico prontamente disponível*. Ele estima que este valor é 50% do rendimento específico real como definido na Seção 2.10. Se experimentos de drenagem em laboratório são utilizados para se medir o rendimento específico, o valor usado na Equação (6.16) deve estar baseado na drenagem que ocorre nas primeiras 24 horas. Em relação à Figura 6.24, a evapotranspiração total para o período de 2 a 8 julho, de acordo com o método White, é de 0,52 metros (1,73 pés).



Figura 6.24 Cálculo da evapotranspiração na área de descarga a partir das flutuações do nível da água induzidos pelo consumo freatofítico (segundo Meyboom, 1967).

Aprisionamento de Ar Durante a Recarga

Muitos técnicos de campo observaram uma elevação anormalmente alta no nível d'água em poços de observação em aquíferos livres rasos durante fortes tempestades. Isso é agora reconhecido como um tipo de flutuação do nível freático que é resultado do aprisionamento do ar na zona não saturada (Bianchi e Haskell, 1966; McWhorter, 1971). Se a precipitação é intensa, uma zona de saturação invertida é criada na subsuperfície do solo e um avanço da frente molhante aprisiona ar entre esta e o nível d'água. As pressões de ar nesta zona elevam-se a valores muito maiores que a pressão atmosférica.



Figura 6.25 Flutuações do nível freático devidas a (a) e (b) aprisionamento do ar durante a recarga em um aquífero não confinado; (c) e (d) efeitos da pressão atmosférica num aquífero confinado.

Como uma explanação esquemática do fenômeno, considere as Figuras 6.25 (a) e (b). Na primeira figura, a pressão do ar no solo, p_A , deve estar em equilíbrio simultaneamente com atmosfera e com a pressão do fluido, p_W . Isso será verdadeiro para todo ponto *X* sobre o nível freático dentro do meio poroso e no ponto *Y* no furo de sondagem. Se, como mostrado na Figura 6.25 (b), o avanço da frente molhante cria um acréscimo, dp_A , na pressão do ar aprisionado, a pressão do fluído na superfície freática no ponto *X* deve aumentar de uma quantidade equivalente, dp_W . A pressão de equilíbrio no poço de observação no ponto *Y* é dada por:

$$p_A + \gamma \psi = p_w + dp_w \tag{6.17}$$

Desde que $p_A = p_w$ e $dp_A = dp_w$ teremos :

$$\gamma \psi = dp_A \tag{6.18}$$

ara $dp_A > 0$, $\psi > 0$, provando que um aumento na pressão do ar aprisionado leva a uma elevação no nível da água no poço de observação aberto para a atmosfera.

Este tipo de aumento do nível da água não tem nenhuma relação com a recarga de água subterrânea, no entanto, por estar associado com eventos de precipitação, pode ser facilmente confundido. A principal característica é a grandeza da razão entre o aumento do nível de água e a profundidade da frente da precipitação. Meyboom (1976) apresenta valores tão elevados quanto 20:1. A elevação anômala geralmente dissipa-se

em poucas horas, ou no máximo em poucos dias, devido ao escape lateral do ar retido para a atmosfera para fora da área de saturação da superfície.

Efeitos da Pressão Atmosférica

Alterações na pressão atmosférica podem produzir grandes flutuações em poços ou piezômetros em aquíferos confinados. A relação é inversa: um aumento na pressão atmosférica cria uma diminuição nos níveis d'água observados.

Para explicar o fenômeno, Jacob (1940) utilizou o princípio da tensão efetiva. Considere as condições apresentadas na Figura 6.25(c), onde o ponto *X* de equilíbrio da tensão é dado por:

$$\sigma_T + p_A = \sigma_e + p_w \tag{6.19}$$

Nesta equação, p_A é a pressão atmosférica, σ_T é a tensão criada pelo peso do material sobreposto; σ_e é a tensão efetiva que atua na estrutura do aquífero e p_w a pressão do fluido no aquífero. A pressão do fluido, p_w , aumenta o potencial de pressão, ψ , que pode ser medida com um piezômetro instalado no aquífero. No ponto *Y* no furo de sondagem,

$$p_A + \gamma \psi = p_w \tag{6.20}$$

Se, como apresentado na Figura 6.25(d), a pressão atmosférica aumentou por um incremento dp_A , a variação é o equilíbrio da tensão em *X* dada por

$$dp_A = d\sigma_A + dp_w \tag{6.21}$$

donde fica claro que $dp_A > dp_w$. No furo de sondagem, temos agora

$$p_A + dp_A + \gamma \psi' = p_w + dp_w \tag{6.22}$$

Substituindo-se a Eq. (6.20) na Eq. (6.22) tem-se

$$dp_{A} - dp_{w} = \gamma(\psi - \psi')$$
(6.23)

desde que $dp_A - dp_w > 0$, então $\psi - \psi' > 0$, provando que um aumento na pressão atmosférica provoca diminuição nos níveis de água.

$$B = \frac{\gamma dh}{dp_A} \tag{6.24}$$

é conhecida como a *eficiência barométrica* do aquífero. Geralmente encontra-se na faixa entre 0,20 e 0,75. Todd (1959) fornece uma dedução que relaciona a eficiência barométrica, *B*, com o coeficiente de armazenamento, *S*, de um aquífero confinado.

Observa-se também que as variações na pressão atmosférica podem causar pequenas flutuações no nível freático em aquíferos não confinados. Como a pressão do ar aumenta, o nível freático baixa. Peck (1960) atribui os efeitos das flutuações a variação de pressões em bolhas de ar aprisionadas na zona de umidade do solo. Com o aumento da pressão, o ar aprisionado ocupa menos espaço, e é substituído pela água do solo, induzindo a um movimento ascendente de umidade a partir do nível freático. Turk (1975) mediu as flutuações diurnas de até 6 cm em aquífero de textura fina com nível freático próximo à superfície.

Cargas Externas

Há tempos tem sido observado (Jacob, 1939; Parker e Stringfield, 1950) que o efeito de cargas externas tais como trens passando, detonação em construções e terremotos podem levar a oscilações de curta duração nas medidas dos níveis d'água em piezômetros instalados em aquíferos confinados. A princípio, estes fenômenos estão alinhados com os efeitos da pressão atmosférica. Seguindo a notação introduzida na Figura 6.25(c) e (d), note que a passagem de um trem cria mudanças transientes na tensão total, σ_T . Tais mudanças provocam alterações em p_w , que por sua vez são refletidas nas variações dos níveis piezométricos. De forma similar, ondas sísmicas resultantes de terremotos criam uma interação transiente entre σ_e e p_w no aquífero. O terremoto ocorrido no Alasca em 1964 provocou flutuações no nível da água em toda América do Norte (Scott e Render, 1964).

Intervalo de Tempo em Piezômetros

Uma fonte de erro nas medições do nível d'água que geralmente é ignorada é a defasagem de tempo. Se o volume de água que é necessário para registrar uma flutuação de carga no tubo do piezômetro for grande em relação à taxa de entrada de água para seu interior, haverá uma defasagem de tempo introduzida nas leituras piezométricas. Este fator é especialmente pertinente em medições de carga em formações de baixa permeabilidade. Para contornar este problema, muitos hidrogeólogos estão utilizando

piezômetros equipados com transdutores de pressão que medem as alterações de carga pontualmente sem uma grande transferência de água. A utilização de redutores que diminuem o diâmetro do tubo vertical acima da entrada de água também foi sugerida (Lissey, 1967). Nos casos em que esses métodos não sejam viáveis, uma correção para a defasagem do tempo entre leituras conforme recomendação de Hvorslev (1951) será necessária.

Leitura Sugerida

- FREEZE, R. A. 1969. The mechanism of natural groundwater recharge and discharge: 1. One-dimensional, vertical, unsteady, unsaturated flow above a recharging or discharging groundwater flow system. *Water Resources Res.*, 5, pp. 153-171.
- FREEZE, R. A. 1974. Streamflow generation. Rev. Geophys. Space Phys., 12, pp. 627-647.
- FREEZE, R. A., and P.A. WITHERSPOON. 1967. Theoretical analysis of regional groundwater flow: 2. Effect of water-table configuration and subsurface permeability variation. *Water Resources Res.*, 3, pp. 623-634.
- HALL, F. R. 1968. Baseflow recessions a review. Water Resources Res., 4, pp. 973-983.
- MEYBOOM, P. 1966. Unsteady groundwater flow near a willow ring in hummocky morraine. *J. Hydrol.*, 4, pp. 38-62.
- RUBIN, J., and R. STEINHARDT. 1963. Soil water relations during rain infiltration: I. Theory. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 27, pp. 246-251.
- TOTH, J. 1963. A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *J. Geophys.* Res., 68, pp. 4795-4812.

Problemas

- 1. Considere a região de fluxo tais como ABCDEA na Figura 6.1. Adote BC = 1000 m e faça o comprimento de CD igual a duas vezes o comprimento de AB. As redes de fluxos para os seguintes casos, homogêneo e isotrópico:
 - (a) AB = 500 m, AD uma linha reta.
 - (b) AB = 500 m, AD uma parábola.
 - (c) AB = 100 m, AD uma linha reta.
 - (d) AB = 200 m, AE e ED linhas retas com a declividade de AE duas vezes a de ED.
 - (e) AB = 200 m, AE e ED linhas retas com a declividade de ED duas vezes a de AE.
- 2. (a) Identifique a recarga e as áreas de descarga para as redes de fluxos no Problema
 1 e prepare o perfil de recarga e descarga para cada.
 - (b) Calcule a taxa volumétrica de fluxo através do sistema (por metro de seção perpendicular a rede de fluxo) para os casos em que K = 10-8, 10-6 e 10-4 m/s.
- 3. Adote um conjunto de valores reais para P e E nas equações (6.2) e (6.6) e avalie a aceitabilidade dos valores calculados no Problema 2(b) como componentes de um balanço hídrico em uma pequena bacia hidrográfica.
- 4. Qual seria o efeito qualitativo na posição da linha de combinação, o perfil de recarga – descarga, e o componente de vazão base do escoamento superficial se as seguintes adaptações geológicas foram feitas para o sistema descrito no Problema 1 (d)?
 - (a) Uma camada de alta permeabilidade é introduzida na profundidade.
 - (b) Uma camada de baixa permeabilidade é introduzida na profundidade.
 - (c) Uma película de alta permeabilidade na base da bacia.
 - (d) A região consiste de uma sequência aquíferos de camadas horizontalmente finas e aquitarde.
- 5. Com base na informação de rede de fluxo deste capítulo, como você poderia explicar a ocorrência de nascentes quentes?
- 6. Identifique as áreas nas redes de fluxo construídas no Problema 1 onde os poços poderiam produzir condições artesianas de fluxo.
- 7. m grupo de pesquisadores em hidrogeologia procura entender a função de uma série de lagos e pântanos no balanço hidrológico regional. O objetivo em longo prazo é determinar quais corpos d'água superficiais são permanentes e quais podem baixar significativamente durante um longo período de seca. Em curto prazo, o objetivo é avaliar quais corpos d'água superficiais são pontos de recarga e quais são pontos de descarga, e calcular mensalmente e anualmente os ganhos ou perdas para o sistema de água subterrânea. Delinear no campo um programa de medidas que poderiam satisfazer os objetivos imediatos de uma lagoa.
- 8. Na rede de fluxo esquematizada no Problema 1 (b), trace uma série de posições do nível freático representando um rebaixamento do nível freático no intervalo de 5 a 10 m/mês (ou seja; ponto A continua fixo, ponto D rebaixa a essa taxa). Para K = 10-8, 10-6 e 10-4 m/s, preparar um hidrógrafa de vazão para distribuir no diagrama um fluxo perpendicular no ponto A. Suponha que toda a descarga subterrânea do sistema será convertida em vazão de base.
- 9. (a) Prove que uma diminuição na pressão atmosférica cria uma elevação no nível da água em poços de um aquífero confinado.

(b) Calcule a flutuação do nível da água (em metros) que resultará em uma queda na pressão atmosférica de 5,0 x 10-3 Pa em um poço perfurado em um aquífero confinado com eficiência barométrica de 0,50.

PITUL Evolução Química das Águas Subterrâneas Naturais



Tradutores texto* (16): Adriano Antunes Ferraro, Alessandro Cesarino, Carlos Diego de Souza Rodrigues, Estefânia Fernandes dos Santos, Fernando Lamego, Humberto Katsuyoshi Hagio, José Paulo G. M. Netto, Juliana Aparecida Galhardi, Leonardo Tozini Palagano, Mariana Muniz Blank, Maurício L. Viotti Cavalin, Paula Cristina Neuburger de Oliveira, Paula Rafahela Silva dos Santos, Pedro Augusto Ferreira Leite, Steven Deverel, Thomaz Zulpo, Daniel Cardoso, Gustavo Alves da Silva, Renato Macari; Cristina Deperon Maluf, Gabriel Ramiro Mesquita, Victor Soares Cardoso (edição de figuras); Diego Nogueira (diagramação); Claudia Varnier e Gerson Cardoso da Silva Jr. (líderes de capítulo); Juliana Gardenalli de Freitas (gerente); Everton de Oliveira (coordenador).

7.1. Sequências Hidroquímicas e Fácies

A água subterrânea origina-se, basicamente, a partir da infiltração da água meteórica ou de degelo no solo formando sistemas de fluxo, em subsuperfície. O solo possui excelente capacidade em alterar a composição química da água, durante seu percurso nesta zona delgada e biologicamente ativa. Em áreas de recarga, o solo sofre uma perda pronunciada de minerais para a água que o atravessa. À medida que a água subterrânea se move pelas linhas de fluxo das zonas de recarga em direção às de descarga, sua composição química é alterada pela ação de uma ampla variedade de processos geoquímicos. Nesta seção, serão descritas as principais mudanças que comumente ocorrem na química da água ao longo do fluxo de água subterrânea. Um pré-requisito para esta discussão corresponde à química das águas de chuva e de degelo, considerada como o ponto de partida para o sistema hidroquímico subterrâneo.

Química da Precipitação

A composição química da água que infiltra no solo pode ser determinada pela avaliação das análises químicas de chuva e da água de degelo. A Tabela 7.1 apresenta alguns resultados representativos das análises químicas de precipitação em várias regiões da América do Norte. Esta tabela mostra que as concentrações de sólidos dissolvidos em águas de chuva variam desde vários miligramas por litro em áreas continentais não industriais a várias dezenas de miligramas por litro nas áreas costeiras. A água de degelo que contribui para a recarga da água subterrânea pode conter maiores concentrações de sólidos dissolvidos que a água de chuva em função da dissolução do material particulado que se acumula na neve proveniente da precipitação atmosférica.

As águas de chuva e de degelo que ocorrem em áreas não urbanizadas e não industrializadas possuem normalmente valores de pH entre 5 e 6. O pH de equilíbrio para a água doce em contato com o CO_2 da atmosfera é igual a 5,7, considerando o valor da pressão atmosférica igual a $10^{-3,5}$ bar. Isto pode ser demonstrado substituindo-se a variável P_{CO2} na Eq. (3.18) para o cálculo da atividade de H_2CO_3 e, por conseguinte, de H⁺, segundo a Eq. (3.31). Considerando-se que a água deve ser ácida, conforme observado na Figura 3.5(a) que o HCO_3^{-1} é a única espécie de carbono inorgânico dissolvido presente em quantidade significativa; portanto, pode-se afirmar que (H⁺) = (HCO_3^{-1}).

Constituinte	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	0,0	0,1	-	0,29	0,6	-	0,9
Са	0,0	0,9	1,20	0,77	0,53	1,42	0,42
Mg	0,2	0,0	0,50	0,43	0,15	0,39	0,09
Na	0,6	0,4	2,46	2,24	0,35	2,05	0,26
К	0,6	0,2	0,37	0,35	0,14	0,35	0,13
NH_4	0,0	-	-	-	0,6	0,41	0,48
HCO ₃	3	2,0	-	1,95	-	-	-
SO_4	1,6	2,0	-	1,76	0,45	2,19	3,74
Cl	0,2	0,2	4,43	3,75	0,22	3,47	0,38
NO ₃	0,1	-	-	0,15	0,41	0,27	1,96
STD	4,8	5,1	-	12,4	-	-	-
рН	5,6	-	-	5,9	5,3	5,5	4,1

Tabela 7.1 - Composição química da água de chuva e da neve (mg/L)*

*(1) Neve, Pico Sponer, Estrada US Highway 50, Nevada (leste do Lago Tahoe), altitude de 7.100 pés, 20/11/1958; (2) chuva, em oito locais situados a oeste da Carolina do Norte, média de 33 eventos, 1962-1963; (3) chuva no sudeste da Austrália, 28 locais durante 36 meses, 1956-1957; (4) chuva em Menlo Park, Califórnia, invernos de 1957-1958; (5) chuva, próxima ao Lago Woods, noroeste de Ontário, média de 40 eventos de chuva, 1972; (6) chuva e neve, norte da Europa, 60 locais durante 30 meses, 1955-1956; (7) chuva e neve em local situado a 20 km ao norte de Baltimore, Maryland, média para o período de 1970-1971.

FONTE: Feth et al., 1964 (1); Laney, 1965 (2); Carroll, 1962 (3); Whitehead e Feth, 1964 (4); Bottomley, 1974 (5); Carroll, 1962 (6); e Cleaves et al., 1974 (7).

Em áreas industriais, o pH da água de chuva é inferior a 5,7, muitas vezes tão baixo quanto 3-4. De fato, as *chuvas ácidas* representam o maior problema ambiental em algumas regiões da Europa e da América do Norte. A principal causa do aumento da acidez está relacionada à emissão de enxofre para a atmosfera, proveniente das fábricas, plantas de processamento de minérios e estações geradoras de energia a partir da queima do carvão ou petróleo. Atualmente, a ocorrência de chuva ácida propagou-se das áreas industriais atingindo inclusive as áreas rurais. As emissões de enxofre na atmosfera ocorrem principalmente sob a forma de S particulado e SO₂ gasoso. Na atmosfera, tais substâncias ocasionam um aumento nas concentrações de H⁺ e SO₄²⁻ na água de chuva e neve,

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 (g) \tag{7.1}$$

$$SO_2(g) + H_2O + O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$$
 (7.2)

Além de CO_2 e SO_2 , a atmosfera é constituída por outros gases como O_2 , N_2 e Ar. Por sua vez, o vapor d'água torna-se saturado nestes gases. No aquífero, o gás mais importante é o O_2 uma vez que este confere à água uma considerável capacidade de oxidação.

Em suma, pode-se afirmar que a chuva e a água de degelo são soluções extremamente diluídas, leve a moderadamente ácidas, oxidantes e que podem rapidamente ocasionar alterações químicas nos solos ou materiais geológicos por onde infiltram.

Gás Carbônico no Solo

Praticamente toda a água que se infiltra nos sistemas de fluxo de água subterrânea atravessa o solo. Neste contexto, o termo *solo* é utilizado para designar a camada da superfície terrestre que foi suficientemente alterada por processos físicos, químicos e biológicos possibilitando, assim, o crescimento dos sistemas radiculares das plantas. Trata-se de uma definição pedológica em que o solo é considerado tanto um meio biológico como geológico. O solo exerce forte influência na composição química da água que o percola. Os efeitos mais importantes surgem em função dos processos apresentados na Figura 7.1. O solo possui a capacidade de gerar quantidades

relativamente elevadas de ácidos, além de consumir todo ou grande parte do oxigênio dissolvido disponível na água infiltrada.



Figura 7.1 Representação esquemática dos maiores processos hidroquímicos que ocorrem nas áreas de recarga do aquífero.

Do ponto de vista geoquímico, o ácido mais importante produzido no solo é o H_2CO_3 , gerado pela reação entre CO_2 e H_2O . O CO_2 é produzido pela degradação da matéria orgânica e respiração das raízes das plantas. A degradação da matéria orgânica é a principal fonte de gás carbônico e pode ser representada pela reação:

$$O_2(g) + CH_2 O = CO_2(g) + H_2 O$$
(7.3)

onde CH_2O corresponde à matéria orgânica. Outros compostos orgânicos também podem ser utilizados nas equações de oxidação para representar a produção de CO_2 . As reações anaeróbicas, como a redução do sulfato e a desnitrificação, também geram CO_2 (Tabela 3.11). Tais processos, no entanto, são pouco relevantes para o balanço de CO_2 no solo.

Análises da composição de gases do solo em amostras provenientes da América do Norte, Europa e outras localidades, comprovaram que a pressão parcial de CO_2 na atmosfera do solo é muito maior do que a da atmosfera terrestre. Valores entre 10^{-3} e 10^{-1} bar são típicos. As pressões de CO_2 são bastante variáveis no espaço e no tempo devido às variações de temperatura, condições de umidade, atividade microbiológica, disponibilidade de matéria orgânica e efeitos da estrutura do solo na difusão desse gás. Jakucs (1973) e Trainer e Heath (1976) abordam mais detalhadamente a ocorrência e o efeito da produção de gás carbônico no solo. Quando o CO_2 reage com a água, mediante as condições de pressões parciais supracitadas, o pH diminui dramaticamente. Por exemplo, a partir do método acima indicado, é possível demonstrar que, sob pressão parcial de CO_2 igual a 10^{-1} bar e com a temperatura da água entre 0 a 25°C, o pH de equilíbrio oscilará entre 4,3 e 4,5. Isto é muito abaixo daquele pH reportado para água pluvial não contaminada.

Ao infiltrar-se no solo, a água rica em gás carbônico comumente encontra com minerais que são solúveis sob a influência do H_2CO_3 , sendo este consumido pelas reações da água com esses minerais. Exemplos de algumas reações de lixiviação do H₂CO₃ são apresentados nas Eqs. (3.49) e (3.54), enquanto que outros serão descritos mais adiante neste capítulo. À medida que o H₂CO₃ é consumido, a oxidação da matéria orgânica e a respiração das plantas pelas raízes constituem-se em fontes de suprimento de CO_2 para o gás do solo. O CO_2 , por sua vez, reage com a água para produzir mais H₂CO₃ [Eqs. (3.14) e (3.15)]. A partir da infiltração de mais água no solo, oriunda dos eventos de recarga, os processos bioquímicos e hidroquímicos são capazes, portanto, de fornecer fontes contínuas de acidez para promover as reações entre os minerais e a água. A reação entre o oxigênio livre e minerais como a pirita (FeS₂) representa outra fonte de acidez. Em alguns locais a produção de H⁺ a partir desta reação de oxidação é de suma importância nos processos de intemperismo químico em subsuperfície. Assim, o solo pode ser considerado como uma "bomba ácida" agindo em uma fina e extensa camada de materiais ricos em matéria orgânica que recobre a maior parte da superfície terrestre.

Além do ácido carbônico, há muitos outros ácidos de origem orgânica produzidos no solo por processos bioquímicos. Tais substâncias, como os ácidos húmicos e fúlvicos, podem desempenhar papel importante no desenvolvimento de perfis pedológicos e no transporte de constituintes dissolvidos para o aquífero. Contudo, a maioria dos geoquímicos considera que a relevância desses ácidos como fonte de H⁺ é secundária quando comparada aos efeitos gerados pela dissolução do CO_2 .

Evolução dos Íons Maiores

Durante o percurso da água subterrânea na zona saturada, normalmente há um aumento nas concentrações de sólidos totais dissolvidos e em grande parte dos íons maiores. Como seria esperado dessa generalização, nos estudos hidrogeológicos realizados em várias partes do mundo, observou-se que nas áreas de recarga a água subterrânea mais rasa apresenta menores teores de sólidos dissolvidos quando comparada àquela situada a maiores profundidades, no mesmo aquífero, ou àquelas das áreas de descarga.

Em publicação clássica, conforme em mais de 10.000 análises químicas de amostras de água dos poços na Austrália, Chebotarev (1955) concluiu que a água subterrânea tende a evoluir, quimicamente, para a composição da água do mar. O autor

observou que tal evolução é normalmente acompanhada pelas seguintes mudanças regionais dos ânions maiores:

Caminho ao longo do fluxo de água subterrânea

$$HCO_3^- \longrightarrow HCO_3^- + SO_4^{-2-} \longrightarrow SO_4^{-2-} + HCO_3^- \longrightarrow SO_4^{-2-} + Cl^- \longrightarrow Cl^+ + SO_4^{-2-} \longrightarrow Cl^-$$

Aumento da idade da água

Essas mudanças surgem quando a água se move das zonas rasas de infiltração ativa, atravessando zonas intermediárias e ingressando em locais onde o fluxo é muito lento e a água, mais antiga. Esta sequência, como muitas outras nas ciências geológicas, deve ser avaliada em termos de escala e geologia locais, com possíveis interrupções ou incompletudes. Schoeller (1959) designou a sequência acima de Sequência de Ignatovich e Souline, em homenagem aos dois hidrogeólogos da extinta União Soviética que elaboraram hipóteses similares, independentes daquelas propostas por Chebotarev.

Nas grandes bacias sedimentares, a sequência de Chebotarev pode ser descrita em termos de três zonas principais, que correlacionam, de modo geral, com a profundidade (Domenico, 1972):

- 1. *Zona superior* caracterizada por águas de rápida circulação que fluem pelas rochas relativamente bem lixiviadas, com predomínio de HCO₃⁻ e baixos teores de sólidos totais dissolvidos.
- Zona intermediária águas de circulação mais lenta e maiores teores de sólidos totais dissolvidos. O sulfato é o ânion que normalmente predomina nesta zona.
- Zona inferior o fluxo da água é muito lento. Minerais altamente solúveis são comuns nesta zona porque pouquíssimo fluxo de água ocorreu. Altas concentrações de Cl⁻ e de sólidos totais dissolvidos são características dessa zona.

As três zonas não podem ser correlacionadas especificamente com a distância percorrida ou com o tempo, exceto que a distância percorrida e o tempo tendem a aumentar da zona superior para a inferior. Em algumas bacias sedimentares, a idade da água subterrânea na zona superior pode variar de anos ou décadas enquanto em outras bacias, de centenas ou milhares de anos podem ser comuns. Águas salinas, ricas em cloreto presentes na zona inferior são geralmente muito antigas, mas as idades reais podem oscilar entre milhares a milhões de anos.

Do ponto de vista geoquímico, a sequência de evolução dos ânions descrita acima pode ser explicada em termos de duas variáveis principais: disponibilidade e solubilidade mineral. O conteúdo de HCO_3^- na água subterrânea é normalmente controlado pelo gás carbônico presente no solo e pela dissolução da calcita e dolomita. As pressões parciais de CO_2 geradas no solo e a solubilidade da calcita e dolomita são, em geral, os fatores que limitam as concentrações de sólidos totais dissolvidos. A Figura 3.7 ilustra que, sob pressões parciais de CO_2 típicas no solo ($10^{-3}-10^{-1}$ bar), a calcita e a dolomita são ligeiramente solúveis, com concentrações de equilíbrio de HCO_3^- na faixa de 100-600 mg/L. Considerando que a calcita ou a dolomita ocorrem em quantidades significativas em quase todas as bacias sedimentares, e que estes minerais se dissolvem rapidamente quando em contato com a água subterrânea rica em CO_2^- , o HCO_3^- é quase invariavelmente o principal ânion nas áreas de recarga.

A Tabela 3.6 indica que há diversos minerais solúveis, de origem sedimentar, que liberam SO_4^{2-} ou Cl⁻ durante as reações de dissolução. Os minerais mais comuns que contêm sulfato são a gipsita (CaSO₄ . 2H₂O) e anidrita (CaSO₄). Ambos se dissolvem rapidamente em contato com a água. A reação de dissolução da gipsita é:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$$
 (7.4)

A gipsita e a anidrita são consideravelmente mais solúveis que a calcita e a dolomita, mas muito menos que os cloretos, como a halita (NaCl) e a silvita (KCl). Se a calcita (ou dolomita) e a gipsita se dissolverem em água doce, a 25°C, a água se torna salobra, com teor de sólidos totais dissolvidos de aproximadamente 2.100 a 2.400 mg/L, para $P_{\rm CO2}$ entre 10^{-3} e 10^{-1} bar. O principal ânion será o SO₄²⁻ e, na prática, isso demonstra que a composição SO₄²⁻-HCO₃⁻, na sequência de evolução de Chebotarev, foi alcançada. Se houver calcita e/ou dolomita, além da gipsita, em quantidades suficientes para que as reações de dissolução prossigam até o equilíbrio, a água evoluirá rápida e diretamente para esta fase, e não irá evoluir além dessa fase a menos que reaja com outros minerais solúveis ou evapore.

Na maioria dos terrenos sedimentares, a razão pela qual a água subterrânea percorre distâncias consideráveis até que o $SO_4^{2^-}$ se torne um ânion predominante deve-se ao fato de que a gipsita ou anidrita raramente estão presentes em quantidades superiores a traços. Em diversas zonas rasas, esses minerais nunca estiveram presentes ou foram previamente removidos pelo fluxo de água subterrânea. Portanto, embora os estágios de HCO_3^- e $SO_4^{2^-}$ possam ser descritos em termos de simples limitações de solubilidade, exercidas por apenas dois ou três minerais, o processo de evolução entre os diferentes estágios é controlado pela disponibilidade desses minerais ao longo do caminho de fluxo. As reações de dissolução e a percolação da água subterrânea, em tempo hábil, eventualmente promoverão a completa remoção de minerais solúveis como a calcita, dolomita, gipsita e anidrita da zona de fluxo ativo de água subterrânea. Sistemas subsuperficiais raramente alcançam esse estágio em função dos processos geológicos, como o soerguimento continental, a sedimentação e a glaciação.

Nos sistemas de fluxos profundos nas bacias sedimentares e em alguns sistemas mais rasos, a água subterrânea evolui quimicamente ultrapassando o estágio onde o SO_4^{2-} é o ânion principal, para uma salmoura rica em Cl⁻. Isso ocorre caso a água subterrânea reaja com minerais altamente solúveis como halita ou silvita que, em bacias sedimentares profundas, podem surgir como uma camada de sal originalmente depositada durante a evaporação de bacias marinhas fechadas ou restritas, há muitos milhões de anos atrás. As solubilidades de outros minerais de cloreto de origem sedimentar são muito altas. De fato, como apresentado na Tabela 3.6, tais solubilidades são ordens de magnitude superiores que as solubilidades da calcita, dolomita, gipsita e anidrita. Os cloretos de origem sedimentar dissolvem-se rapidamente em água. A ocorrência de Cl⁻ como um ânion predominante somente a maiores profundidades ou próximo às áreas distais da bacia pode ser atribuída, de maneira geral, à escassez desses minerais ao longo do fluxo de água subterrânea. Por sua vez, nas áreas proximais da bacia, se a água subterrânea que não percorreu uma grande distância entrar em contato com quantidades abundantes de halita, ela evoluirá diretamente para a fase Cl⁻, independentemente dos outros minerais presentes no sistema. Nas camadas de siltito, xisto, calcário ou dolomita, em que este íon está presente em minerais que ocorrem apenas em quantidades traço, a taxa de enriquecimento em Cl⁻ no aquífero é controlada, em grande parte, pelo processo de difusão. O cloreto move-se a partir dos pequenos espaços porosos, zonas mortas de fluxo e, no caso de camadas fraturadas, da matriz do meio poroso para os poros maiores ou conjunto de fraturas, onde a maior parte do fluxo de água subterrânea ocorre. Conforme indicado na Seção 3.4, a difusão é um processo extremamente lento. Este processo, aliado à ocorrência de minerais contendo sulfato ou cloreto em quantidades limitadas, pode explicar porque em muitos sistemas a evolução da química da água subterrânea de HCO_3^- para SO_4^{-2-} e até Cl^- seja gradual ao invés de em diferentes estágios ao longo de pequenas distâncias, como seria de se esperar se fossem considerados apenas os efeitos da solubilidade.

A sequência de evolução dos ânions e a tendência de aumento dos valores de sólidos totais dissolvidos ao longo do fluxo de água subterrânea são generalizações que, quando utilizadas em um contexto de raciocínio geoquímico mais rigoroso, podem fornecer informações significativas sobre o histórico do fluxo de água. Contudo, gostaríamos de enfatizar que, em alguns sistemas de fluxo, a água subterrânea não ultrapassará o estágio do HCO_3^- ou SO_4^{2-} . Não é incomum que em algumas áreas sedimentares ocorram inversões na sequência dos ânions principais. Neste aspecto, ressalta-se o aumento de HCO_3^- e o decréscimo de SO_4^{2-} que podem ocorrer em virtude da redução bioquímica do sulfato. Estes processos são descritos na Seção 7.5.

Grandes variações nos conteúdos dos cátions maiores ocorrem comumente nos sistemas de fluxo de água subterrânea. Uma vez que as reações de troca catiônica normalmente causam alterações ou inversões nas sequências dos cátions, a generalização das sequências evolutivas, seguindo o mesmo raciocínio usado por Chebotarev, para os ânions, seria de pouca utilidade pois haveriam muitas exceções à regra. Para que os dados sobre cátions e ânions forneçam maiores informações acerca da natureza dos sistemas de fluxo de água subterrânea, as interpretações devem considerar os processos hidroquímicos específicos, uma vez que estes podem explicar as concentrações observadas. Exemplos dessa abordagem são apresentados nas Seções 7.3 a 7.5.

Sequência de Evolução Eletroquímica

O reconhecimento da sequência evolutiva dos ânions como uma feição característica resultou da compilação e interpretação de dados químicos dos sistemas regionais de fluxo. Trata-se de uma generalização inicialmente embasada na observação e, posteriormente, sustentada pela teoria geoquímica. Consideremos agora outra sequência de evolução, denominada sequência de evolução eletroquímica. Ela baseia-se na teoria geoquímica, mas até o momento não foi rigorosamente avaliada em campo.

A sequência de evolução eletroquímica, identificada inicialmente por Germanov et al. (1958), refere-se à tendência de diminuição dos valores de potencial redox da água ao longo do fluxo subterrâneo. As águas meteóricas e de degelo que infiltram no solo, por estarem em contato com oxigênio atmosférico, possuem inicialmente alto potencial redox, cujos valores de pE são próximos a 13, (ou 750 mV, expresso como Eh), para pH igual a 7. A oxidação da matéria orgânica, presente nas camadas do solo, é responsável pelo consumo de grande parte do oxigênio dissolvido. Este processo, representado pela Eq. (7.3), causa um decréscimo nos valores de potencial redox. A questão que se coloca é: até que ponto os valores deste parâmetro diminuem durante o percurso da água da zona não-saturada até o nível d'água? É razoável esperar que o consumo de oxigênio no solo dependa de vários fatores, como a estrutura do solo, porosidade e permeabilidade, natureza e distribuição da matéria orgânica em profundidade, frequência dos eventos de infiltração, profundidade do nível d'água e temperatura. Embora o oxigênio dissolvido seja um parâmetro muito importante na hidroquímica da água subterrânea, pouquíssimos estudos sobre a ocorrência deste parâmetro no aquífero foram relatados na literatura. A partir dos dados disponíveis, as seguintes premissas pode ser propostas:

- 1. Em áreas de recarga, compostas por solos arenosos ou com cascalhos ou naquelas representadas por calcários cavernosos, a água subterrânea contém geralmente concentrações detectáveis de oxigênio dissolvido (i.e., >0,1 mg/L).
- 2. Em áreas de recarga compostas por solos siltosos ou argilosos normalmente a água subterrânea não contém oxigênio dissolvido detectável.
- 3. Em áreas com pouco ou nenhum manto de alteração recobrindo uma rocha fraturada permeável, concentrações detectáveis de oxigênio dissolvido comumente persistem por longas distâncias no sistema de fluxo. Em alguns casos, todo o sistema de fluxo de água subterrânea é oxigenado.

A presença de concentrações apreciáveis de oxigênio dissolvido em aquíferos rasos compostos por depósitos arenosos está provavelmente relacionada aos baixos conteúdos de matéria orgânica no solo e às rápidas taxas de infiltração de água meteórica.

Mesmo após o consumo de oxigênio dissolvido a níveis abaixo dos limites de detecção, o potencial redox pode ainda continuar muito alto, conforme descrito na Seção 3.9. O consumo de oxigênio molecular por reações mediadas por bactérias que oxidam a matéria orgânica pode continuar até que as concentrações desse parâmetro estejam abaixo dos limites normais de detecção. Eventualmente é atingido um ponto onde as bactérias aeróbicas envolvidas nessas reações não podem mais se proliferar. Na zona aeróbia há outras reações que consomem oxigênio, como aquelas apresentadas na Tabela 3.10, referentes à oxidação do ferro ferroso, amônia, manganês e sulfeto. Apesar dos processos de oxidação consumirem apenas uma pequena porção do oxigênio total em relação à degradação da matéria orgânica, eles podem exercer um importante papel na evolução da química da água subterrânea.

Consideremos agora o que pode acontecer com a água à medida que esta alcança maiores profundidades no aquífero. De acordo com Stumm e Morgan (1970), em sistemas fechados que contêm material orgânico e outros nutrientes necessários ao crescimento das bactérias, a oxidação da matéria orgânica é acompanhada pelo consumo de O₂ e em seguida, pela redução de NO₃. A redução de MnO₂, se existente, deve ocorrer sob as mesmas condições de p*E* ou *Eh* da redução do NO₃, sucedida pela redução dos minerais de ferro, tais como os diversos compostos representados por Fe(OH)₃. Quando valores suficientemente negativos de potencial redox são alcançados, as reduções de SO₄²⁻ a H₂S e HS⁻, e da matéria orgânica para CO₂ e CH₄ dissolvidos podem ocorrer quase simultaneamente. Esta sequência eletroquímica das reações redox são apresentadas na Tabela 3.11, com os processos iniciais de consumo de oxigênio apresentado na Tabela 3.10. Stumm e Morgan (1970) apresentam a sequência de evolução eletroquímica como um fenômeno embasado na teoria da termodinâmica. Eles destacam que esta sequência é consistente com as observações a respeito da natureza química dos lagos ricos em nutrientes e dos biodigestores nas estações de tratamento de esgoto. Com a possível exceção da redução do MnO₂ e do Fe(OH)₃, as reações descritas na sequência de evolução eletroquímica são catalisadas biologicamente. Esta sucessão de reações redox é acompanhada por uma sucessão ecológica de micro-organismos, com várias espécies bacterianas adaptadas aos diferentes estágios da sequência redox.

Do ponto de vista hidrogeológico, a importante questão que se coloca é se a sequência de evolução eletroquímica existe ou não em aquíferos e, em caso afirmativo, onde e por quê? A sequência, ou pelo menos partes dela, ocorre na água subterrânea. Sabe-se, por exemplo, que em muitas áreas de recarga dos aquíferos o oxigênio dissolvido não está presente, o que é indicado pela ausência de concentrações detectáveis deste parâmetro em poços rasos. Possivelmente, houve um consumo de oxigênio mediante a existência dos processos acima descritos. Em alguns aquíferos, as maiores concentrações de NO₃⁻ surgem nas porções mais rasas, diminuindo nas águas

mais profundas. Edmunds (1973) e Gillham e Cherry (1978) atribuíram este tipo de tendência do nitrato ao processo de desnitrificação, que requer a presença de bactérias desnitrificantes e um potencial redox moderado. Sabe-se que em algumas regiões a água subterrânea apresenta o potencial redox muito baixo, indicado pelas concentrações diminutas de SO_4^{-2} e pelo odor de H_2S . Tais características são atribuídas à redução de sulfato, mediada pela ação de bactérias. O metano (CH_4) é um constituinte frequente em águas subterrâneas profundas de bacias sedimentares, sendo observado em várias localidades, mesmo nas porções mais rasas. Sua origem se deve à fermentação da matéria orgânica no sistema de água subterrânea. Sabe-se que em alguns sistemas de fluxo, as leituras de potencial redox pelo eletrodo de platina decrescem ao longo do fluxo regional de água subterrânea. Para ilustrar este tipo de tendência, os dados de potencial redox de dois sistemas de fluxo regionais de água subterrânea são apresentados na Figura 7.2.



Figura 7.2 Tendências dos valores de potencial redox medidos pelo eletrodo de platina-calomel ao longo dos fluxos regionais de água subterrânea de dois sistemas aquíferos. (a) Camada cretácica, Maryland; (b) Calcário Lincolnshire, Grã-Bretanha (adaptado de R.E. Jackson, comunicação escrita, 1977 baseado nos dados de Back e Barnes, 1969; Edmunds, 1973).

Na sequência evolutiva de Chebotarev, as mudanças graduais na composição dos ânions e sólidos totais dissolvidos foram atribuídas a dois fatores limitantes: disponibilidade dos minerais e taxa de difusão molecular. Na sequência de evolução eletroquímica, outras causas devem controlar a quantidade e a taxa de decréscimo nos valores de potencial redox ao longo do fluxo de água subterrânea. Considerando que em muitas porções do aquífero o SO₄²⁻ está presente em concentrações significativas, ao contrário de H_2S (ou HS⁻) e CH₄, parece ser comum que a água subterrânea não evolua para condições de baixo potencial redox, mesmo durante longos tempos residência. As reações capazes de promover uma diminuição progressiva nos valores de potencial redox talvez não prossigam em muitas áreas devido à inviabilidade das bactérias se desenvolverem nestes locais. A presença de ambientes no aquífero desfavoráveis à atividade bacteriana deve-se, provavelmente, à falta de alguns nutrientes essenciais para o seu crescimento. É possível que, mesmo em regimes hidrogeológicos com abundância de carbono orgânico, este parâmetro pode não estar disponível na forma que possa ser utilizado pelas bactérias. À medida que os estudos hidroquímicos se ampliem, incluindo temas como compostos orgânicos e bioquímica, um melhor entendimento a respeito do ambiente redox em subsuperfície será desenvolvido.

7.2 Métodos Gráficos e Fácies Hidroquímicas

Uma tarefa importante em estudos hidrogeológicos envolve a compilação e apresentação dos dados químicos de forma adequada para controle visual. Para tal finalidade são comumente utilizados vários métodos gráficos. O mais simples deles é o gráfico de barras. Dois exemplos são apresentados na Figura 7.3.



Figura 7.3 Representação das análises químicas de água subterrânea a partir dos gráficos de barras: (a) miliequivalentes por litro; (b) porcentagem de equivalentes totais por litro (modificado de Davis e De Wiest, 1966).

Para uma única amostra, os gráficos de barra indicam a composição dos íons maiores, expressa em equivalentes por metro cúbico (ou miliequivalentes por litro) e em percentagem de equivalentes totais. A mesma análise é ilustrada em um diagrama de pizza (Figura 7.4).



Figura 7.4 Representação da análise química de água subterrânea a partir do diagrama de pizza. O eixo radial é proporcional aos miliequivalentes totais. A mesma análise é representada na Figura 7.3 (modificado de Davis e De Wiest, 1966).

Na Figura 7.5(a), a análise química é representada de forma que facilite uma rápida comparação em função das distintas formas do gráfico. Ele é conhecido como diagrama de Stiff, em homenagem ao hidrogeólogo que o utilizou pela primeira vez. A Figura 7.5(b) mostra uma análise de água cuja composição química é muito distinta. Os diagramas de barras, de pizza, radiais e de Stiff são fáceis de construir e fornecem uma rápida comparação visual das análises químicas unitárias. No entanto, não são adequados para a representação gráfica de um grande número de análises.



Figura 7.5 Representação de duas análises químicas pelo diagrama de Stiff. (a) A mesma análise das três figuras anteriores; (b) segunda análise, ilustrando o contraste no formato do gráfico (Modificado de Davis e De Wiest, 1966).

Para este propósito, outros dois diagramas são utilizados. O primeiro deles, desenvolvido por Piper (1944) a partir de um diagrama similar proposto por Hill (1940), é representado na Figura 7.6. O segundo, introduzido na literatura por Schoeller (1955, 1962), é ilustrado na Figura 7.7. Ambos diagramas permitem representar as composições de cátions e ânions de várias amostras em um único gráfico, onde os principais grupos hidroquímicos ou tendências podem ser identificados visualmente. O diagrama semi-logarítmico de Schoeller mostra as concentrações totais de cátions e ânions. Por sua vez, o diagrama trilinear de Piper expressa as concentrações dos mesmos em porcentagens. Já que cada análise é representada por um único ponto, águas com concentrações totais muito diferentes podem ter representações idênticas neste diagrama. Ademais, o diagrama trilinear é capaz de apresentar um maior número de análises sem que se torne confuso, além de ser indicado para ilustrar os efeitos de mistura de duas águas de diferentes origens. A mistura de duas águas cujas composições são distintas é plotada a partir de uma linha reta que une os dois pontos. O diagrama semi-logarítmico tem sido usado para determinar os índices de saturação das amostras de água subterrânea em relação aos minerais como a calcita e a gipsita (Schoeller, 1962; Brown et al., 1972). Esta abordagem, no entanto, nem sempre é aconselhável, em função dos erros gerados por serem desconsiderados os efeitos dos complexos iônicos e dos coeficientes de atividade.

Algumas limitações dos gráficos trilineares, como aqueles criados por Hill e Piper, são sanadas a partir da utilização do diagrama apresentado na literatura soviética por S. A. Durov e descrito na literatura inglesa por Zaporozec (1972). Este diagrama, ilustrado na Figura 7.8, indica o percentual de cátions e ânions em triângulos separados, que neste contexto se assemelha ao diagrama de Piper.



Figura 7.6 Representação das análises químicas de água como porcentagens de equivalentes totais por litro no diagrama criado por Hill (1940) e Piper (1944).

A interseção do prolongamento das retas a partir de dois dos pontos da amostra, dos triângulos em direção ao retângulo central, fornece um ponto que representa a composição dos íons maiores, em porcentagem. A partir deste ponto, as linhas que se estendem para os dois retângulos adjacentes representam a análise em termos de dois parâmetros selecionados, tais como concentração total dos íons maiores, sólidos totais dissolvidos, força iônica, condutância específica, dureza, carbono inorgânico total dissolvido ou pH. Os sólidos totais dissolvidos e o pH são representados na Figura 7.8.

Os diagramas descritos anteriormente são úteis para visualizar as diferenças na composição química dos íons maiores nas águas subterrâneas. Além disso, há também uma necessidade de identificar, convenientemente, os grupos ou categorias a que as amostras de água se referem. Para este propósito, Back (1961, 1966), Morgan e Winner (1962) e Seaber (1962) criaram o conceito de *fácies hidroquímicas*. Este termo é uma paráfrase da definição usada pelos geólogos: *fácies* correspondem às porções identificáveis, de diferentes origens, que pertencem a qualquer corpo ou sistema geneticamente relacionado.



Figura 7.7 Representação das análises químicas de água no diagrama semi-logarítmico de Schoeller (mesmas análises da Figura 7.6).



Figura 7.8 Representação das análises químicas em miliequivalentes por litro no diagrama criado por Durov, conforme descrito por Zaporozec (1972).

Fácies hidroquímicas são zonas individualizáveis cujas concentrações de cátions e ânions podem ser adscritas a categorias de composição química definida. A definição de uma categoria normalmente se baseia em subdivisões do diagrama trilinear, conforme sugerido por Back (1961) e Back e Hanshaw (1965). As subdivisões estão representadas na Figura 7.9. Se o potássio estiver presente em porcentagens significativas, este elemento e o sódio são normalmente plotados como um único parâmetro. A definição de fácies, em separado, para os domínios de 0-10% e 90-100%, no gráfico cátion-ânion, em forma de diamante, é geralmente mais útil do que usar incrementos de 25%. A escolha dos intervalos de porcentagem deve ser feita de modo a otimizar a representação das características químicas da água. Em algumas situações, podem ser úteis mais subdivisões que as apresentadas na Figura 7.9.

Depois de se chegar a um esquema conveniente de classificação para a designação de fácies hidroquímicas, em geral é conveniente representar a sua distribuição regional a partir de mapas, seções ou diagramas de cerca.



Figura 7.9 Diagrama de classificação para as fácies catiônicas e aniônicas em termos de porcentagens de íons maiores. Os tipos hidroquímicos são designados de acordo com o domínio em que ocorrem nos setores do diagrama (Modificado de Morgan e Winner, 1962; e de Back, 1966).

A Figura 7.10 ilustra um exemplo de diagrama de cerca com a distribuição das fácies catiônicas na porção setentrional da Planície Costeira Atlântica, Estados Unidos. No mesmo diagrama é representada a direção geral de fluxo de água subterrânea.



Figura 7.10 Diagrama de cerca onde são representadas as fácies catiônicas e a direção geral de fluxo da água subterrânea em um segmento da porção norte da Planície Costeira Atlântica (Modificado de Back, 1961).

Em suma, pode-se afirmar que há muitas formas de representação gráfica das análises químicas, além de existirem muitos tipos de classificação, utilizadas para definir as fácies hidroquímicas. A escolha dos gráficos mais apropriados dependerá, em geral, da natureza específica do sistema investigado.

7.3 Água Subterrânea em Terrenos Carbonáticos

As considerações teóricas referentes às interações entre a água e os minerais carbonáticos são descritas no Capítulo 3. Garrels e Christ (1965) fornecem uma descrição detalhada do equilíbrio dos carbonatos. O objetivo aqui é descrever como a água subterrânea evolui quimicamente, em diversos cenários, conforme atravessa

rochas ou depósitos inconsolidados constituídos por quantidades significativas de minerais carbonáticos.

Dissolução em Sistema Aberto

As águas de chuva e de degelo que infiltram em terrenos contendo calcita e dolomita normalmente dissolvem estes minerais até atingir seus níveis de saturação. A dissolução dos carbonatos ocorrem acima do nível d'água, com CO_2 abundante, preenchendo os vazios parcialmente ocupados pela água, o processo de dissolução é referido como ocorrendo em *sistemas abertos*. Este tipo de sistema foi descrito previamente na Seção 3.5. Se a dissolução da calcita ou da dolomita prosseguir diretamente até o equilíbrio sob condições isotérmicas num sistema aberto, os caminhos da evolução química e a composição de equilíbrio da água podem ser estimados. Para fins de elaboração de um modelo de evolução química, assume-se que a água se movimenta no solo sob uma pressão parcial de CO_2 que é mantida constante em função da oxidação bioquímica da matéria orgânica e da respiração das raízes das plantas. A água presente no solo equilibra-se rapidamente com o $CO_{2(g)}$, dissolvendo a calcita que está em contato com os poros. Para fins computacionais, admite-se que a pressão parcial de CO_2 (P_{CO2}) é fixa, resultante do balanço entre a produção e a difusão deste gás no solo.

Os valores de equilíbrio de pH e HCO_3^- mediante as diversas condições de P_{CO2} , anteriores à dissolução mineral, podem ser calculados a partir das Eqs. (3.5), (3.18), (3.19), (3.31) e (3.32) e pelo método de aproximações sucessivas. Os resultados de P_{CO2} , entre 10^{-4} e 10^{-1} bar, são representados pela linha (1) na Figura 7.11(a), indicando as *condições iniciais*. À medida que acontece a dissolução da calcita ou dolomita, os valores de pH e as concentrações de HCO_3^- na água aumentam ao longo dos caminhos de evolução geoquímica, segundo valores específicos de P_{CO2} que se estendem acima, na Figura 7.11(a), a partir da linha (1). Os caminhos de evolução são calculados utilizando uma relação de balanço de massa para o carbono inorgânico total dissolvido, associada com as equações citadas acima. As etapas ao longo das rotas de evolução são traçadas hipoteticamente a partir da dissolução de pequenas quantidades arbitrárias de calcita ou dolomita na água.



Figura 7.11 Caminhos de evolução química para a dissolução da calcita em água a 15°C. (a) Dissolução em sistema aberto; (b) dissolução em sistema fechado. A linha (1) representa a condição inicial para a água rica em CO₂; a linha (2) indica a saturação da calcita; a linha (3) representa a saturação da dolomita, em condições semelhantes à saturação da calcita.

A composição da água evolui ao longo desses caminhos até a saturação. As condições de saturação para a calcita e dolomita, a 15°C, são representadas pelas linhas (2) e (3), respectivamente. Se a temperatura for maior, as linhas de saturação serão mais baixas (menor saturação); por sua vez, o decréscimo da temperatura implica em linhas mais altas (maior saturação) devido ao aumento da solubilidade. As posições dos caminhos de evolução química e das linhas de saturação serão relativamente diferentes caso a dissolução exista em soluções de maior força iônica.

A infiltração de água no solo pode se estender até um ponto ao longo da linha de saturação e, depois, prosseguir para condições de não equilíbrio químico, fora da linha. Por exemplo, a água submetida a elevados valores de $P_{\rm CO2}$ pode atingir o equilíbrio em relação à calcita ou dolomita existentes nos horizontes superiores do solo e, então, alcançar maiores profundidades na zona não-saturada onde ocorrem diferentes pressões parciais de CO₂ no gás do solo. Caso os valores de $P_{\rm CO2}$ sejam menores nas porções mais profundas da zona não-saturada, a água de infiltração perderá CO_{2(aq)} para o gás do solo, no processo denominado desgaseificação. Este processo é responsável pelo aumento no valor de pH da água do solo. Considerando que a desgaseificação é geralmente muito mais rápida do que a precipitação dos minerais carbonáticos, a água se tornaria supersaturada em relação à calcita ou dolomita, evoluindo acima das linhas de saturação ilustradas na Figura 7.11(a).

A pressão parcial de CO_2 na zona não-saturada, situada abaixo da zona de produção deste gás no solo, é controlada principalmente pelas taxas de difusão

descendente a partir das camadas ricas em matéria orgânica no solo, e da emissão do CO_2 para a atmosfera por meio de caminhos preferenciais como gretas de contração, fissuras por congelamento, buracos gerados pela ação das raízes das plantas e tocas de animais. Como resultado, baixos valores de P_{cO2} podem existir na zona não-saturada em algumas épocas do ano. Ainda nesses períodos, haverá supersaturação dos carbonatos caso a água infiltrada alcance maiores profundidades na zona não-saturada.

Foi citado anteriormente que, se existirem quantidades significativas de carbonatos na zona não-saturada, espera-se que estejam dissolvidos ou próximos à saturação. Considerando o princípio do balanço de massa, calcularemos a quantidade de carbonato necessária para que a saturação seja alcançada. A partir da Figura 3.7, constata-se que a uma pressão parcial relativamente alta de CO₂, de 10⁻¹ bar, 6,3 mmoles de Ca²⁺ estarão em solução após a dissolução da calcita em condições de equilíbrio em sistema aberto. Como cada mol de calcita dissolvido produz 1 mol de Ca²⁺ em solução, conclui-se que serão necessários 6,3 mmoles (0,63 g) de calcita dissolvida por litro de solução para que a condição de equilíbrio seja alcançada. Para expressar essa quantidade de calcita como uma porcentagem em peso de materiais geológicos, assume-se que os mesmos sejam granulares, com porosidade total igual a 33% e gravidade específica de 2,65. Portanto, a razão volumétrica entre vazios e sólidos será igual a 1:2 e a massa de sólidos por litro de vazios, 5.300 g. Se os vazios estiverem saturados em água e 0,63 g de calcita proveniente da massa de sólidos (0,01% em peso dos sólidos totais) se dissolver, a água estará saturada em relação a este mineral. Conteúdos de calcita desta magnitude estão bem abaixo dos limites de detecção dos métodos de análise mineralógica normalmente utilizados pelos geólogos. Este exemplo serve para ilustrar que os minerais, mesmo que presentes em quantidades pequenas ou mesmo insignificantes, podem exercer forte influência na composição química da água subterrânea que percola o meio poroso. Tal generalização também se aplica a outros minerais no aquífero.

Sistema Fechado

Em situações onde essencialmente não existem carbonatos no solo ou na zona não-saturada, a água infiltrada, rica em CO_2 , pode migrar para a zona saturada sem que haja muito consumo de CO_2 . Durante a infiltração de CO_2 , as espécies de carbono inorgânico dissolvido em solução são H_2CO_3 e $CO_{2(aq)}$ que, por sua vez, não serão convertidas em HCO_3^- . Nesta discussão, a pequena quantidade de HCO_3^- gerada pela conversão de CO_2 durante a lixiviação dos aluminossilicatos é desconsiderada. O efeito destes minerais nas concentrações de carbono inorgânico dissolvido na água subterrânea é abordado na Seção 7.4.

Caso a água de recarga atinja o nível d'água sem que decorra um consumo significativo de CO_2 e esta entre em contato com os carbonatos durante o trajeto na zona saturada, a dissolução destes minerais ocorrerá neste trecho sob condições de *sistema*

fechado. À medida que H_2CO_3 é transformado em HCO_3^- (Eq. 3.54), a concentração deste ânion e a pressão parcial de CO_2 diminuem. Nas rochas carbonáticas e na maioria de outras camadas calcárias não há reposição do suprimento de CO_2 abaixo do nível d'água. Exceções a esta generalização são discutidas na Seção 7.5. Tal como no sistema aberto, a água prosseguirá a partir de uma condição inicial, controlada pela pressão parcial de CO_2 e pelo pH até a saturação em relação aos minerais carbonáticos existentes no sistema. A Figura 7.11(b) mostra as condições iniciais e de saturação, além de alguns caminhos de evolução representativos para a dissolução em sistema fechado. Os caminhos de evolução química e as linhas de saturação foram calculados utilizando procedimentos semelhantes aos adotados para o sistema aberto, exceto a P_{CO2} , que é variável, e o carbono inorgânico dissolvido total, determinado a partir da soma do CO_2 inicial e do carbono oriundo da dissolução dos carbonatos.

A comparação entre as Figuras 7.11(a) e (b) indica que os valores de pH e das concentrações de HCO_3^- de equilíbrio resultantes da dissolução da calcita ou dolomita são diferentes nos sistemas aberto e fechado. Considerando que a solubilidade dos carbonatos é maior para uma determinada P_{co2} inicial, no sistema aberto haverá um decréscimo nos valores de pH de saturação e um aumento das concentrações de HCO_3^- e Ca^{2+} em água. Em condições iniciais de P_{co2} elevada, a diferença na composição química da água entre os dois sistemas é a mínima possível. A Figura 7.11(b) mostra que, para um intervalo específico de P_{co2} no solo, o pH de equilíbrio é superior a 8, no caso de sistemas fechados, e inferior a este valor para os sistemas abertos. Em terrenos carbonáticos, o pH natural da água subterrânea é quase invariável entre 7,0 e 8,0, sugerindo que os sistemas abertos são comuns nestas áreas.

Diante do exposto acima, a evolução química das águas subterrâneas foi considerada mediante as condicionantes apropriadas que controlam o conteúdo de CO₂ nos sistemas abertos e fechados, sob condições de contorno independentes do tempo. Na natureza, as mudanças nas pressões parciais de CO₂, temperaturas do solo e nos processos que controlam a difusão podem causar desvios significativos nas condições estabelecidas em nossos modelos hidroquímicos. Em alguns casos, a água que ingressa no aquífero, em sistemas abertos, pode seguir ao longo de sua trajetória na zona não-saturada e, em seguida, a partir de quando esta atinge o nível d'água evolui até a saturação, sob condições de sistema fechado. Outros processos que podem afetar a evolução química da água subterrânea são adsorção, troca catiônica, difusão gasosa e dispersão mecânica. Dissoluções em sistema fechado ou parcialmente fechado, acima do nível d'água, podem ocorrer em algumas circunstâncias. Apesar disso, os modelos de sistemas aberto e fechado representam uma ferramenta útil para a interpretação dos dados químicos de muitos contextos hidrogeológicos. No entanto, são necessários mais estudos a respeito da distribuição das pressões parciais de CO₂ na zona não-saturada de modo a fornecer uma base mais sólida para a utilização desses modelos na interpretação dos dados de campo.

Dissolução Incongruente

O conceito de dissolução incongruente é apresentado na Seção 3.5. A aplicação específica deste conceito no sistema água-calcita-dolomita é descrita a seguir. A discussão anterior baseou-se na premissa de que a calcita e a dolomita, quando presentes no sistema hidrogeológico, dissolvem-se de forma independente. Embora as linhas de saturação dos dois minerais sejam representadas na Figura 7.11, é importante ressaltar que estas linhas foram determinadas, considerando a dissolução destes minerais em sistemas separados. Se a calcita e a dolomita coexistem no mesmo sistema hidrogeológico, o que normalmente acontece, ambos podem se dissolver de forma simultânea ou em sequência, conduzindo a diversas relações de equilíbrio, além daquelas apresentadas nesses diagramas.

Em termos de constante de equilíbrio e atividade, as condições de saturação para calcita e dolomita podem ser expressas como:

$$K_c = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$
(7.5)

$$K_d = [Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}]^2$$
(7.6)

onde os índices *c* e *d* designam calcita e dolomita, respectivamente. Consideremos o cenário em que a dolomita se dissolve na água subterrânea a 10°C até a saturação. Por sua vez, se a água percolar por uma zona que contém calcita, não haverá dissolução deste mineral pois a solução estará saturada em relação à calcita. Esta conclusão baseia-se nos valores de K_c e K_d listados na Tabela 3.7. Em condição de equilíbrio com a dolomita, o produto da atividade iônica $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ é igual a $K_d^{1/2}$, que a 10°C equivale a K_c (Tabela 3.7). Utilizando-se os dados da Tabela 3.7, a comparação entre os valores de $K_d^{1/2}$ e K_c indica que $K_d^{1/2}$ >K_c para temperaturas menores que 10°C, e $K_d^{1/2}$ <K_c quando as temperaturas excedem este valor. Portanto, se a dissolução da dolomita até o equilíbrio existir sob baixas temperaturas, a água se tornará supersaturada em relação à calcita, causando a precipitação deste mineral. Assim, o sistema evolui para uma condição em que a taxa de dissolução da dolomita se iguala à taxa de precipitação da calcita. A coexistência dos dois processos (dissolução da dolomita e precipitação da calcita) está implícita na expressão *dissolução incongruente da dolomita*.

Quando a dissolução da dolomita até a condição de equilíbrio ocorra mediante temperaturas superiores a 10°C, a água poderá dissolver a calcita ao atravessar uma camada que contém este mineral, pois $K_d^{1/2}$ < K_c . A dissolução da calcita é responsável pelo aumento das concentrações de Ca²⁺ e CO₃²⁻ na água, tornando-a supersaturada em relação à dolomita. Como a precipitação deste mineral é muito lenta, a supersaturação pode persistir por longos períodos, com pouca ou nenhuma precipitação de dolomita. No entanto, se quantidades significativas de dolomita se formarem, a dissolução de

calcita será incongruente. Durante longos intervalos de tempo a incongruência das reações destes dois minerais pode exercer uma influência significativa nas evoluções química da água e mineralógica da rocha matriz.

Contudo, se a água subterrânea solubiliza primeiro a calcita até o equilíbrio, e depois entra em contato com a dolomita, esta última se dissolverá independentemente da temperatura, pois a água deve adquirir uma atividade significativa de Mg^{2+} antes de alcançar o equilíbrio [Eq. (7.6)]. Entretanto, mesmo nos estágios iniciais da dissolução da dolomita a água torna-se supersaturada em relação à calcita devido ao aporte de $[Ca^{2+}]$ e $[CO_3^{2-}]$ provenientes das precipitações destes dois carbonatos. Nestas circunstâncias, a dissolução de dolomita seria incongruente. Enquanto houver precipitação de calcita, a água tende a se tornar insaturada em relação à dolomita. Se isto acontece em uma zona onde há dolomita, este mineral continuará se dissociando à medida que a calcita precipita. O resultado disso é o decréscimo na razão molal Ca^{2+}/Mg^{2+} .

Na discussão acima, apresentou-se o conceito de dissolução incongruente da calcita e da dolomita, assumindo que a água subterrânea interage sequencialmente com estes minerais, ou seja, primeiro a água reagirá com um mineral, e depois com o outro. Em vários sistemas hidrogeológicos, como aqueles compostos por tilito ou calcário parcialmente dolomítico, calcita e dolomita coexistem na mesma camada, sendo esperada a dissolução simultânea dos dois minerais em presença de água insaturada nesses carbonatos. Desta forma, as relações de incongruência seriam controladas pelas diferenças nas taxas de dissolução efetivas, assim como pela temperatura e pressão parcial de CO₂. Diferenças nas taxas de dissolução determinam a razão molal Ca²⁺/Mg²⁺. Por exemplo, se a água que infiltra no solo torna-se rica em CO₂ e a seguir, atravessa um horizonte do solo que contém calcita e dolomita, os dois minerais se dissolverão. Caso a calcita dissolva mais rapidamente que a dolomita, a saturação do primeiro mineral será alcançada muito antes que a do segundo. Uma vez que a saturação da calcita é atingida, a dissolução da dolomita prosseguirá, embora de forma incongruente, até atingir a saturação. A razão molar Ca²⁺/Mg²⁺ evoluirá de um valor inicial elevado para outro, muito menor, conforme a disponibilidade de Mg²⁺ associada à dissolução de dolomita, e ao consumo de Ca²⁺, a partir da precipitação de calcita. Sob estas circunstâncias, a supersaturação de calcita poderá perdurar por distâncias consideráveis ao longo do fluxo de água subterrânea.

Por outro lado, se a dissolução de dolomita for muito mais rápida que a de calcita, a razão molar Ca²⁺/Mg²⁺ será muito menor do que a descrita anteriormente. Isso pode surgir se a dolomita for muito mais abundante nos materiais geológicos, assim a superfície de contato será muito maior do que a da calcita. Caso a saturação da dolomita seja alcançada rapidamente, haverá pouca dissolução de calcita. Nestas condições, o raciocínio que se aplica é similar ao da dissolução sequencial de dolomita-calcita, descrita anteriormente. A temperatura da água também pode afetar a tendência de progressão das reações incongruentes dos minerais carbonáticos em solução. Por fim, ressalta-se que em sistemas aquíferos que contêm calcita e dolomita, as razões molares Ca²⁺/Mg²⁺ podem variar amplamente, tanto abaixo quanto acima do valor unitário, dependendo de fatores como a influência da distribuição sequencial, dissolução simultânea, dissolução incongruente, pressões parciais de CO₂, temperatura, entre outros. A interpretação da composição química da água em sistemas carbonáticos mediante o uso de modelos de dissolução em sistemas simples, abertos ou fechados, pode, por vezes, ser enganosa. As reações de troca catiônica também podem alterar a razão Ca²⁺/Mg²⁺ na água subterrânea, mas como apresentado nas discussões anteriores, não necessariamente precisam ser consideradas para explicar tais variações.

Outros Fatores

Conforme indicado na Tabela 3.7, as solubilidades da calcita e da dolomita são altamente dependentes da temperatura. As relações entre solubilidade e temperatura para estes minerais são incomuns, pois as maiores solubilidades acontecem sob baixas temperaturas, onde o CO_2 é mais solúvel e os valores de K_c e K_d, maiores. Quase todos os demais minerais apresentam relação inversa, sendo mais solúveis sob altas temperaturas. Na Seção anterior observou-se o efeito da temperatura nas relações de incongruência. Agora, nosso objetivo é apresentar uma visão mais abrangente dos efeitos da temperatura na evolução química da água subterrânea em terrenos carbonáticos.

Em regiões climáticas onde há o acúmulo de neve durante o inverno, a maior recarga do aquífero ocorre geralmente durante a primavera, com a infiltração da água de degelo pelo solo frio ou mesmo parcialmente congelado, movendo-se para baixo até o nível d'água. Em extensas áreas do Canadá e Norte dos Estados Unidos, os minerais carbonáticos aparecem em abundância em superfície ou subsuperfície. Durante os eventos de recarga, na primavera, a dissolução pode existir sob temperaturas muito baixas, em sistemas abertos ou semiabertos. Em profundidades logo abaixo da superfície, frequentemente as temperaturas são alguns graus mais elevadas. A água saturada em calcita e dolomita que infiltra das camadas superiores do solo, mais frias, em direção às mais profundas, mais quentes, torna-se supersaturada em relação aos dois minerais devido ao aumento da temperatura.

Por exemplo, consideremos uma situação em que a água está inicialmente saturada em relação à calcita, a 0°C. Este cenário pode representar a água que infiltra no solo durante o derretimento de neve, na primavera. Se a água move-se abaixo da zona de congelamento até profundidades onde o material geológico possui temperatura similar à média anual da temperatura do ar, esta se tornará supersaturada em relação à calcita. À proporção que a água alcança porções mais profundas do aquífero, a temperatura continuará aumentando como resultado do gradiente geotérmico regional. Progressivamente, a supersaturação em relação à calcita será ainda maior, a não ser que os efeitos da temperatura sejam balanceados pelas perdas de Ca²⁺e CO₃²⁻, decorrentes da

precipitação da calcita. Considerando a temperatura de 25°C e pressão parcial de CO_2 de 10^{-2} bar, a solubilidade desse mineral será metade daquela a 0°C. Este exemplo ilustra que as concentrações de sólidos totais dissolvidos no aquífero não necessariamente aumentam ao longo do fluxo. Se a química da água subterrânea é controlada quase que totalmente pelas interações com os minerais carbonáticos, é possível que as diferenças de temperatura provoquem uma diminuição nos valores de sólidos totais dissolvidos. Contudo, na natureza tais decréscimos causados pela precipitação de materiais carbonáticos podem ser mascarados pelo aumento nas concentrações de sólidos totais dissolvidos totais dissolvidos que aparece em função da dissolução de outros minerais.

Supondo a existência de dissolução e precipitação de carbonato no modelo regional de fluxo, a água mover-se-á das áreas de recarga, onde as temperaturas são baixas, para as zonas mais profundas cujas temperaturas são mais elevadas e, então, retornando às camadas mais rasas e frias, nas áreas de descarga. Nestas circunstâncias, a água torna-se saturada em relação à calcita e dolomita na área de recarga e conforme esta alcança maiores profundidades no aquífero, haverá precipitação desses carbonatos. Nas áreas de descarga, onde a temperatura é mais baixa, a dissolução ocorre novamente na presença de minerais carbonáticos desde que outras interações mineral-água não alterem consideravelmente os níveis de saturação.

Nos processos de evolução hidroquímica citados, os efeitos de outros sais na água foram desprezados. Se a água contém concentrações significativas de Na⁺, K⁺, Cl⁻ e SO₄²⁻, o equilíbrio mineral-carbonato será influenciado pelos efeitos da força iônica e formação de complexos. Isto pode ser inferido a partir das discussões apontadas nas Seções 3.3 e 3.5. A maior salinidade se reflete em altos valores de força iônica que, por sua vez, causa a diminuição dos coeficientes de atividade de todos os íons maiores em solução (Figura 3.3). Neste caso, as solubilidades da calcita e da dolomita aumentam. Na elaboração de modelos hidroquímicos, os efeitos da força iônica em águas doces a salobras podem ser considerados quantitativamente. A modelagem de soluções salinas ou salmouras, no entanto, envolve grandes incertezas associadas às relações dos coeficientes de atividade.

A água subterrânea que é influenciada quimicamente pela dissolução da calcita ou dolomita, sofre comumente também a influência de outros minerais que exercem algum controle nas concentrações de Ca^{2+} e Mg^2 . Por exemplo, a dissolução de gipsita $(CaSO_4 . 2H_2O)$ pode ocasionar grandes aumentos nas concentrações de Ca^{2+} . A partir do efeito do íon comum, abordado na Seção 3.5, este processo pode levar à supersaturação da água em relação à calcita ou dolomita, ou limitar significativamente a quantidade destes minerais em solução ao longo do fluxo de água subterrânea. No caso da presença de argilominerais, processos de troca catiônica podem causar grandes mudanças nas proporções de cátions e, desta forma, alterar os níveis de saturação da água em relação aos minerais carbonáticos. As influências do efeito do íon comum e da troca de catiônica na evolução química da água subterrânea são descritas com maior detalhe na Seção 7.5.

O uso de dados termodinâmicos, obtidos segundo experimentos realizados em formas relativamente puras dos minerais carbonáticos, é uma prática comum na elaboração de modelos geoquímicos que visam descrever o equilíbrio entre a água subterrânea e os carbonatos. Em sistemas naturais, no entanto, a calcita e a dolomita podem diferir significativamente da composição ideal. Por exemplo, a calcita pode conter vários pontos percentuais de Mg em solução sólida com Ca. Impurezas como Sr e Fe normalmente ocorrem em minerais carbonáticos. Embora tais impurezas possam constituir uma fonte importante desses elementos na água subterrânea, seus efeitos nas constantes de equilíbrio da calcita e da dolomita são, em geral, pequenos. Em algumas situações, no entanto, as reações de oxidação e hidrólise, com tais impurezas, podem promover uma produção significativa de H⁺, diminuindo o pH. É importante salientar que em nossa análise sobre o sistema carbonato, os processos de dissolução e precipitação de minerais carbonáticos foram isolados de muitos outros processos que comumente ocorrem na natureza de forma concorrente dentro do sistema hidroquímico. Na interpretação dos dados químicos de sistemas hidrogeológicos reais, normalmente é necessário considerar um sistema mais complexo de interação de processos hidroquímicos.

Interpretação de Análises Químicas

A calcita e a dolomita existem praticamente em todas as regiões do mundo onde as rochas sedimentares são abundantes. Descrever a evolução química da água subterrânea em todas essas localidades ou em um número representativo de regiões seria uma tarefa intransponível, mesmo se muitos capítulos pudessem ser dedicados ao assunto. Ao invés disso, nosso enfoque será sintetizar as características hidroquímicas da água subterrânea em um pequeno número de sistemas de rochas carbonáticas e a seguir, detalhar algumas interpretações geoquímicas propostas para estes sistemas. Para tanto, foram selecionados os aquíferos cársticos do centro da Pensilvânia, centro da Flórida e centro-sul de Manitoba. Os três aquíferos situam-se em regiões cujas condições climáticas e hidrológicas são muito distintas. A localização, geologia e as condições hidrogeológicas dos três aquíferos estão resumidas na Tabela 7.2. As informações sobre o aquífero na Pensilvânia foram obtidas a partir dos dados de Jacobson e Langmuir (1970) e Langmuir (1971). O sistema aquífero na Flórida foi descrito por Back e Hanshaw (1970) e Hanshaw et al. (1971). A hidrogeologia de uma parte do aquífero em Manitoba, usada neste estudo comparativo, foi descrita por Goff (1971). Adicionalmente, Render (1970) apresentou um estudo regional a respeito deste sistema aquífero.

Nos estudos hidroquímicos, o pH foi medido cuidadosamente em campo. Os balanços iônicos das análises químicas são inferiores a 5% (limite de erro aceitável para o balanço de cargas, apresentado na Seção 3.3).

No estudo realizado na Pensilvânia, efetuaram-se análises químicas em 29 nascentes e 29 poços. Dos 29 poços amostrados, 20 atravessam o dolomito e 9, o calcário. Em relação às nascentes, 22 afloram em calcários e 7, em dolomitos. Por sua vez, no estudo conduzido no aquífero na Flórida foram analisadas amostras de 53 poços. Nesta discussão, utilizaram-se dados de apenas 39 poços enquanto os demais foram desconsiderados com o intuito de evitar efeitos de mistura com áreas de água salgada, próximas ao oceano. Por fim, no estudo conduzido no aquífero em Manitoba, analisaram-se amostras de 74 poços.

As médias e os desvios padrão da temperatura, concentrações dos íons maiores, pH, P_{CO2} e dos índices de saturação para calcita, dolomita e gipsita nas amostras de água subterrânea coletadas nas três áreas de estudo são apresentados na Tabela 7.3, que indica as semelhanças e diferenças importantes entre as três localidades. Em cada área, HCO_3^- e SO_4^{-2-} são, na ordem, os ânions mais abundantes. As concentrações de Cl⁻ são, em geral, muito baixas. A concentração média de HCO_3^- no aquífero em Manitoba é mais do que o dobro das médias registradas nas amostras de água do aquífero na Flórida e das nascentes que surgem no aquífero na Pensilvânia. A média dos valores de HCO_3^- para as amostras de água dos poços no aquífero na Pensilvânia está entre estes dois extremos. As médias dos valores de pH medidos nas amostras de água dos aquíferos na Flórida e em Manitoba são semelhantes, sendo ligeiramente menor no aquífero na Pensilvânia. Praticamente todas as amostras possuem pH entre 7 e 8. No aquífero Manitoba, a razão molal média Ca^{2+}/Mg^{2+} é inferior a uma unidade, enquanto nas outras áreas este valor excede a unidade.

Tabela 7.2 - Características hidrogeológicas dos sistemas aquíferos cársticos. As composiçõesquímicas da água subterrânea de cada sistema são apresentadas na Tabela 7.3.

	Áreas de estudo						
	Pensilvânia*	Flórida	Manitoba				
Geografia	Seção do Vale dos Apalaches e da Província de Ridge, Província Central	Calcário, região central da Flórida	Planície glacial na região dos lagos, centro-sul de Manitoba				
Clima e precipitação anual	Úmido continental, 990 mm	Tropical e subtropical, 1.400 mm	Semi-úmido, continental, 500 mm				
Tipo de aquífero e idade	Camadas de dolomito e calcário intercaladas às de folhelho e arenito	Calcário terciário, coberto por 0-50 m de argila, areia e cascalho	Dolomito siluriano coberto por 0-30 m de tilito				
Profundidade do nível da água	10-100 m	0-30 m	0-10 m				
Espessura do aquífero	Muito variável	100-700 m	5-50 m				
Áreas de recarga	Dolinas, leitos de rios, solos pouco espessos, afloramentos, infiltração da água em depósitos glaciais	Áreas de afloramento e áreas de areia e cascalho	Áreas de tilitos pouco espessos e afloramentos locais				
Profundidade dos poços	30-150 m	50-400 m	10-50 m				
Idade da água subterrânea	Nascentes locais: dias Nascentes regionais: meses Poços: semanas a meses	Áreas de recarga: meses a anos Outros locais: muitos milhares de anos	Meses a muitos anos				

*As amostras desta área de estudo foram coletadas em nascentes locais, regionais e poços. As nascentes locais se originam em rochas carbonáticas, na base das encostas das montanhas; as nascentes regionais afloram no fundo dos vales.

Fontes: Back e Hanshaw (1970); Goff (1971) e Langmuir (1971).

Parâmetro	Aquífero na Pensilvânia (calcário e dolomita)				Aquífero na Flórida		Aquífero em Manitoba	
	Nascentes		Poços		(caicario)		(αοιοπιτο)	
	\overline{X}^*	σ^{**}	\overline{X}^*	σ^{**}	\overline{X}^*	σ^{**}	\overline{X}^*	σ^{**}
T (°C)	10,9	1,3	18,0	1,2	24,4	1,2	5,1	0,9
рН	7,37	1,5	7,47	0,3	7,69	0,25	7,61	0,25
K+	1,6	0,6	1,5	1,4	1,0	0,8	9	7
Na⁺	3,8	1,8	3,1	3	7,9	5,3	37	36
Ca ²⁺	48	11	55	22	56	25	60	15
Mg ²⁺	14	11	28	14	12	13	60	21
HCO ₃ -	183	43	265	83	160	40	417	101
Cl [.]	8,2	3,5	10	9	12	9	27	26
SO4 ²⁻	22	5	20	15	53	94	96	127
P _{CO2} (atm)	10 ^{-2,2±0,15}		10 ^{-2,15±0,43}		10 ^{-2,51±0,35}		10 ^{-2,11±0,33}	
IS _{cal} ***	-0,39	0,25	-0,16	0,12	+0,12	0,18	+0,04	0,17
IS _{dol} ***	-1,2	0,74	-0,36	0,23	-0,23	0,49	+0,27	0,35
IS _{gip} ***	-2,0	0,14	-2,2	0,46	-2,3	0,8	-1,8	0,53

Tabela 7.3 - Resumo das análises químicas das amostras de água dos aquíferos cársticos situados no centro da Flórida, centro da Pensilvânia e centro-sul de Manitoba.

(*) \overline{X} , média

(**) σ , desvio padrão

(***), Índice de saturação expresso na forma logarítmica:

 $IS_{cal} = log ([Ca²⁺][CO₃²⁻]/K_{cal})$ IS_{dol} = log ([Ca²⁺][Mg²⁺][CO₃²⁻]²/K_{dol})IS_{gip} = log ([Ca²⁺][SO₄²⁻]/K_{gip})

Fonte: Back, comunicação escrita; Goff (1971) e Langmuir (1971).

Para interpretar esses dados hidroquímicos, começaremos pelos valores de $P_{\rm CO2}$ calculados para as três áreas, consideravelmente superiores à $P_{\rm CO2}$ da atmosfera terrestre (10^{-3,5} bar). Isso indica que as águas dos aquíferos supracitados enriqueceram-se em CO₂ ao infiltrarem no solo. O segundo ponto a ser destacado são as grandes diferenças de temperatura das águas subterrâneas nas três localidades. A água

do aquífero na Flórida é a mais quente, com temperaturas próximas a 25°C. No aquífero na Pensilvânia, a temperatura média da água é de aproximadamente 11°C e no aquífero em Manitoba, as temperaturas são próximas a 5°C.

O pH da água desses aquíferos é maior que 7 e inferior a 8. A Figura 3.5(a) indica, portanto, que o carbono inorgânico dissolvido ocorre praticamente como HCO₃⁻. As concentrações de bicarbonato são maiores no aquífero em Manitoba, indicando que houve maior dissolução de calcita ou dolomita na água subterrânea deste local do que nos outros dois aquíferos. A quantidade de minerais carbonáticos dissolvidos no aquífero na Pensilvânia é intermediária àquela registrada nos aquíferos em Manitoba e na Flórida. Tais diferenças podem ser atribuídas a três fatores principais, sendo a temperatura o primeiro deles. Como era de se esperar pelas considerações de solubilidade, a água mais fria possui as maiores concentrações dos produtos da dissolução dos minerais carbonáticos. No entanto, isto não pode ser responsável por todas as diferenças. O segundo fator é a pressão parcial de CO₂. A água do aquífero em Manitoba possui o maior valor de P_{co2} e a do aquífero na Flórida, o menor. As diferenças são grandes o suficiente para explicar as maiores variações nas concentrações de HCO₃. Trainer e Heath (1976) atribuíram os valores relativamente baixos de P_{CO2} no aquífero na Flórida à ocorrência de areias permeáveis em suas principais áreas de recarga. A área de maior recarga é apresentada na Figura 7.12(a). Esses autores sugerem que nessas áreas pouco conteúdo de CO₂ é produzido no solo devido aos baixos teores de matéria orgânica. Eles também propõem que a alta permeabilidade da areia contribui para a perda de CO_2 do solo para a atmosfera.

O terceiro fator é o grau de saturação em relação à calcita e dolomita. Neste sentido, adota-se o método de Langmuir (1971); uma amostra é considerada saturada se o índice de saturação, expresso em escala logarítmica, estiver na faixa de -0,1 a +0,1. Um total de 62% das amostras de água em Manitoba estavam saturadas em relação à calcita e dolomita, 12% supersaturadas e 8% significativamente insaturadas. Na Flórida, os dados indicaram que 66% das amostras de água estavam supersaturadas em relação à calcita, 24% saturadas e 10%, insaturadas. Em relação à dolomita, 59% das amostras estavam supersaturadas, 21% saturadas e 20%, insaturadas. Os resultados das amostras de água das nascentes e dos poços no aquífero na Pensilvânia são muito diferentes: 20% eram saturadas e 80% insaturadas em relação à calcita. Quanto à dolomita, 4% das amostras estavam saturadas e o restante, insaturadas. Se todas as amostras insaturadas do aquífero na Pensilvânia alcançassem a saturação pela dissolução da calcita ou dolomita, os valores médios de HCO₃⁻ e pH deste aquífero se aproximariam muito mais das médias destes dois parâmetros, obtidas nas amostras de águas do aquífero em Manitoba.



Figura 7.12 Aquífero cárstico no centro-sul da Flórida. (a) Superfície potenciométrica e área de maior recarga; (b) Áreas insaturadas em relação à calcita e dolomita (Modificado de Hanshaw et al., 1971).

Como apenas 10% das amostras de água do aquífero na Flórida são insaturadas em relação à calcita, a saturação destas águas não aumentaria consideravelmente os valores de HCO_3^- e pH.

Nestas condições, é razoável concluir que as condições de não-equilíbrio (p.e. insaturação ou supersaturação) não são raras nos aquíferos cársticos. Uma enigmáticas condições de não-equilíbrio mais das nos sistemas hidrogeoquímicos é a insaturação da água em relação à calcita e dolomita sob circunstâncias em que estes minerais são abundantes. Experimentos laboratoriais, baseados nas taxas de dissolução da calcita, indicam que o equilíbrio seria alcançado em questão de horas ou dias (Howard e Howard, 1967; Rauch e White, 1977). Nos aquíferos que ocorrem na Pensilvânia e na Flórida, as águas mais antigas, em contato com a calcita e dolomita, permanecem insaturadas. Testes com traçadores, executados por Jacobson e Langmuir (1970) em certas porções do aquífero na Pensilvânia, indicaram que o tempo de residência da água subterrânea é de 2 a 6 dias, considerando uma distância percorrida de aproximadamente 7.000 m. Os autores concluíram que os tempos de residência de várias nascentes existentes na área são, em geral, um pouco maiores que 2 a 6 dias e que as amostras de água dos poços são muito mais antigas. Langmuir (1971) notou que os valores de pH e HCO₃⁻ das águas das nascentes tendem a aumentar com o tempo de residência subsuperficial. Uma porcentagem muito maior de amostras de água dos poços estava saturada, pois a água teve tempo suficiente para entrar em equilíbrio com a calcita e a dolomita no aquífero. Este estudo sugere que, em situações de campo, podem ser necessárias semanas ou até meses de tempo de residência para que a dissolução

atinja o equilíbrio em relação à calcita e dolomita. Uma vez que nenhuma nascente ou amostra de água dos poços estava supersaturada em relação à calcita ou dolomita, Langmuir concluiu que as solubilidades destes minerais, baseadas nos dados termodinâmicos, representam os limites que controlam as concentrações de Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻ e H⁺ na água subterrânea que atravessa esse sistema de rochas carbonáticas. O autor também concluiu que a evolução química da água segue estritamente o modelo de dissolução em sistema aberto. Em uma análise mais detalhada, ele notou que a dissolução incongruente da dolomita, em épocas onde o nível d'água é raso, e aquela decorrente da recarga, em períodos onde os níveis d'água são profundos, são processos que representam muitas das tendências dos dados, incluindo as razões molares Ca²⁺/Mg²⁺.

As poucas amostras insaturadas do aquífero em Manitoba representam o efeito de fluxos locais curtos ao longo de fraturas ou condutos em áreas de recarga. Embora estimativas detalhadas sobre a idade não possam ser deduzidas a partir dos dados existentes, espera-se que estas águas sejam muito jovens.

No aquífero na Flórida, onde a água subterrânea é muito mais antiga, as condições gerais de insaturação em relação à calcita e dolomita [Figura 7.12(b)] são muito mais complexas do que no aquífero na Pensilvânia. As velocidades médias da água subterrânea na Flórida, calculadas a partir da datação por ¹⁴C, são iguais a 8 m/ano (Back e Hanshaw, 1970). Nas regiões onde há insaturação, a água subterrânea atinge idades de centenas a milhares de anos em algumas localidades. Back e Hanshaw (1970) sugerem que em áreas uma quantidade significativa de água provavelmente atinja o aquífero a partir da percolação em material arenoso que não esteja em contato com o calcário. Os autores também apontam que a blindagem da superfície do calcário por espécies iônicas inorgânicas ou por substâncias orgânicas pode produzir um estado de pseudo-equilíbrio entre as superfícies cristalinas e a solução. Existe também a possibilidade de que algumas amostras dos poços se tornem insaturadas, pois a água coletada representa uma mistura de outras águas com diferentes composições, provenientes de diferentes camadas ou porções do aquífero. A maioria dos poços na Flórida apresenta entrada de água ao longo de grandes intervalos verticais. A ocorrência de águas insaturadas como produto da mistura de duas ou mais águas saturadas, foi comprovada por Runnels (1969) e Thraikill (1968), e posteriormente demonstrada em estudos envolvendo simulação computacional, por Wigley e Plummer (1976).

Em uma extensa área do aquífero na Flórida, a água subterrânea está consideravelmente supersaturada em relação à calcita e dolomita. Back e Hanshaw (1970) e Langmuir (1971) sugerem que isso pode ser causado pela dissolução de quantidades traço de gipsita e que a condição de supersaturação é mantida por um desequilíbrio nas taxas de dissolução deste mineral em relação às taxas de precipitação do carbonato de cálcio (calcita ou aragonita). Esta interpretação é consistente com os resultados de um modelo cinético de evolução da química da água neste aquífero,
descrito por Palciauskas e Domenico (1976). Estes autores desenvolveram um modelo matemático que mostra que a distância percorrida pela água subterrânea até atingir a saturação em relação às fases minerais é maior em função do aumento das taxas de mistura e da velocidade, diminuindo com o acréscimo das taxas de reação. A análise proposta pelos autores indica que as concentrações em estado de equilíbrio podem existir e manter um nível estável de supersaturação ou insaturação. Isto pode ocorrer quando a taxa de produção de uma ou mais espécies dissolvidas, provenientes é balanceada pela taxa de consumo destas espécies minerais pela precipitação de outro mineral.

Grande parte das águas do aquífero em Manitoba encontra-se supersaturada em relação à calcita e dolomita. Na Figura 7.13, a química da água, expressa em termos de pH, HCO_3^- , Ca^{2+} e Mg^{2+} , é comparada com os modelos em sistemas abertos simples de dissolução da dolomita e da calcita, separadamente e em sequência. Esta comparação indica que os dados geralmente encontram-se acima das linhas de equilíbrio (i.e., acima dos níveis que seriam alcançados se a água evoluísse diretamente para a condição de saturação sob dissolução em sistema aberto). Cherry (1972) atribuiu esta condição de não-equilíbrio à combinação de diversos fatores que incluem a mudança de temperatura, desgaseificação, troca catiônica e o efeito do íon comum causado pela dissolução da gipsita. A maior parte da recarga do aquífero ocorre em áreas onde este é recoberto por tilitos. O tilito é rico em dolomita, calcita, quartzo, feldspatos e argilominerais. Em profundidades rasas, apresentam pequenas quantidades de gipsita. Uma pequena parcela da supersaturação advém do aumento da temperatura que ocorre quando a água se move das camadas mais frias, nos primeiros dois metros do solo, em direção às porções mais profundas.

Em algumas áreas de recarga, é provável que durante parte do ano a pressão parcial de CO_2 na zona não-saturada seja frequentemente menor do que os valores deste parâmetro registrados nos horizontes de solo ricos em matéria orgânica, onde o gás carbônico é gerado. Se o CO_2 presente na água de recarga for liberado conforme a direção de fluxo da água subterrânea, o pH poderá aumentar. Isso poderia explicar o fato observado na Figura 7.13, em que a composição da água expressa como HCO_3^- , Ca^{2+} e Mg^{2+} em relação ao pH geralmente encontra-se acima das linhas de equilíbrio (Cherry, 1972).



Figura 7.13 Dados químicos do aquífero cárstico em Manitoba plotados em diagramas que indicam as condições de equilíbrio, a 5°C, para a dissolução de calcita e dolomita em sistema aberto e a dissolução sequencial destes dois minerais (calcita antes da dolomita, causando uma diminuição na solubilidade da dolomita, como resultado do efeito do íon comum) (Modificado de Cherry, 1972).

Um dos aspectos mais surpreendentes dos dados hidroquímicos dos três aquíferos descritos anteriormente refere-se à ocorrência bastante comum da condição de não-equilíbrio em relação às interações calcita-dolomita-água. Por causa disso, pode-se questionar o uso dos conceitos de equilíbrio como uma importante ferramenta em hidroquímica. No entanto, os conceitos de equilíbrio forneceram uma base útil para a interpretação dos dados de campo. O reconhecimento das discrepâncias do equilíbrio termodinâmico e do desenvolvimento de hipóteses para explicar tais dissonâncias constituem uma parte importante do processo de interpretação. Eventualmente, é possível interpretar os dados hidroquímicos mediante uma abordagem quantitativa das configurações de campo, incluindo equações que descrevem porções irreversíveis e cineticamente controladas do sistema, combinadas com os processos hidrodinâmicos de transporte.

Os dados hidroquímicos dos aquíferos podem ser usados para interpretar a evolução do parâmetro permeabilidade. Por exemplo, nas porções dos aquíferos que são insaturadas em relação à calcita ou dolomita, a água subterrânea dissolve a matriz porosa do aquífero. A porosidade e a permeabilidade, portanto, aumentam. Em termos de escala de tempo humano, essas mudanças são provavelmente imperceptíveis, mas na escala de tempo da linhagem evolutiva humana representam a base para o desenvolvimento de uma trama de condutos permeáveis e até mesmo de alterações importantes no terreno. O aspecto referente aos processos que ocorrem nas águas subterrâneas será analisado mais adiante, no Capítulo 11.

7.4 Águas Subterrâneas em Rochas Cristalinas

As rochas cristalinas, de origem ígnea ou metamórfica, possuem pelo menos uma característica em comum: contêm quantidades apreciáveis de quartzo e aluminossilicatos, tais como feldspatos e micas. Estes minerais formaram-se originalmente sob condições de temperatura e pressão muito acima daquelas existentes na superfície da Terra. Na superfície terrestre, solos e nos aquíferos, até profundidades de centenas ou milhares de metros, esses minerais são termodinamicamente instáveis e tendem a se dissolver quando em contato com a água. Os processos de dissolução fazem com que a água adquira constituintes dissolvidos e a rocha sofra alterações mineralógicas.

Como na evolução química da água em rochas carbonáticas, a dissolução de feldspatos, micas e outros silicatos é fortemente influenciada pela natureza agressiva da água, ocasionada pela dissolução de CO_2 . Quando as águas ricas em CO_2 e com baixo teor de sólidos dissolvidos entram em contato com os silicatos carregados de cátions, de alumínio e de sílica, estes minerais são lixiviados, propiciando a formação de um resíduo de aluminossilicatos com valores elevada razão de Al/Si. Normalmente este resíduo é um argilomineral como a caulinita, ilita ou montmorilonita. Os cátions liberados na água normalmente são Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺. Outra consequência deste processo de dissolução incongruente é o aumento do pH e da concentração de HCO₃⁻. As equações que descrevem essas mudanças químicas na água e no substrato rochoso, bem como as interpretações dos dados hidroquímicos de rochas ígneas e metamórficas são descritas a seguir.

Considerações Teóricas

De todos os minerais em que a água subterrânea entra em contato, o quartzo é o mais abundante, tanto em distribuição espacial quanto em massa. Esta discussão inicia-se, portanto, considerando-se a dissolução e a solubilidade do quartzo. A solubilidade desse mineral (SiO₂) pode ser caracterizada (Stumm e Morgan, 1970) pelas seguintes reações de equilíbrio (valores de K a 25°C):

$$SiO_2$$
 (quartzo) + 2H₂O = Si(OH)₄ log K = -3,7 (7.7)

$$Si(OH)_4 = SiO(OH)_3^{-} + H^+$$
 log k = -9,46 (7.8)

 $SiO(OH)_{3}^{-} = SiO_{2}(OH)_{2}^{2-} + H^{+}$ log K = -12,56 (7.9)

$$4Si(OH)_{4} = Si_{4}O_{6}(OH)_{6}^{2} + 2H^{+} + 4H_{2}O \qquad \log K = -12,57$$
(7.10)

As espécies de silício dissolvidas também podem ser escritas na forma H_2SiO_4 , $H_3SiO_4^-$ e assim por diante, as quais retratam sua natureza ácida. A partir dessas equações pode-se demonstrar que no intervalo de variação de pH que inclui quase todas as águas subterrâneas (pH 6-9), a espécie de silício dissolvido predominante é o Si(OH)₄. Em valores elevados de pH predominam outras espécies em solução e a sílica é mais solúvel. Os resultados das análises das concentrações de Si na água são normalmente expressos como SiO₂. Sob essa forma, a solubilidade do quartzo é de apenas cerca de 6 mg/L, a 25°C (Morey et al., 1962). Contudo, há um indício considerável de que uma forma amorfa ou não cristalina de SiO₂, ao invés de quartzo, controle a solubilidade da sílica em água. A solubilidade da sílica amorfa é de aproximadamente 115 a 140 mg/L, a 25°C (Krauskopf, 1956; Morey et al., 1964). Salienta-se que a solubilidade aumenta consideravelmente com a temperatura. Durante longos períodos de tempo, a sílica amorfa pode evoluir para uma estrutura cristalina e, eventualmente, transformar-se em quartzo.

Com base na solubilidade da sílica amorfa e abundância de quartzo na maioria dos sistemas hidrogeológicos, espera-se que SiO₂ ocorra em altas concentrações em grande parte dos aquíferos. Contudo, isso não ocorre na natureza. Davis (1964) compilou milhares de análises de amostras de águas subterrâneas proveniente de várias áreas nos Estados Unidos e descobriu que as concentrações de SiO₂ dissolvida variam tipicamente de 10 a 30 mg/L, com um valor médio de 17 mg/L. Estudos realizados em outras localidades indicam que tais valores são razoavelmente representativos em escala global. A água subterrânea é, portanto, invariavelmente muito insaturada em relação à sílica amorfa. Em geral, o quartzo e a sílica amorfa não exercem influência importante sobre o teor de SiO₂ na água subterrânea. Neste sentido, são mais importantes os aluminossilicatos, tais como feldspatos e micas.

A partir de estudos sobre a natureza mineralógica e química de rochas ígneas e metamórficas intemperizadas e de princípios de termodinâmica, sabe-se que os feldspatos são alterados a minerais de argila e outros produtos de decomposição. A Tabela 7.4 mostra algumas reações comuns que descrevem esses processos de dissolução. Para simplificar, os feldspatos serão considerados apenas em termos de membros finais idealizados: feldspato potássico, feldspato sódico (albita) e feldspato cálcico (anortita). Na natureza, contudo, os feldspatos apresentam impurezas. Muitos tipos de feldspato contêm Na e Ca em várias proporções, como misturas de solução sólida dos dois membros finais, Na e Ca. Na Tabela 7.4 são também apresentadas as reações que descrevem a alteração dos argilominerais. As reações de dissolução incongruente na Tabela 7.4 estão descritas simplesmente pelas espécies dissolvidas apropriadas e ajustadas com o balanço estequiométrico. A principal hipótese inerente a essa aproximação é a conservação do Al. Isto é, como as solubilidades dos compostos de

alumínio em água são extremamente baixas, a concentração total das espécies deste elemento (incluindo polímeros e complexos metálicos) removida da fase sólida é assumida como sendo desprezível. Considera-se, portanto, que a dissolução dos feldspatos gera produtos que incluem todo o Al removido da estrutura destes minerais. Estudos de campo e de laboratório demonstram que, na maioria dos casos, esta premissa é razoavel.

Gibsita – Caulinita	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2Si(OH)_4 - Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5H_2O$
Na-Montmorilonita – Caulinita	$\frac{Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_{2} + 1/3H^{+} + 23/6H_{2}O - 7/6Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + 1/3Na^{+} + 4/3Si(OH)_{4}}{4/3Si(OH)_{4}}$
Ca-Montmorilonita – Caulinita	$\frac{Ca_{0.33}Al_{4.67}Si_{7.33}O_{20}(OH)_4}{8/3Si(OH)_4} + 2/3H^+ + 23/2H_2O - 7/3\frac{Al_2SiO_2O_5(OH)_4}{8/3Si(OH)_4} + 1/3Ca^{2+} + 8/3Si(OH)_4$
Ilita – Caulinita	$\frac{K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{2.30}Si_{3.5}O_{10}(OH)_{2}}{1/4Mg^{2+} + 63/60H_{2}O - 23/20Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + 3/5K^{+} + 1/4Mg^{2+} + 6/3Si(OH)_{4}}$
Biotita – Caulinita	$\underline{\text{KMg}_{3}\text{AlSi}_{3}\text{O}_{10}(\text{OH})_{2}} + 7\text{H}^{+} + \frac{1}{2}\text{H}_{2}\text{O} = \frac{1}{2}\underline{\text{Al}_{2}\text{Si}_{2}\text{O}_{5}(\text{OH})_{4}} + \text{K}^{+} + 3\text{Mg}^{2+} + 2\text{Si}(\text{OH})_{4}$
Albita – Caulinita	<u>NaAlSi₃O₈</u> + H ⁺ + 9/2H ₂ O - $1/2Al_2Si_2O_5(OH)_4$ + Na ⁺ + 2Si(OH) ₄
Albita – Na-Montmorilonita	$\underline{\text{NaAlSi}_{3}O_{8}} + 6/7\text{H}^{+} + 20/7\text{H}_{2}O - 3/7\underline{\text{Na}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}O_{10}(O\text{H})_{2}} + 6/7\text{Na}^{+} + 10/7\text{Si}(O\text{H})_{4}$
Microclínio – Caulinita	$\underline{\text{KAlSi}_{3}O_{8}} + \text{H}^{+} + 9/2\text{H}_{2}\text{O} - 1/2\underline{\text{Al}_{2}\text{Si}_{2}O_{5}}(\text{OH})_{4} + \text{K}^{+} + 2\text{Si}(\text{OH})_{4}$
Anortita – Caulinita	$\underline{CaAl_2Si_2O_8} + 2H^+ + H_2O - \underline{Al_2Si_2O_5(OH)_4} + Ca^{2+}$
Andesina – Caulinita	$\underline{\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_8} + 3/2\text{H}^+ + 11/4\text{H}_2\text{O} - 3/4\underline{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4} + 1/2\text{Na}^+ + 1/2\text{Ca}^{2+} + \text{Si(OH)}_4$

Tabela 7.4 -	Reacões	de dissolução	inconaruente	de alguns	aluminossilicatos*.
	1 10049000	ao alooolagao	moongraomo	ao aigano	alalimiteeeineatee

*Fases sólidas estão sublinhadas.

Agora utilizaremos os dados termodinâmicos em um cenário de equilíbrio para termos uma melhor percepção a respeito de alguns resultados mais específicos das interações entre a água subterrânea e os feldspatos e argilominerais. Consideremos, por exemplo, a reação de dissolução da albita apresentada na Tabela 7.4. De acordo com a lei de ação das massas, este processo é expresso por:

$$K_{\text{alb-cau}} = \frac{[Na^+][Si(OH)_4]^2}{[H^+]}$$

(7.11)

onde $K_{alb-cau}$ é a constante de equilíbrio e os valores entre colchetes as atividades químicas. Neste raciocínio, as atividades das fases minerais e da água são assumidas como valor unitário. Esta é uma abordagem válida quando se consideram os minerais com composições ideais em soluções não salinas. A Equação (7.11) pode ser apresentada na forma logarítmica como:

$$\log K_{\text{alb-cau}} = \log [\text{Na}^+] + 2 \log [\text{Si}(\text{OH})_4]^2 - \text{pH}$$
(7.12)

ou

$$\log K_{\text{alb-cau}} = \log \left(\frac{[Na^+]}{[H^+]} \right) + 2 \log [\text{Si}(\text{OH})_4]^2$$
(7.13)

o que indica que a condição de equilíbrio para a reação albita-caulinita pode ser expressa em termos de pH e atividades de Na⁺ e Si(OH)₄. As reações caulinita-Na-montmorilonita e gibsita-caulinita (Tabela 7.14) podem ser expressas em termos de Na⁺, Si(OH)₄ e H⁺ ou pH. Estas relações de equilíbrio representam a base para a construção de diagramas conhecidos, como os de estabilidade ou atividade-atividade. A Figura 7.14 ilustra exemplos destes diagramas. As linhas que separam as fases minerais nos diagramas indicam as relações de equilíbrio, tal como a Eq. (7.11). Considerando que os minerais em sistemas reais não possuem composições químicas ideais, as linhas de estabilidade traçadas a partir de dados termodinâmicos para as fases minerais relativamente puras talvez não representem com precisão os sistemas reais. Não obstante, esses tipos de diagramas são considerados úteis por muitos pesquisadores para a interpretação dos dados químicos de sistemas hidrogeológicos.

É possível ver na Tabela 7.4 que a dissolução incongruente de feldspatos, micas e argilominerais envolve o consumo de H⁺. A produção de CO_2 no solo é normalmente considerada como a principal fonte de H⁺. À medida que essas reações ocorrem, há um progressivo aumento no pH da água. Se tais processos aparecem na zona não-saturada, onde a reposição de CO_2 é significativa, o ácido carbônico (H₂CO₃), que é controlado pela pressão parcial de CO_2 [Eq. (3.18)], permanece constante, enquanto as concentrações de HCO_3^- e CO_3^{-2} aumentam. Portanto, a concentração total de carbono inorgânico dissolvido também é acrescida. Por sua vez, caso as reações ocorram abaixo do nível d'água, onde não há reposição de CO_2 , o consumo de H⁺ ocasiona um decréscimo na concentração de H₂CO₃ e nos valores de P_{CO2} , além de um aumento nos conteúdos de HCO₃⁻ e CO_3^{-2} , enquanto a concentração de carbono inorgânico total permanece constante. Nesse modelo teórico, observa-se que se as reações prosseguirem por tempo suficiente, a água subterrânea que percola rochas compostas por feldspatos e micas

pode adquirir valores de pH superiores a 7 ou 8 e concentrações de HCO_3^- de muitas dezenas e até centenas de miligramas por litro.



Figura 7.14 Relações de estabilidade para gibbsita, caulinita, montmorillonita, muscovita e feldspatos, a 25°C e 1 bar. (a) Gibbsita, Al₂O₃·H₂O; caulinita, Al₂Si₂O₅(OH)₄; Na-montmorilonita, Na_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O₁₀(OH)₂; e albita, NaAlSi₃O₈. (b) Gibbsita; caulinita; Ca-montmorilonita; e anortita, CaAl₂Si₂O₈. (c) Gibbsita; caulinita; muscovita e microclínio (Modificado de Tardy, 1971).

As relações estequiométricas das reações de dissolução da calcita e feldspatos cálcicos (anortita) são idênticas; isto é, para cada mol de Ca^{+2} em solução, são consumidos 2 moles de H⁺. O balanço iônico é mantido, já que o H₂CO₃ se dissocia para formar HCO₃⁻ e CO₃⁻², conforme deduzido na Figura 3.5(a). Embora em teoria as águas do tipo Ca-HCO₃ possam se originar de rochas ou depósitos inconsolidados que contenham feldspato cálcico, na natureza isso é raro, provavelmente devido às baixas taxas de dissolução à medida que o feldspato é envolvido por películas de argilominerais que se formam como produto de reações incongruentes.

Consideraremos agora a evolução química que pode ocorrer quando águas doces, levemente ácidas (p.e. água de chuva), se infiltram no meio poroso onde o feldspato é a única fase mineral que sofre dissolução de forma significativa. A hipótese inicial é a de que apenas o feldspato sódico dissolve-se a uma taxa expressiva. No início deste processo, a água possui concentrações desprezíveis de Si(OH)₄ e Na. Com o aumento das concentrações desses constituintes, a composição da água, expressa em termos de Si(OH)₄ e Na⁺/H⁺, será plotada no campo de estabilidade da gibbsita, de acordo com o diagrama da Figura 7.14(a). Isto indica que, do ponto de vista termodinâmico, a dissolução do feldspato sódico será incongruente, de modo a produzir gibbsita e produtos dissolvidos. À medida que a dissolução prossegue, os valores de Si(OH)₄ e [Na⁺]/[H⁺] aumentam e a composição da água evolui do campo de estabilidade da gibbsita para o da caulinita. No campo da caulinita, a dissolução incongruente do feldspato sódico produz caulinita. Parte da gibbsita gerada nos estágios iniciais é convertida em caulinita. A seguir, os valores de Si(OH)₄ e [Na⁺]/[H⁺] aumentam ainda mais e a água evolui quimicamente para o campo de estabilidade da montmorillonita sódica ou, diretamente, para o da albita. Quando a composição da água progride para o limite do campo de estabilidade da albita, atinge-se o equilíbrio em relação a este mineral e a dissolução do feldspato é interrompida. Para a água atingir o equilíbrio em relação aos feldspatos, são necessários um grande período de tempo e condições de fluxo muito lento. A água, no entanto, está em equilíbrio ou próxima disto com pelo menos uma outra fase mineral. Por exemplo, quando a composição da água encontra-se no campo de estabilidade da caulinita, o equilíbrio ou condição próxima a ele será alcançado em relação a este mineral. Se a composição da água estiver no limite, entre os campos da caulinita e da montmorillonita, o equilíbrio, ou quase-equilíbrio, será atingido em relação a estes dois minerais.

Experimentos Laboratoriais

A discussão anterior sobre a dissolução de silicatos baseou-se nos conceitos de estequiometria e equilíbrio químico. Esta abordagem nada indica a respeito das taxas de dissolução ou da natureza microscópica deste processo. Para obter esse tipo de informação, são necessários experimentos de laboratório.

Os ensaios relacionados à dissolução de silicatos descritos na literatura podem, em geral, ser agrupados em duas categorias. A primeira delas engloba os sistemas de dissolução onde a água e os minerais reagem sob condições de fluxo nulo (Garrels e Howard, 1957; Wollast, 1967; Houston, 1972). A segunda categoria inclui experimentos em que a água escoa através de colunas cilíndricas preenchidas com minerais em forma granular, simulando um meio poroso (Bricker, 1967; Bricker et al., 1968; Deju, 1971). Os experimentos realizados em ambas categorias têm indicado que a dissolução dos feldspatos e micas evoluem em dois estágios principais. O primeiro surge em questão de minutos após o contato entre a água e as superfícies dos minerais, envolvendo a troca entre os cátions, presentes nas superfícies dos mesmos, e os íons de hidrogênio na água. Esta troca é seguida por uma dissolução, cuja taxa decai lenta e gradualmente com o tempo. O estágio de dissolução contribui com quantidades consideráveis de produtos na água em um período de horas ou dias, antes que a taxa de dissolução se torne extremamente baixa. Durante o primeiro estágio, a dissolução é normalmente congruente. No segundo estágio, por sua vez, a dissolução torna-se gradualmente incongruente.

Os resultados obtidos a partir de experimentos laboratoriais que envolvem a dissolução de minerais silicáticos em regime de fluxo nulo (Bricker, 1967; Houston,

1972) são ilustrados de forma esquemática na Figura 7.15. Nestes ensaios, o aumento nas taxas de concentração da solução é controlado pela cinética de dissolução mineral. Contudo, se o mineral estiver presente no meio poroso e a água fluir através do mesmo, a concentração de sílica em um dado ponto ao longo das linhas de fluxo dependerá da cinética de dissolução *e* da taxa de fluxo. Se o fluxo é rápido comparado à taxa de dissolução mineral, a concentração dos produtos desta reação a uma distância específica e ao longo das linhas de fluxo pode ser baixa quando comparada às concentrações alcançadas após o mesmo período de tempo de lixiviação e em condições de fluxo nulo. Este assunto será abordado com mais detalhe na Seção 7.8.



Figura 7.15 Liberação de sílica durante a dissolução de silicatos em água destilada, a 25°C (Modificado de Bricker, 1967).

Embora os ensaios que envolvam a dissolução de feldspato e outros minerais silicáticos em soluções aquosas tenham sido conduzidos por inúmeros pesquisadores, os mecanismos que controlam a baixa taxa de dissolução destes minerais ainda são problemáticos. Para o feldspato, Petrovic et al. (1976) resumiram as hipóteses levantadas para explicar as baixas taxas de dissolução. Eles apontam que, de acordo com inúmeros autores, a dissolução é controlada pela taxa de difusão dos íons ao longo da camada externa ou de películas no entorno da superfície do mineral. Por exemplo, alguns autores sugerem a presença de películas contínuas, formadas por precipitados de sílica-alumina amorfa hidratada na superfície mineral; outros defendem as hipóteses relacionadas aos precipitados cristalinos por onde a difusão acontece. Em outra hipótese, presume-se que a difusão exista por meio de uma camada residual de feldspato lixiviado, composta principalmente por sílica e alumina, gerada na superfície destes minerais. Baseados em uma análise pormenorizada das superfícies reais dos grãos de feldspato, submetidos a um considerável processo de dissolução em água destilada, Petrovic et al. (1976) concluíram, contudo, que mesmo com a ausência

significativa de camadas ou películas na superfície desses minerais, a dissolução no segundo estágio é muito lenta. A metodologia utilizada pelos autores consistiu em examinar detalhadamente a natureza das superfícies do feldspato mediante a ocorrência dos mecanismos de dissolução em laboratório. Como resultado desse trabalho, o conceito de películas contínuas e relativamente espessas, oriundas dos produtos da dissolução incongruente em silicatos, foi questionado.

A discussão anterior indicou, de modo geral, como os minerais silicáticos podem influenciar na composição química da água subterrânea em terrenos silicáticos. Deve-se ressaltar, entretanto, que a água subterrânea em sistemas hidrogeológicos reais reage simultaneamente com um grande número de silicatos de composições não-ideais. Os produtos sólidos gerados nas superfícies dos minerais a partir da dissolução incongruente são, em alguns casos, substâncias amorfas que necessitam de longos períodos de tempo para se converterem às formas cristalinas. Os argilominerais e os produtos amorfos da dissolução mineral possuem, em geral, considerável capacidade de troca catiônica e, assim, têm o potencial de alterar as proporções de cátions na água subterrânea. Para que a água atinja a condição de equilíbrio em relação aos silicatos primários, como os feldspatos, é necessário que as concentrações de Si(OH)₄ e de cátions aumentem progressivamente à medida que a dissolução progride. Se os produtos gerados por esta reação na solução são continuamente lixiviados dos poros pelo fluxo de água subterrânea em quantidades consideráveis em relação às taxas de reação, o equilíbrio relativo aos minerais primários nunca será atingido. A natureza dos produtos de intemperismo dos argilominerais podem, no entanto, depender das condições hidrodinâmicas e hidroquímicas, bem como de fatores mineralógicos. Um exemplo de interpretação dos dados hidroquímicos em rochas graníticas, utilizando os conceitos de hidrodinâmica e dissolução mineral, é apresentado por Paces (1973).

No próximo item, as interpretações das análises químicas de amostras de água subterrânea em terrenos silicáticos serão brevemente avaliadas com base nas considerações teóricas descritas anteriormente.

Interpretação de Dados de Campo

A Tabela 7.5 apresenta um grupo de análises químicas de amostras de água de poços, nascentes e de fluxos de base em cursos d'água situados em terrenos cristalinos (granitos, dioritos, basaltos e anfibolitos) de várias partes do mundo. Todas as amostras possuem concentrações muito baixas de íons maiores. Sem exceção, o HCO_3^{-} é o ânion mais abundante, enquanto que a sílica (SiO_2) está presente em importantes concentrações em relação aos cátions. O Cl⁻ e SO₄⁻²⁻ aparecem em concentrações menores ou traço e a ocorrência destes ânions é normalmente atribuída às fontes atmosféricas, decomposição da matéria orgânica no solo e às impurezas presentes em rochas e minerais. Em geral, K⁺ é o cátion menos abundante.

Cabe ressaltar que Cl^{-} e SO_4^{2-} não são constituintes importantes em rochas silicáticas e que não há tendência de formação de fácies destes ânions durante a percolação de água subterrânea nestas rochas. Isto acontece mesmo em fluxos regionais, onde as linhas de fluxo e os tempos de residência da água subterrânea são muito grandes. A sequência de evolução hidroquímica de Chebotarev, portanto, não é relevante nesses casos.

A interpretação geoquímica das análises de água em terrenos silicáticos envolve, comumente, duas abordagens principais. A primeira inclui a plotagem dos dados em diagramas de estabilidade de forma a determinar os possíveis produtos estáveis de alteração. A outra abordagem abrange o cálculo das sequências de reações que podem resultar nas concentrações observadas dos cátions maiores, além de HCO_3^- e H⁺.

	Local*	Número	рН	HCO ₃ -	Cl-	SO4 ²⁻	SiO ₂	Na⁺	K⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
(1)	Vosges, França	51	6,1	15,9	3,4	10,9	11,5	3,3	1,2	5,8	2,4
(2)	Bretanha, França	7	6,5	13,4	16,2	3,9	15,0	13,3	1,3	4,4	2,6
(3)	Maciço Central, França	10	7,7	12,2	2,6	3,7	15,1	4,2	1,2	4,6	1,3
(4)	Fonte Alrance F, França	77	5,9	6,9	<3	1,15	5,9	2,3	0,6	1,0	0,4
(5)	Fonte Alrance A, França	47	6,0	8,1	<3	1,1	11,5	2,6	0,6	0,7	0,3
(6)	Córsega, França	25	6,7	40,3	22,0	8,6	13,2	16,5	1,4	8,1	4,0
(7)	Senegal	7	7,1	43,9	4,2	0,8	46,2	8,4	2,2	8,3	3,7
(8)	Chade	2	7,9	54,4	<3	1,4	85	15,7	3,4	8,0	2,5
(9)	Costa do Marfim (Korhogo, estação seca)	54	5,5	6,1	<3	0,4	10,8	0,8	1,0	1,0	0,10
(10)	Costa do Marfim (Korhogo, estação úmida)	59	5,5	6,1	<3	0,5	8,0	0,2	0,6	<1	<0,1
(11)	Madagascar (planaltos)	2	5,7	6,1	1	0,7	10,6	0,95	0,62	0,40	0,12
(12)	Serra Nevada, Califórnia (fontes efêmeras)		6,2	2,0	0,5	1,0	16,4	3,03	1,09	3,11	0,70
(13)	Serra Nevada, Califórnia (fontes/nascentes perenes)		6,8	54,6	1,06	2,38	24,6	5,95	1,57	10,4	1,70

 Tabela 7.5 - Concentrações médias dos íons maiores nas águas subterrâneas e superficiais em terrenos compostos predominantemente por rochas ígneas (mg/L).

(14)	Kenora, NW Ontário (aquífero livre)	12	6,3	24,0	0,6	1,1	18,7	2,07	0,59	4,8	1,54
(15)	Kenora, NW Ontário (aquífero confinado)	6	6,9	59,2	0,7	0,8	22,1	3,04	1,05	11,9	4,94

*(1), nascente oriunda da água de degelo, 1967; (2) e (3), cursos d'água após vários meses de estiagem, verão 1967; (4) e (5), duas nascentes ao longo de 1966; (6), cursos d'água ao longo da Ilha após 6 meses de estiagem, 1967; (7), cursos d'água nas regiões orientais, período seco, 1967; (8), curso d'água em Guera, período seco, 1967; (9) e (10), cursos d'água na área de Khorogo, 1965; (11), nos planaltos e na costa leste, estação seca, 1967; (12) e (13), nascentes, 1961; (14) e (15), piezômetros instalados nas areias glaciais, oriundas da alteração de rochas pré-cambrianas graníticas. Fontes: Tardy, 1971 (1) a (11); Feth et al., 1964 (12) e (13); e Bottomley, 1974 (14) e (15).

Inúmeros pesquisadores notaram que em terrenos ígneos a água subterrânea (até várias centenas de metros, a partir da superfície) e as águas superficiais, como as nascentes e os fluxos de base, recaem no campo da caulinita, conforme observado nos diagramas de estabilidade da Figura 7.14 (Garrels, 1967; Garrels e MacKenzie, 1967; Tardy, 1971; Bricker et al., 1968; Bottomley, 1974). Uma pequena porcentagem das amostra recai no campo da montmorillonita e quase nenhuma encontra-se nos campos da gibbsita, mica ou feldspatos ou excede o limite de solubilidade da sílica amorfa. Isto sugere que a alteração dos feldspatos e das micas para caulinita é um processo comum no fluxo de água subterrânea, em rochas ígneas. Em poucos estudos isso foi comprovado, a partir da investigação de películas nas superfícies dos minerais primários de origem ígnea. No entanto, não há muita informação sobre os produtos de alteração que se formam nesses sistemas em subsuperfície, além do que pode ser inferido mediante a composição química da água e os diagramas de estabilidade. Precipitados amorfos instáveis ou argilominerais intermediários metaestáveis podem persistir por longos períodos de tempo antes que os argilominerais realmente se cristalizem.

A segunda abordagem interpretativa compreende a modelagem química da água subterrânea a partir do cálculo dos dados. Isto pode ocorrer pela reação dos minerais primários, gerando argilominerais e produtos de dissolução pela reconstituição dos minerais primários, ou pela combinação dos argilominerais com os produtos de dissolução observados na água. Para ilustrar o conceito de reconstituição mineral, utilizaremos o exemplo apresentado por Garrels e MacKenzie (1967) na interpretação da evolução geoquímica de uma nascente efêmera, situada em área granítica na Serra Nevada, Califórnia. Os cálculos estão resumidos na Tabela 7.6. No topo da tabela, listam as concentrações médias dos constituintes dissolvidos na água da nascente e abaixo dela, são apresentados as concentrações médias das amostras da água de degelo. Estes valores são representativos das águas de recarga dos aquíferos que alimentam as nascentes. Com o intuito de calcular as concentrações dos parâmetros químicos provenientes da lixiviação das rochas durante o fluxo em subsuperfície, subtraem-se os valores destes parâmetros nas amostras de água de degelo e as respectivas concentrações médias calculadas nas amostras das nascentes. Observa-se um pequeno *déficit* em ânions, após o cálculo. Este desequilíbrio foi corrigido, atribuindo-se ao HCO₃⁻ um valor relativamente maior. Como primeiro passo à etapa de reconstituição dos minerais primários de origem granítica, responsáveis pela composição química das águas, a caulinita é convertida a plagioclásio numa quantidade suficiente para que todo o Na⁺ e Ca²⁺ sejam consumidos (etapa 2, Tabela 7.6).

Tabela 7.6 - Valores médios para as composições das nascentes efêmeras em Serra Nevada,Califórnia, e as etapas computacionais de reconstituição da composição original da rocha, a partir da
composição química média da água.

	Concentrações na água (mol/L x 10 ⁻⁴)									
Reação (coeficientes x 10 ⁻⁴)	Na⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K⁺	HCO ₃ -	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂	Produtos minerais (mol/L x10 ⁻⁴)	
Concentrações iniciais na água da nascente	1,34	0,78	0,29	0,28	3,28	0,10	0,14	2,73		
(1) Menos as concentrações na água de degelo	1,10	0,68	0,22	0,20	3,10	-	-	2,70		
(2) Transformação da caulinita novamente em plagioclásio $1,23Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 1,10Na^+$ $+ 0,68Ca^{2+} + 2,44HCO_3^- + 2,20SiO_2^{2-} = 1,77Na_{0,62}Ca_{0,38}Al_{1,38}Si_{2,62}O_8 + 2,44CO_2 + 3,67H_2O$	0,00	0,00	0,22	0,20	0,64	0,00	0,00	0,50	1,77Na _{0,62} Ca _{0,38} feldspato	
(3) Transformação da caulinita novamente em biotita $0,037Al_2Si_2O_5(OH)_4 +$ $0,073K^* + 0,22Mg^{2*} +$ $0,15SiO_2 + 0,51HCO_3^- =$ $0,073KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 +$ $0,51CO_2 + 0,26H_2O$	0,00	0,00	0,00	0,13	0,13	0,00	0,00	0,35	0,073 biotita	
(4) Transformação da caulinita novamente em K-feldspato $0,065Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 0,13K^+$ + $0,13HCO_3^- + 0,26SiO_2^{-2-} =$ $0,13KAlSi_3O_8 + 0,13CO_2 +$ $0,195H_2O$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,13 K-feldspato	

Fonte: Garrels e Mackenzie (1967).

Nota: As concentrações na água para as etapas (2), (3) e (4) correspondem às concentrações residuais dissolvidas após o término da reação.

A caulinita é considerada como um mineral secundário, pois todas as análises de

água das nascentes recaem no campo de estabilidade deste mineral, conforme ilustrado nos diagramas da Figura 7.14. Garrels e MacKenzie (1967) notaram que o plagioclásio resultante desta etapa é, de fato, similar ao encontrado nas rochas da região. Posteriormente todo Mg^{2+} e uma parcela suficiente de K⁺, HCO_3^- e SiO₂ reagem com a caulinita para formar a biotita. Por sua vez, a quantidade restante de K⁺, HCO_3^- e SiO₂ reage para formar K-feldspato. Após esta etapa, há um remanescente de 4% da sílica original cujo percentual está dentro dos limites de erro das concentrações originais, utilizadas para caracterizar a composição química média da água da nascente. Garrels e MacKenzie (1967) concluem que as reações funcionam muito bem, reforçando a hipótese de que as mesmas ocorrem em um sistema fechado, com consumo de CO₂, cujo produto do intemperismo é a caulinita.

Uma abordagem computacional alternativa consiste em reagir um grupo específico de minerais primários com a água rica em CO₂, de modo a produzir as concentrações de cátions e HCO₃⁻ detectadas em campo. Este método foi usado por Cleaves et al. (1970) e Bottomley (1974). O pH da água também pode ser considerado se forem propostas hipóteses plausíveis a respeito da $P_{\rm CO2}$. A diferença entre as abordagens sobre reconstituição e dissolução mineral se dá somente para fins de cálculo. A adesão às reações estequiométricas e aos balanços de massa e de carga é inerente em ambos os métodos. É notável que, embora um terreno composto por silicatos possua inúmeros minerais diferentes, além de diversas variações na composição mineralógica ideal, a composição química da água possa ser avaliada mediante um número relativamente pequeno de reações, com minerais de composições ideais. Análises mais rigorosas sobre a evolução química da água subterrânea em terrenos silicáticos são atualmente dificultadas pela ausência de informações adequadas a respeito da cinética das reações, comportamento das assembleias minerais de composições não ideais, efeitos da dispersão, dentre outros fatores. A evolução química da água que atinge grandes profundidades do aquífero cristalino é influenciada por aumentos na temperatura e pressão. Contudo, a necessidade de incorporar estes dois fatores torna muito mais difícil o processo interpretativo. Alguns sistemas hidrogeológicos que ocorrem em terrenos formados principalmente por silicatos possuem composições químicas muito anômalas quando consideradas as premissas apresentadas acima. Por exemplo, em alguns locais, os valores de pH são superiores a 9 ou 10 e as concentrações de SiO₂ excedem 100 mg/L. Como sugestão de leitura, destaca-se o trabalho de Klein (1974) a título de exemplo de um estudo deste tipo de água subterrânea.

7.5 Água Subterrânea em Sistemas Sedimentares Complexos

Nos itens 7.3 e 7.4 abordou-se a evolução geoquímica da água subterrânea em rochas carbonáticas e cristalinas relativamente simples. Muitas rochas ou depósitos sedimentares inconsolidados, contudo, consistem de uma mistura de assembleias

minerais, provenientes de diversas fontes sedimentares, ígneas ou metamórficas. Geralmente, até mesmo as camadas individuais possuem essa combinação de assembleias mineralógicas, podendo variar de camada a camada. Tais mudanças podem ocasionar grandes diferenças na composição química da água subterrânea, em diversas camadas e regiões. Vamos agora avaliar os fatores que controlam tais mudanças e algumas hipóteses que podem ser utilizadas na interpretação dos dados desses sistemas.

Ordem de Encontro

Um dos fatores mais importantes na evolução química da água subterrânea em camadas estratificadas ou mistas é a *ordem de encontro*, que se refere à sequência em que vários minerais ou grupos de minerais entram em contato com a água conforme esta se move ao longo do sistema de fluxo. Isto será ilustrado considerando as sequências de evolução química que ocorreriam em um sistema hidrogeológico hipotético, composto por quatro tipos de camadas: arenito, calcário, gipsita e folhelho. À medida que avançamos, novas premissas serão adotadas.

Na primeira sequência de evolução, a água atravessa o manto de alteração de um aquífero composto por calcário. A água torna-se rica em CO_2 , a uma pressão parcial de 10^{-2} bar, e infiltra-se até atingir o nível d'água. Durante a infiltração, a saturação em relação à calcita é alcançada por dissolução em sistema aberto. A água atravessa o calcário e entra na zona da gipsita, onde ocorre a dissolução da rocha até a saturação neste mineral. A partir da zona da gipsita, a água flui para o arenito e a seguir, para o folhelho.

A evolução química da água subterrânea nos inúmeros estágios dessa sequência foi estimada com base em várias premissas relativas à mineralogia e aos processos geoquímicos ao longo do sistema de fluxo. Os resultados são apresentados na Tabela 7.7. Assume-se que a composição química da água no solo seja totalmente controlada pelo dióxido de carbono e que todos os demais condicionantes químicos são negligenciáveis. A composição solo-água foi calculada considerando a hipótese descrita na Seção 3.5. Os cálculos foram simplificados com base na relação do balanço de cargas, onde H⁺ é totalmente balanceado pelo HCO_3^- , uma vez que o pH é inferior a 8. A Tabela 7.7 indica que o pH da água do solo é 4,9.

Durante a infiltração da água no calcário, a dissolução de calcita em sistema aberto até a saturação é responsável pelo aumento do pH para 7,3. Nesta porção, a água adquire uma composição bicarbonatada cálcica, com baixas concentrações de sólidos totais dissolvidos (Tabela 7.7). Quando a água ingressa na camada de gipsita, a dissolução deste mineral até a saturação faz com que ela se torne salobra, sendo o Ca²⁺ e o SO₄⁻ os íons predominantes. Neste estágio do cálculo da composição da água, conclui-se que, embora a dissolução da gipsita propicie uma supersaturação em relação à calcita, a precipitação da calcita não prossegue a uma taxa significativa. Assim, o índice de saturação (IS_c) deste mineral é alto, como indicado na Tabela 7.7. A supersaturação em relação à calcita é causada pelo efeito do íon comum.

Assume-se que, à medida que a água atravessa o arenito, haverá precipitação gradual da calcita, responsável pelo restabelecimento do equilíbrio deste mineral. O arenito é composto por quartzo e feldspato, portanto, assume-se que estes minerais não exerçam uma influência significativa na composição química da água. A precipitação da calcita ocasiona uma diminuição nos valores de pH de 7,3 para 6,7, e um aumento em $P_{\rm CO2}$ de 10^{-2} a $10^{-1.6}$ bar. As concentrações de Ca²⁺ e HCO₃⁻ decrescem, em consequência a dos sólidos totais dissolvidos também decresce, embora a menos acentuadamente. Ca²⁺ e SO₄⁻²⁻ permanecem como os íons predominantes.

Tabela 7.7 - Composições químicas estimadas da água subterrânea baseadas na dissolução eprecipitação mineral e na troca catiônica durante o fluxo ao longo de uma sequência hipotética decalcário, gipsita, arenito e folhelho.

Zona	Processos		Comj	Índices de saturação						
	geoquímicos	Na	Са	HCO ₃	SO ₄	STD	рН	P _{CO2}	IS _c ^b	IS _g ^c
(1) Horizonte de solo orgânico, próximo à superfície	Água torna-se rica em CO ₂ sob pressão parcial de 10 ⁻² bar	0	0	0,07	0	21 ^d	4,9	10-2	0	0
(2) Calcário (calcita)	Dissolução da calcita em sistema aberto na presença de água rica em CO ₂	0	66	203	0	290	7,3	10-2	0	0
(3) Gipsita	Dissolução da gipsita até a saturação; supersaturação em calcita	0	670	203	1.400	2.330	7,3	10-2	6,7	1
(4) Arenito (quartzo e plagioclásio)	Precipitação da calcita causada pela restauração do equilíbrio deste mineral	0	650	140	1.400	2.250	6,7	10 ^{-1,6}	1	0,95
(5) Folhelho (Na-Montmorillonita)	Troca de Ca ²⁺ por Na⁺; insaturação em relação à calcita e gipsita	725	20	140	1.400	2.350	6,7	10 ^{-1,6}	0,06	0,2

^aConcentrações expressas em mg/L.

 ${}^{b}IS_{c} = [Ca^{2+}][CO_{3}^{2-}]/K.$

 ${}^{c}IS_{g} = [Ca^{2+}][SO_{4}^{2-}]/K.$

^dSTD é composto principalmente por CO₂ dissolvido (p.e., H₂CO₃).

Conforme a água atravessa o arenito e ingressa no folhelho montmorillonítico, o processo de troca catiônica é responsável por um decréscimo na concentração de Ca²⁺ até 20 mg/L, valor que especificamos arbitrariamente. Por sua vez, os conteúdos de Na⁺ aumentam até atingirem o valor de 725 mg/L. O processo de troca catiônica é representado pela Eq. (3.109). Como cada mol de Ca²⁺ adsorvido é substituído por 2 moles de Na⁺, a troca catiônica ocasiona um ligeiro acréscimo nas concentrações de sólidos totais dissolvidos, porém nenhuma alteração nos valores de pH e HCO₃⁻ é observada. A perda de Ca²⁺ faz com que a água se torne insaturada em relação à calcita e à gipsita (Tabela 7.7).

Na segunda sequência de evolução, a água atravessa a superfície do solo e, em seguida, as camadas de arenito, folhelho, calcário, alcançando finalmente a zona de gipsita. O valor de P_{co2} no solo é de 10^{-2} bar, e a composição da água é a mesma que da primeira fase do exemplo anterior. No arenito, a dissolução do plagioclásio é incongruente (para reação de dissolução, vide Tabela 7.4). Assume-se que sob condições de sistema fechado 0,2 mmol de H_2CO_3 é consumido nesta reação e que uma grande parte do CO_2 dissolvido é convertida em HCO_3^{-1} . Nestas condições, a água apresenta pequenas concentrações de Na⁺ e Ca²⁺, o pH aumenta para 6,5, e P_{CO2} diminui para $10^{-2.4}$ bar (Tabela 7.8).

Quando a água se move do arenito para o calcário, a dissolução da calcita até a saturação propicia um aumento do pH a 8,9 à medida que H⁺ é consumido pela conversão do CO_2 dissolvido em HCO_3^- . A P_{CO2} diminui de $10^{-2,4}$ para $10^{-4,4}$ bar. As baixas concentrações de Ca^{2+} e HCO_3^- presentes nesta água em relação àquela que atravessa o calcário, do exemplo anterior, ilustram a diferença entre os processos de dissolução em sistemas fechado e aberto.

À medida que a água ingressa na zona da gipsita, a dissolução deste mineral faz com que a água se torne salobra, sendo o Ca^{2+} e o SO_4^{2-} os íons predominantes. Como resultado, haverá supersaturação em relação à calcita (Tabela 7.8). Para fins computacionais, considera-se que a calcita não precipita. Contudo, na natureza, este mineral precipitaria gradualmente, de modo que a supersaturação não perduraria. A precipitação da calcita causaria uma perda de Ca^{2+} da solução aquosa e a dissolução de mais gipsita. Em algumas situações, pode ocorrer o equilíbrio com relação à gipsita e calcita. Embora nesses exemplos as camadas de calcário e de gipsita controlem a evolução química da água subterrânea, resultados semelhantes poderiam ser alcançados caso a água atravesse as camadas apenas com quantidades muito pequenas de calcita e gipsita. Foi demonstrado na Seção 7.3 que meios porosos contendo apenas uma pequena porcentagem em peso de calcita, podem gerar água saturada neste mineral.

Tabela 7.8 - Composições químicas estimadas da água subterrânea baseadas na dissoluçãomineral, precipitação e troca catiônica; as mesmas camadas da Tabela 7.7 estão organizadas emuma sequência diferente.

Zona	Processos	Со	mposiç	Índices de Saturação						
	geoquímicos	Na	Са	HCO ₃	SO ₄	STD	рН	P _{co2}	IS _c ^b	IS _g ^c
(1) Horizonte de solo orgânico, próximo à superfície	Água torna-se rica em CO ₂ sob pressão parcial de 10 ⁻² bar	0	0	0,07	0	21 ^d	4,9	10-2	0	0
(2) Arenito (quartzo e plagioclásio)	Dissolução incongruente do plagioclásio em sistema fechado (consumo de 0,2 mmol de H ₂ CO ₃)	1,6	2,8	12	0	38°	6,5	10 ^{-2,4}	0,0005	0
(3) Folhelho (Na- montmorillonita)	Troca de Ca ²⁺ por Na ⁺	3,9	0,8	12	0	38	6,5	10 ^{-2,4}	0,0001	0
(4) Calcário (calcita)	Dissolução da calcita até a saturação em sistema fechado	3,9	8,4	31	0	55	8,9	10 ^{-4,4}	1	0
(5) Gipsita	Dissolução da gipsita até a saturação	3,9	600	31	1.440	2.100	8,9	10 ^{-4,4}	75	1

^a Concentrações expressas em mg/L.

 $IS_{c}^{b} = [Ca^{2+}][CO_{3}^{2-}]/K.$

 $IS_{g}^{c} = [Ca^{2+}][SO_{4}^{2-}]/K.$

^d STD composto principalmente por CO₂ dissolvido (p.e., H₂CO₃)

^e Inclui CO₂ dissolvido e Si(OH)₄.

Essas duas sequências hipotéticas de evolução indicam que a ordem em que a água subterrânea entra em contato com camadas de diferentes mineralogias pode exercer um importante controle na química da água. Conforme a água subterrânea flui por camadas de diferentes composições mineralógicas, sua composição sofre ajustes ocasionados pela imposição de novas condições termodinâmicas controladas pela mineralogia. Embora em algumas camadas a água possa alcançar o equilíbrio local em relação a determinadas fases minerais, o fluxo contínuo faz com que um desequilíbrio se desenvolva à medida que a água se move para outras camadas constituídas por diferentes minerais. Considerando que sistemas hidrogeológicos contêm vários tipos de estratos dispostos em uma variedade geométrica quase ilimitada, é razoável esperar que em muitas áreas a composição química da água subterrânea apresente complexos padrões espaciais de difícil interpretação, mesmo quando há boas informações sobre a estratigrafia e cargas hidráulicas disponíveis.

Composição da Água em Depósitos Glaciais

A composição química da água subterrâneas em depósitos glaciais é bastante variável, já que os mesmos são compostos por misturas de assembleias minerais provenientes da erosão glacial das rochas do embasamento e dos sedimentos preexistentes. No entanto, algumas hipóteses podem ser estabelecidas em relação à composição da água nessas localidades. Na América do Norte há três categorias principais de composição nas quais a maioria dos aquíferos compostos por depósitos glaciais pode ser classificada.

- Águas do Tipo I: Águas ligeiramente ácidas, muito doces (<100 mg/L STD), onde Na⁺, Ca²⁺ e/ou Mg²⁺ são os cátions predominantes e HCO₃, o ânion abundante. Estas águas são brandas ou muito brandas. (Para uma definição de dureza e brandura da água, vide Item 9.1).
- Águas do Tipo II: Águas ligeiramente alcalinas, doces (<1.000 mg/L STD), onde Ca²⁺ e Mg²⁺ são os cátions predominantes e HCO₃⁻, o ânion. Estas águas são duras ou muito duras.
- Águas do Tipo III: Águas ligeiramente alcalinas, salobras (≈1.000 a 10.000 mg/L STD). Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, HCO⁻₃ e SO₄²⁻ geralmente ocorrem em maiores concentrações. Na maior parte destas águas, SO₄²⁻ é o ânion predominante.

A água do Tipo I ocorre em depósitos glaciais situados em algumas porções do escudo Pré-Cambriano no Canadá e no norte dos estados de Minnesota, Wisconsin e Michigan. Estas águas também aparecem em partes do Maine, Vermont e New Hampshire, onde a cobertura glacial é derivada de rochas ígneas. A água do Tipo II é típica de depósitos glaciais localizados na região centro-oeste dos Estados Unidos e no sul de Ontário. A água do Tipo III ocorre extensivamente na região das Planícies Interiores dos Estados Unidos e do Canadá (Dakota do Norte, Montana, Manitoba, Saskatchewan e Alberta). (A água do Tipo II também existe na região das Planícies Interiores, embora seja menos comum do que a do Tipo III.)

Em cenários onde a contaminação proveniente de atividades agrícolas pela rede de esgoto é significativa, cada um desses tipos de água pode apresentar concentrações apreciáveis de NO_3^- ou Cl⁻. Depósitos formados como resultado de processos glaciais em regiões montanhosas também contém água subterrânea, no entanto, devido à natureza local e variabilidade desses depósitos, eles não serão incluídos nessa discussão. As categorias gerais citadas acima referem-se apenas às águas cuja evolução química deve-se aos processos que ocorrem nos depósitos ou solos glaciais. Durante o curso dos seus históricos de fluxo, algumas águas subterrâneas armazenadas nos depósitos glaciais atravessaram anteriormente rochas do embasamento ou outros materiais de origem não-glacial. A composição química desta água, por sua vez, é comumente influenciada pelas reações que se sucederam nesses materiais não-glaciais.

Os depósitos glaciais onde a água do Tipo I é comum são originados a partir de rochas ígneas ou metamórficas. A evolução química desta água é controlada por interações com aluminossilicatos, conforme descrito na Seção 7.4. Como o intemperismo destes minerais ocorre lentamente em relação à velocidade da água subterrânea, as águas subterrâneas possuem concentrações muito baixas de sólidos totais dissolvidos, com valores de pH que normalmente não excedem a 7. Apesar de Ca²⁺ e Mg²⁺ serem algumas vezes os principais cátions, as águas são brandas pois suas concentrações totais são muito baixas. Embora as águas do Tipo I ocorrram em depósitos glaciais distribuídos em muitas partes do escudo do Pré-cambriano, há extensas áreas na Região do Escudo que possuem água do Tipo II. Isto acontece devido à presença de minerais carbonáticos oriundos da erosão glacial de rochas Paleozóicas do embasamento, paleozóicas próximas ao Escudo, ou erosão de inselbergs paleozóicos na área do Escudo, erosão de zonas locais de mármores ou outras rochas metamórficas que contenham minerais carbonáticos. Os rios e lagos que ocorrem no Escudo e são alimentados por água subterrânea apresentam águas ácidas ou alcalinas, dependendo da proximidade com os depósitos glaciais portadores de minerais carbonáticos.

As águas do Tipo II são essencialmente resultado da dissolução dos minerais carbonáticos sob condições de sistema aberto ou parcialmente aberto em relação ao CO_2 . Os processos de troca catiônica são comumente uma influência modificadora. As concentrações de Cl^- e SO_4^{2-} raramente ultrapassam 100 mg/L, já que minerais como gipsita, anidrita e halita estão normalmente ausentes. Os efeitos da dissolução dos silicatos primários, tais como feldspatos e micas, são bastante atenuados pelas concentrações muito maiores de cátions e HCO_3^- provenientes da calcita e da dolomita.

Do ponto de vista geoquímico, as águas mais enigmáticas armazenadas nos depósitos glaciais são aquelas do Tipo III. Estas águas distinguem-se daquelas do Tipo II por conter quantidades muito maiores de Mg^{2+} , Na^+ e SO_4^{-2-} e, em menor grau, pelas concentrações mais elevadas de Ca^{2+} . Devido à sua natureza salobra e aos elevados teores de SO_4^{-2-} , a água do Tipo III é, segundo o uso, uma característica negativa nas

regiões em que ocorre. Esta água é geralmente imprópria para a irrigação e, em muitos casos, também para o consumo humano ou animal.

As principais características das águas do Tipo III podem ser explicadas pela combinação dos seguintes processos: dissolução da calcita e da dolomita em sistema aberto ou parcialmente aberto, que gera valores de pH entre 7 e 8 e concentrações de HCO_3^- na faixa de 300-700 mg/L; dissolução da gipsita (CaSO₄ · 2H₂O) e anidrita (CaSO₄) que gera concentrações de SO₄²⁻ desde várias centenas até 2.000 mg/L, além de várias centenas de miligramas por litro de Ca²⁺ e; mudanças nas razões catiônicas ocasionadas pela troca iônica. Todos esses processos geoquímicos estão inter-relacionados. Cherry (1972), Davison (1976) e Grisak et al. (1976) usaram combinações estequiométricas dos quatro processos descritos anteriormente para explicar a ocorrência de águas do Tipo III em várias áreas na região da Grandes Planícies Interiores de Manitoba e Saskatchewan. Uma vez que a calcita e a dolomita são onipresentes nos solos e depósitos glaciais da região, e que os valores de P_{CO2} no solo são comumente elevados, a dissolução destes minerais é a forma mais razoável para explicar os valores de pH e HCO₃⁻ observados. As águas do Tipo III são tipicamente saturadas a moderadamente supersaturadas em relação à calcita e dolomita. Para que o SO₄²⁻ ocorra como principal ânion na maioria das águas do Tipo III é necessário que apenas quantidades muito pequenas de gipsita sejam dissolvidas. As águas do Tipo III são geralmente insaturadas em relação à gipsita. Ao longo do fluxo de água subterrânea, a dissolução da gipsita é a principal causa do aumento nas concentrações de sólidos totais dissolvidos. Devido ao efeito do íon comum, o Ca²⁺ adicional geralmente produz água que é supersaturada em relação à calcita e dolomita.

Os processos de dissolução dos minerais descritos acima podem explicar os valores típicos de pH, STD, HCO_3^{-} e SO_4^{-2-} normalmente encontrados nas águas do Tipo III, mas não as altas concentrações de Mg^{2+} e Na⁺ e tampouco as baixas mas significativas concentrações de Cl⁻. Ocorre também a inexplicável deficiência de Ca²⁺ em relação ao SO_4^{-2-} . Uma explicação razoável para as principais características das águas de Tipo III envolve a influência conjugada da dissolução de carbonato pela ação de água rica em CO_2 no solo, da dissolução de pequenas quantidades de gipsita e pela troca de Ca²⁺ por Na⁺ e Mg²⁺ em argilas montmoriloníticas. A disponibilidade de gipsita para dissolução é o fator determinante na evolução química da água doce para salobra. A entrada de Ca²⁺ oriundo da gipsita provoca o aumento nas concentrações de Na⁺ e Mg²⁺, conforme as reações de troca catiônica [Eqs. (3.106) e (3.109)] se ajustam para manter o equilíbrio. A gipsita é a principal fonte de SO₄⁻²⁻, considerado como o principal ânion na maioria das águas do Tipo III.

A origem da gipsita nos depósitos glaciais é um assunto de muita especulação. Vários indícios sugerem que este mineral não estava presente durante a gênese desses depósitos. Cherry (1972) propôs uma hipótese baseada na precipitação de quantidades pequenas de gipsita, embora significativas, como resultado da intrusão salina em zonas rasas a partir das unidades profundas, durante a carga exercida pelos depósitos glaciais sobre a bacia sedimentar regional. Isto pode ter ocorrido nas porções superiores das várias unidades de tilitos durante os inúmeros períodos interglaciais do Pleistoceno. Em outra hipótese, a origem da gipsita é atribuída à oxidação de pequenas quantidades de sulfetos de ferro, como a pirita (FeS₂), em superfície e subsuperfície. Os efeitos conjugados da infiltração, oxidação do sulfeto de ferro, dissolução da calcita e, posteriormente, da evapotranspiração, propiciaram a precipitação de gipsita em pequena profundidade. Estas teorias, contudo, não foram analisadas em detalhe. A origem do mineral mais importante na evolução química das águas do Tipo III permanece, portanto, alvo de controvérsia.

Águas Subterrâneas em Rochas Sedimentares Estratificadas

Sequências de rochas sedimentares estratificadas de origem continental, deltaica ou marinha são comuns na América do Norte. Tais sequências normalmente incluem arenitos, siltitos, folhelhos, calcários e dolomitos. Vários processos geoquímicos, considerados em nossas discussões sobre outros ambientes previamente hidrogeológicos também são importantes nesses ambientes deposicionais. Por exemplo, a dissolução de carbonatos e de pequenas quantidades de gipsita, anidrita ou halita comumente influenciam a composição dos íons maiores. A alteração de feldspatos, micas e argilominerais também podem ser importantes. O objetivo desta seção é descrever os quatro principais processos geoquímicos que são geralmente muito mais importantes nas rochas sedimentares estratificadas do que em ambientes hidrogeológicos considerados anteriormente. Estes são: (1) troca catiônica; (2) geração de CO₂ na zona do solo; (3) redução bioquímica do sulfato; e (4) oxidação do sulfeto. A discussão enfoca a evolução da água subterrânea, doce ou salobra, situada a centenas de metros da superfície. Sistemas mais profundos, nos quais surgem águas salinas ou salmouras, são abordados na Seção 7.7.

Uma característica marcante na composição química de muitas águas subterrâneas armazenadas em sequências sedimentares estratificadas é a ocorrência de Na⁺ e HCO₃⁻ como íons principais. Em algumas situações, as concentrações de HCO₃⁻ chegam a 2.500 mg/L, equivalente a mais de meia ordem de magnitude acima dos valores típicos de bicarbonato presentes em aquíferos cársticos, compostos por calcário ou dolomito. As águas do tipo Na⁺-HCO₃⁻ ocorrem em depósitos terciários e cretácicos das Planícies Costeiras do Atlântico e do Golfo, nos Estados Unidos (Foster, 1950; Back, 1966), nas rochas terciárias e cretácicas no oeste de Dakota do Norte, Montana, sul de Saskatchewan e Wyoming (Hamilton, 1970; Moran et al., 1978a; Groenewold et al., *no prelo*), e em outras localidades. A presença de Na⁺ e HCO₃⁻ como os íons mais abundantes pode ser explicada pelos efeitos combinados de troca catiônica e dissolução da calcita ou dolomita. Águas ricas em Na⁺ e HCO₃⁻ podem ser produzidas em sequências de camadas que contêm quantidades significativas de calcita ou dolomita e argilominerais com o Na⁺ trocável.

Os dois processos geoquímicos são representados pelas reações

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow 2HCO_3^- + Ca^{2+}$$
 (7.14)

$$Ca^{2+} + 2Na(ad) = 2Na^{+} + Ca(ad)$$
 (7.15)

onde (ad) significa cátions adsorvidos nas argilas. O equilíbrio da Eq. (7.15) é para direita, enquanto existir Na⁺ disponível nos sítios de troca das argilas. A Equação (7.14) evolui para direita enquanto o produto de atividade $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ for menor do que a constante de equilíbrio da calcita (i.e., até que IS_{calcita}<1) e enquanto houver calcita disponível para dissolução. A remoção de Ca²⁺ da solução aquosa pela reação de troca catiônica faz com que a água se torne ou permaneça insaturada em relação à calcita, possibilitando a continuidade da dissolução deste mineral. Quando estes dois processos coexistem abaixo do nível d'água, a dissolução dos carbonatos ocorre sob condições de sistema fechado. O CO₂ dissolvido, expresso como H₂CO₃, é consumido conforme os valores de pH, HCO₃⁻ e Na⁺ aumentam. As relações entre estes parâmetros em águas de baixa salinidade, onde a calcita dissolve-se até alcançar o equilíbrio, são apresentadas na Figura 7.16. Para o intervalo de pH comum das águas subterrâneas, este gráfico indica que, se as baixas concentrações de Ca²⁺ forem mantidas, as concentrações de equilíbrio de HCO₃⁻ serão elevadas.

Nas camadas terciárias e cretácicas situadas nas regiões citadas previamente, são comuns águas subterrâneas cujas concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} são inferiores a poucas dezenas de miligramas por litro e superiores a 1.000 mg/L, no caso de HCO_3^- . O pH destas águas, por sua vez, varia tipicamente entre 7,0 a 8,5.



Figura 7.16 Solubilidade da calcita em água, a 10°C, expressa como uma função do pH, Ca²⁺ e HCO₃⁻. As linhas de solubilidade são traçadas a partir da relação K_{eq} = (Ca²⁺)(HCO₃⁻)/(H⁺).

Para que as águas subterrâneas neste intervalo de pH apresentem elevadas concentrações de HCO_3^- , é necessária uma alta produção de H⁺. Na Região das Planícies, a principal fonte de H⁺ é a oxidação de pirita (FeS₂), considerada um constituinte comum das rochas da região (Moran et al., 1978). Os íons de hidrogênio são liberados a partir da reação

$$\operatorname{FeS}_{2}(s) + \frac{1.5}{4} O_{2} + \frac{7}{2} H_{2}O \rightarrow \operatorname{Fe}(OH)_{3}(s) + 4H^{+} + 2SO_{4}^{2-}$$
(7.16)

A oxidação deste material ocorre na zona de umidade do solo mediante o fornecimento de oxigênio pela atmosfera terrestre. A oxidação de uma quantidade muito pequena de pirita relativa a uma dada massa de material geológico promove uma queda acentuada nos valores de pH da água intersticial. Uma fonte adicional de H⁺ provém da produção de CO_2 no solo da forma usual.

De acordo com as propriedades químicas das águas subterrâneas do tipo Na-HCO₃⁻ nas Planícies Costeiras do Atlântico e do Golfo, Foster (1950), Pearson e Friedman (1970) e Winograd e Farlekas (1974) concluíram que o CO₂ é gerado a uma profundidade bem abaixo do nível d'água ao longo do sistema de fluxo. O gás carbônico reage com a água para formar H₂CO₃, propiciando a dissolução de calcita. Mecanismos como os descritos a seguir foram sugeridos para a geração de CO₂ em profundidade:

Oxidação da matéria orgânica por sulfato:

$$2CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^{-} + HS^{-} + CO_2 + H_2O$$
(7.17)

Carbonificação (diagênese) do lignito:

$$C_n H_2 O \rightarrow \frac{n}{2} CO_2(g) + \frac{1}{2} C_n H_{2n+2}$$
 (7.18)

Em ambientes anaeróbicos, a oxidação da matéria orgânica pode ocorrer pela redução de $SO_4^{2^-}$. Este processo, que requer ação catalisadora de bactérias anaeróbicas, é geralmente identificado em amostras de água pelo odor característico de ovo podre a partir da geração de H_2S ($HS^- + H^+ = H_2S$). Águas subterrâneas cujo CO_2 foi gerado pela redução de $SO_4^{2^-}$ normalmente possuem baixas concentrações deste ânion e, por causa disso, distinguem-se daquelas com altas concentrações de NaHCO₃, cuja evolução está associada apenas à dissolução de calcita e aos processos de troca iônica.

Algumas sequências estratificadas de depósitos continentais e deltaicos contêm quantidades apreciáveis de linhito. Foster (1950) e Winograd e Farlekas (1974) sugeriram que a carbonificação, um processo em que a temperatura e pressão em ambiente anaeróbico eliminam progressivamente a matéria volátil reduzida que subsequentemente se oxida na conversão do linhito para o carvão, é uma importante fonte de CO_2 em algumas áreas das Planícies Costeiras do Atlântico e do Golfo. No entanto, esse processo pode não ser uma fonte importante de gás carbônico em depósitos ricos em linhito na Região das Grandes Planícies.

Já ilustramos como a água subterrânea armazenada em sedimentos estratificados ou inconsolidados pode seguir diversos caminhos de evolução geoquímica, dependendo de fatores como a sequência de encontros, taxas relativas de dissolução, disponibilidade e solubilidade mineral, presença de matéria orgânica e bactérias, condições de CO₂, além da temperatura. Ainda que geralmente seja possível explicar a composição química da água subterrânea atual mediante modelos baseados nos fatores indicados acima, a hidroquímica dos sistemas de fluxo da água subterrânea sofre mudanças progressivas e sobretudo irreversíveis durante longos períodos do tempo geológico, à medida que a água subterrânea atravessa continuamente os materiais geológicos. As pequenas quantidades de gipsita de outros minerais solúveis que fortemente influenciaram a evolução química da água subterrânea em muitos sistemas hidrogeológicos são gradualmente removidas desses sistemas. O Na⁺ que é substituído por Ca²⁺ nas águas subterrâneas ricas em sódio, é removido dos sítios de troca dos argilominerais. Minerais silicáticos como feldspatos e micas são continuamente transformados em argilominerais. As características dos perfis de solo nas áreas de recarga são alteradas lentamente pelos processos de lixiviação durante os sucessivos eventos de infiltração. Durante milhares ou milhões de anos tais mudanças afetam a composição e a morfologia da crosta terrestre. Os efeitos da geoquímica da água subterrânea ao longo da escala de tempo geológico serão abordados no Capítulo 11. Em uma escala de tempo mais bem mais recente, correspondente às últimas dezenas

330

ou centenas de anos, as atividades antrópicas têm afetado a composição química das águas subterrâneas. No Capítulo 9, serão descritos alguns exemplos específicos de como tais atividades estão degradando a qualidade deste recurso.

7.6 Interpretação Geoquímica a Partir da Datação com ¹⁴C

Na Seção 3.8 foram apresentados os princípios do método de datação das águas subterrâneas com o ¹⁴C. O objetivo aqui é descrever algumas maneiras pelas quais os processos geoquímicos podem causar idades das águas subterrâneas que foram ajustadas ou correlacionadas a diferir daquelas idades de ¹⁴C obtidas através do decaimento ou não correlacionadas. A etapa inicial para a determinação da idade das águas subterrâneas pelo método do ¹⁴C consiste em precipitar vários gramas ou mais de carbono inorgânico, geralmente sob a forma de BaCO₃ ou SrCO₃, de uma amostra de água de 50-100 litros. A seguir determina-se por contagem radiométrica a porcentagem de ¹⁴C (i.e., a atividade específica) do carbono extraído do precipitado. O conteúdo de ¹⁴C do carbono moderno.

Baseada nesta relação, a Eq. (3.111) indica a idade não corrigida de uma amostra a partir dados de ¹⁴C. Para se considerar o aporte de carbono morto na água subterrânea em função dos efeitos de dissolução mineral abaixo do nível d'água, adotaremos um fator de ajuste, representado por Q, onde

$$t = -8.270 \ln R + 8.270 \ln Q \tag{7.19}$$

Q é a fração de carbono inorgânico total dissolvido gerada abaixo do nível d'água por dissolução mineral ou oxidação da matéria orgânica. Assume-se que este aporte de carbono é *isento* de ¹⁴C. Para o carbono inorgânico na água proveniente dos processos de dissolução mineral na zona não-saturada, assume-se que exerça pouca influência no conteúdo do ¹⁴C da água devido ao seu rápido equilíbrio com o ¹⁴C do ar do solo, que contém ¹⁴C em níveis "modernos". Esta definição de Q é consistente com aquela apresentada por Wigley (1975). O foco desta discussão abrange as condições que afetam Q e as formas para estimá-lo numericamente. Q corresponde à proporção entre a adição inicial de carbono inorgânico na água subterrânea, sob condições onde o carbono em solução mantém um teor de ¹⁴C igual ao do carbono moderno, *e* o conteúdo de carbono inorgânico total dissolvido na amostra.

O significado de Q será discutido mediante alguns exemplos, cuja premissa é de que águas de diferentes origens não se misturam. Consideremos uma situação em que a água se infiltra no solo e que ao atravessar a zona de produção de CO_2 , haverá um enriquecimento em 100 mg/L de carbono inorgânico dissolvido, oriundo do CO_2 e da dissolução de calcita. A água, então, se movimenta ao longo do sistema de fluxo, sem

dissolução adicional de calcita, em direção a um local onde uma amostra é coletada. Neste caso, o valor de Q para a amostra de água será igual a 1, pois a dissolução de minerais carbonáticos produz um conteúdo de ¹⁴C na água igual àquele proveniente do carbono moderno, independentemente das quantidades de ¹⁴C na calcita ou dolomita que se dissolvem no solo. Quando há dissolução de carbonatos na zona não-saturada, geralmente há produção de quantidade suficiente de CO_2 pela decomposição da matéria orgânica moderna, de modo a manter o equilíbrio dos conteúdos de ¹⁴C entre a água e o solo. É de pouca importância que a matéria orgânica presente no solo possua dezenas ou mesmo algumas centenas de anos, pois tais períodos de tempo são relativamente curtos quando comparados à meia-vida do ¹⁴C (5.730 anos).

Em um segundo exemplo, a água no solo enriquece em 100 mg/L de carbono inorgânico dissolvido sob condições de sistema aberto (ou seja, em equilíbrio com a atmosfera) e, então, adquire mais 100 mg/L de carbono inorgânico em função da dissolução de calcita e dolomita, abaixo do nível d'água. Nessas condições, o valor de Q é 0,5. Quase toda calcita e dolomita que ocorre em sistemas hidrogeológicos é desprovida de ¹⁴C mensurável, pois ambos se originaram centenas de milhares ou milhões de anos atrás. Quando esses minerais são muito antigos, o conteúdo de ¹⁴C original é totalmente consumido por decaimento radioativo. A adição de carbono inorgânico dissolvido nas águas subterrâneas, em sistema fechado, é responsável pela diluição do carbono inorgânico original na água com o carbono não radioativo. Assim, o valor de Q será 0,5, uma vez que esta é a razão entre o ¹⁴C moderno e o carbono total, que é a soma do carbono original e aquele adicional, não radioativo.

No terceiro exemplo, as águas subterrâneas descritas anteriormente movem-se ao longo dos caminhos de fluxo em direção a uma zona em que o conteúdo total de carbono orgânico dissolvido, oriundo da dissolução de carbonatos, aumenta ainda mais. O valor de Q, portanto, torna-se menor. Por exemplo, se a água ingressa em uma porção onde o CO₂ é gerado pela redução de sulfato e a calcita é dissolvida pelo aumento de gás carbônico e da troca catiônica Na-Ca, o carbono adicional deverá ser desprovido de ¹⁴C. A matéria orgânica que ocorre nas camadas geológicas é normalmente muito antiga e, portanto, não possui um conteúdo significativo de ¹⁴C. Se a água adquire 100 mg/L de carbono inorgânico da matéria orgânica e da calcita, o valor de Q será 100/300 = 0,33.

Em outro exemplo, vamos considerar a água subterrânea que percola as rochas graníticas totalmente desprovidas de minerais carbonáticos. Conforme a água se movimenta na área de recarga, ela se enriquece em CO_2 a uma pressão parcial de 10^{-2} bar e temperatura de 15°C. A concentração de carbono inorgânico dissolvido é, portanto, de 21 mg/L e como o pH da água em equilíbrio com P_{CO2} é 5,0, o carbono inorgânico dissolvido está praticamente sob forma de H_2CO_3 . Estes resultados foram obtidos usando os cálculos descritos na Seção 3.5. O fato de que a maior parte do carbono inorgânico dissolvido existe como H_2CO_3 pode ser deduzido a partir da Figura 3.5(a). À medida a água se move ao longo da direção de fluxo no granito, o pH e a concentração de HCO_3^- aumentarão gradualmente em decorrência da dissolução dos

silicatos como feldspatos e micas. Eventualmente o pH pode alcançar valores superiores a 7 e quase todo o carbono inorgânico dissolvido ocorrerá como HCO_3^- . O valor de Q, no entanto, permanecerá unitário enquanto estas mudanças ocorrem, já que nenhum carbono inorgânico novo é adicionado à água pela massa de rocha.

Esses exemplos demonstram que o parâmetro *Q* pode diminuir em algumas ocasiões conforme a água subterrânea evolui quimicamente ao longo dos fluxos regionais. Caso se queira obter estimativas úteis a respeito da "verdadeira" idade das águas subterrâneas mediante datação por ¹⁴C, primeiramente é necessário se compreender com algum detalhe a geoquímica do carbono inorgânico presente na água. Isso pode ser feito a partir de modelos conceituais como os descritos nos itens anteriores deste capítulo. Tais modelos podem ser testados e melhorados, usando os dados de ¹³C do carbono inorgânico das águas subterrâneas e das fontes de carbono no meio poroso. Discussões mais detalhadas a respeito dos métodos de correções das idades calculadas com o ¹⁴C baseados na interpretação de dados hidroquímicos e de ¹³C são apresentadas por Pearson e Hanshaw (1970), Wigley (1975) e Reardon e Fritz (1978).

Apesar dos exemplos acima, atenção foi dada ao fato de que a diluição do ¹⁴C por processos geoquímicos pode exercer grande influência na datação das águas subterrâneas por ¹⁴C, é importante ressaltar que as idades obtidas pelo método do ¹⁴C, no entanto, podem ser úteis em muitos tipos de investigações hidrológicas subsuperficiais. Dados de ¹⁴C podem contribuir com informações preciosas, apesar das incertezas consideráveis nas estimativas dos valores de *Q*. Em diversas ocasiões cálculos muito precisos a respeito da idade não são fundamentais para resolver o problema. Por exemplo, saber se a água possui idade de 15.000 ou 30.000 anos pode não ser crucial se existe certa confiabilidade na informação que a idade encontra-se neste intervalo, ou é até mais antiga. Considerando-se esta premissa, é uma sorte que as grandes incertezas quanto às determinações de *Q* para águas antigas tenham pouca influência no cálculo da idade da água subterrânea.

Por exemplo, se a idade não corrigida de uma amostra de água subterrânea é de 40.000 anos e o valor de Q for igual a 0,7, o valor corrigido, usando a Eq. (7.19), será de 37.050 anos. Se a incerteza associada ao Q for grande, por exemplo ± 0,2, o intervalo de idade calculado a partir do método do ¹⁴C variará entre 34.250 e 39.135 anos. Devido à escala logarítmica dos parâmetros na Eq. (7.19), o efeito de Q será pequeno para grandes valores t.

Em um dos casos hipotéticos mostrados anteriormente, o valor de Q calculado foi 0,3. É importante ressaltar que, em situações reais, isto seria considerado um valor extremo. Mook (1972) sugeriu, como regra geral, que o valor de Q de 0,85 corresponde a uma estimativa razoável para muitas situações. Wigley (1975) mostrou que em cenários onde não há geração de CO₂ na zona saturada é muito improvável que Q seja inferior a 0,5.

Espera-se que nas próximas décadas haja um maior interesse em se identificar áreas cujas águas subterrâneas sejam antigas. Isso acontecerá à medida que houver maior interesse da sociedade em consumir água isenta de diversos produtos químicos que vêm sendo lançados no ciclo hidrológico. Alguns aquíferos profundos compostos por águas salinas ou salmouras e isolados da hidrosfera podem ser úteis para a disposição de resíduos. Por estas e outras razões, a identificação de como o ¹⁴C se distribui nas águas subterrâneas nos primeiros milhares de metros da crosta terrestre será importante nos próximos anos

7.7 Efeitos-Membrana em Bacias Sedimentares Profundas

Neste livro serão enfocados principalmente os processos e características dos sistemas hidrogeológicos situados nas primeiras centenas de metros da crosta terrestre. Nestas localidades, em geral, as temperaturas são inferiores a 30°C e as tensões de confinamento pequenas. No entanto, a maior parte da água subterrânea da crosta terrestre localiza-se a maiores profundidades, onde as temperaturas e as pressões são muito maiores do que aquelas consideradas anteriormente. As características químicas das águas nessas profundidades são comumente muito diferentes daquelas mais rasas. Os efeitos da temperatura e pressão na solubilidade dos minerais e complexações iônicas, aliados às maiores idades das águas profundas, são fatores que produzem distintas composições das águas. Águas salinas e salmouras são comuns a maiores profundidades, embora também possa ocorrer águas salobras em algumas áreas.

Dentre os efeitos que influenciam a evolução química das águas subterrâneas em sistemas de fluxo profundo, selecionaremos apenas um, denominado *efeito-membrana*, como base para uma discussão mais detalhada. Outros efeitos são resultantes das extensões dos processos químicos descritos para os sistemas rasos. O *efeito-membrana*, no entanto, é relativamente exclusivo para os sistemas profundos em rochas sedimentares estratificadas. Para discussões mais detalhadas, sugere-se ao leitor os trabalhos de White (1957), Graf et al. (1965), Clayton et al. (1966), van Everdingen (1968b), Billings et al. (1969) e Hitchon et al. (1971). Para uma revisão sobre os estudos geoquímicos das águas subterrâneas em locais de altas temperaturas, propõe-se o trabalho de Barnes e Hem (1973).

Quando a água e os solutos são transportados ao longo de membranas semipermeáveis sob a influência de gradiente hidráulico, a passagem de solutos iônicos através das mesmas é restrita quando comparada à da água (vide Item 3.4). As concentrações no lado da entrada dos solutos na membrana, portanto, aumentam em relação às da saída. Este efeito de exclusão iônica é conhecido como *filtração de sais*, *ultrafiltração* ou *hiperfiltração*. A filtração de sais também pode existir na ausência de gradientes hidráulicos significativos em situações onde o movimento diferencial de íons ocorre devido à difusão molecular. Os efeitos da filtração de sais causados pela ação dos folhelhos, foram inicialmente propostos por Berry (1959) como um importante

processo em bacias sedimentares. O conceito foi também utilizado por Bredehoeft et al. (1963) para explicar a concentração de salmoura em rochas sedimentares estratificadas. Esse processo foi demonstrado em laboratório por Hanshaw (1962), McKelvey e Milne (1962), Hanshaw e Coplen (1973), Kharaka e Berry (1973) e Kharaka e Smalley (1976). Acredita-se que as propriedades das membranas dos materiais argilosos devem-se às cargas não balanceadas das superfícies e bordas dos grãos de argila. Como indicado na Seção 3.7, a carga elétrica resultante nos grãos de argila é negativa, propiciando a adsorção de um grande número de cátions hidratados nas superfícies dos argilominerais. Em função de um número muito menor de sítios positivos nas bordas dos grãos de argila e de cargas locais não balanceadas decorrentes da camada ou camadas de cátions adsorvidos, há também uma tendência de que os ânions sejam incluídos nesta microzona de íons e moléculas de água situada no entorno dos grãos de argila. A capacidade das argilas e do folhelho em promover a filtração de sais se dá quando os grãos de argila são compactados de tal forma que as camadas de íons adsorvidos e as moléculas de água associadas ocupam uma grande proporção do espaço poroso remanescente. Como os cátions são as espécies predominantes nas microzonas que envolvem os grãos de argila, o fluido, que é relativamente imóvel nos poros compactados, desenvolve uma carga positiva. Portanto, quando uma solução aquosa eletrolítica atravessa os poros como resultado de um gradiente externo ou difusão molecular, os cátions em solução são repelidos. Para se manter a neutralidade elétrica ao longo da membrana, a passagem dos ânions pela membrana também é restrita. Ligeiras variações de carga causadas por uma pequena migração diferencial de cátions e ânions, conhecidas como potenciais de fluxo, produzem correntes elétricas na membrana. O potencial de fluxo também contribui para a retardação dos cátions no fluido forçados através da membrana.

Como uma forma conveniente de se expressar a eficiência da membrana de argila em retardar o fluxo das espécies iônicas, Kharaka e Smalley (1976) estabeleceram o conceito de *taxa de filtração* como sendo a razão entre as concentrações de entrada e saída das espécies em solução.

Berry (1969) e van Everdingen (1968c) descreveram os fatores que influenciam os efeitos da filtração em membranas em ambientes geológicos. Por causa das diferenças no raio iônico e na carga, há variações relativamente grandes nas taxas de filtração para os cátions maiores que ocorrem nas águas subterrâneas. Os cátions bivalentes são filtrados com mais eficiência que os monovalentes. O efeito-membrana é maior sob baixas taxas de fluxo da água subterrânea. Diferenças significativas nas taxas de infiltração entre os cátions monovalentes e bivalentes nem sempre ocorrem e, mediante algumas condições experimentais, esta tendência é revertida (Kharaka e Smalley, 1976). A temperatura do fluido também exerce um efeito considerável nas taxas de filtração. Nos experimentos de laboratório utilizando bentonita compactada, Kharaka e Smalley (1976) observaram que as taxas de filtração para os metais alcalinos e alcalinos-terrosos chegam a reduzir-se até à metade entre 25 e 80°C. Eles atribuíram esta mudança ao efeito da temperatura na natureza e no grau de hidratação catiônica. Experimentalmente, Coplen (1970) notou que tanto hidrogênio como oxigênio são fracionados por meio das membranas de montmorilonita. Em função das diferenças de massa, ²H e ¹⁸O acumulam-se no lado de alta pressão da membrana. Outra importante conclusão obtida a partir dos experimentos laboratoriais, mediante o uso de diferentes tipos de argila, é que aquelas com maior capacidade de troca catiônica possuem alta eficiência na filtração iônica. As argilas montmoriloníticas, portanto, são muito mais eficientes que as cauliníticas.

Se a filtração de sais, de fato, exerce uma influência significativa na evolução geoquímica das águas subterrâneas em bacias sedimentares, os efeitos deveriam ser visíveis quando a distribuição espacial de cátions e ânions fosse investigada em ambientes profundos onde as águas fluem ou sofrem processos de difusão ao atravessarem as camadas de argila ou folhelho. Combinação de dados químicos e potenciométricos que demonstre claramente os efeitos da filtração do sal em zonas profundas no interior de bacias sedimentares é extremamente difícil de se obter. Isto acontece por causa das condições hidrodinâmicas e estratigráficas que, em geral, são demasiadamente complexas em relação ao número e distribuição das sondagens e dos poços de monitoramento de água subterrânea normalmente disponíveis em investigações desta natureza. Apesar disso, a hipótese da filtração de sais tem sido considerada por muitos pesquisadores como uma explicação razoável para a ocorrência de composições químicas anômalas das águas subterrâneas em várias bacias sedimentares profundas na América do Norte e Europa. Embora teorias alternativas, fundamentadas na interação rocha-água ou em diferentes interpretações hidrodinâmicas possam ser defensáveis em algumas dessas situações, não há dúvidas de que a filtração de sais é, em muitos casos, um fator importante. Em alguns trabalhos, a distribuição dos isótopos estáveis ¹⁸O e ²H tem sido usada como uma ferramenta adicional para a interpretação dos dados químicos e hidrodinâmicos (Graf et al., 1965; Hitchon e Friedman, 1969; Kharaka et al., 1973).

Todos os experimentos laboratoriais que foram conduzidos com base nas propriedades das membranas de argilas e folhelhos mostraram que grandes tensões efetivas devem ser aplicadas para se obter uma eficiência significativa na filtração dos sais. De acordo com tais ensaios, parece muito improvável que este processo exista na maioria dos depósitos sedimentares em profundidades inferiores a 500-1.000m a partir da superfície do solo. Se a filtração de sais ocorresse comumente em profundidades mais rasas, a bem conhecida generalização que afirma que as concentrações de sólidos totais dissolvidos na água subterrânea tende a aumentar, ao longo do sentido de fluxo seria claramente inválida para muitas áreas.

Um problema não solucionado, no entanto, é se depósitos argilosos como os de tilitos argilosos submetidos a tensões de confinamento muito elevadas em um determinado período do tempo geológico podem ou não manter significativamente as propriedades da membrana após o desaparecimento de tais esforços. Esta questão é de particular relevância em regiões de terrenos sedimentares que foram varridos por geleiras. As geleiras continentais que atravessaram a maior parte do Canadá e o norte dos Estados Unidos possuíam espessuras de vários quilômetros. Em situações onde a pressão de fluidos subglaciais se dissipou durante o período de carga glacial, os depósitos argilosos sob as geleiras foram submetidos a grandes tensões efetivas verticais. Se as argilas destes depósitos mantiveram ou não capacidades significativas de efeito-membrana após o período de degelo e restabelecimento das condições crustais anteriores (rebote) ainda é uma questão ainda não solucionada. Schwartz (1974) e Wood (1976) invocaram o conceito de filtração de sais em depósitos glaciais argilosos como uma hipótese para explicar algumas tendências anômalas na composição química em dados de poços rasos localizados em áreas de tilitos argilosos no sul de Ontário e Michigan. As evidências de campo observadas pelos autores não são claras e esta hipótese ainda precisa ser avaliada a partir de estudos em outros locais, ou mediante testes de laboratório realizados nesses depósitos a fim de verificar se são capazes filtrar os sais.

7.8 Taxas de Processos e Difusão Molecular

Até o momento, deu-se ênfase à dissolução mineral e às reações de troca como os processos que operam dentro de uma situação de equilíbrio químico. As condições de equilíbrio são comumente observadas em experimentos de laboratório e são passíveis de descrição utilizando-se os conceitos de termodinâmica. Na natureza, contudo, os processos hidroquímicos evoluem muito lentamente, mesmo quando considerados na escala de tempo geológico. Como as taxas de muitas reações são lentas, a massa de água subterrânea permanece insaturada em relação aos minerais que constituem o meio poroso. As taxas podem ser lentas pois os íons não são facilmente liberados das estruturas cristalinas, ou porque o fluxo de água e dos produtos de reação entre a massa da água que flui e a superfície cristalina é lento, ou porque várias reações estão envolvidas, onde uma delas é lenta, determinando, assim, a taxa de reação no sistema. Materiais geológicos não fraturados, como cascalho, areia, silte e argila, caracterizam-se pela enorme variedade de tamanho dos poros. A maior parte da água move-se através dos poros maiores. É esta água que é coletada quando os poços ou piezômetros são amostrados. A superfície sobre a qual as reações ocorrem, entretanto, é primordialmente a que engloba os poros menores. A área de superfície que abrange os poros maiores, na qual ocorre a maior parte do fluxo de água subterrânea, representa apenas uma pequena fração da superfície dos poros menores. Os processos pelos quais a maior parte da massa de água subterrânea adquire sua composição química podem ser fortemente influenciados pela taxa de transferência de água e de produtos de reação das superfícies dos poros menores para a água dos poros maiores. Esta taxa pode ser lenta. É razoável esperar que em muitas situações esta taxa de transferência seja controlada pela difusão molecular dos produtos de reação através do fluido dos poros

menores para os poros maiores onde são, então, transportados pela água subterrânea em um regime de fluxo ativo controlado hidraulicamente. Seguindo esta linha de raciocínio fica aparente que o tempo necessário para que o equilíbrio seja alcançado em um determinado experimento onde o material particulado reage em um recipiente sob agitação de sólidos e líquidos é normalmente menor do que aquele que ocorre em uma situação em que a água atravessa uma coluna preenchida com material que representa o meio poroso.

O efeito da taxa de transferência dos produtos de reação da superfície dos minerais que compõem o material de preenchimento da coluna para a massa de água que a atravessa é ilustrado na Figura 7.17. Em um campo de fluxo uniforme, a distância para se atingir a saturação, definida como *distância de saturação*, aumenta à medida que a taxa efetiva de transferência dos produtos de reação entre a superfície dos poros e a massa de água diminui [Figura 7.17(a)]. Em um dado sistema de fluxo diferentes minerais podem apresentar distâncias de saturação variadas. A Figura 7.17(b) ilustra o efeito da taxa de fluxo sobre a distância de saturação para uma espécie mineral simples.



Figura 7.17 Diagrama esquemático mostrando a influência da (a) taxa de reação efetiva e da (b) taxa de fluxo sobre a distância ao longo da linha de fluxo para a saturação ser atingida.

Em muitas situações, a relação entre as taxas de fluxo e as de reação efetiva é tal que a água passa por sistemas de fluxo complets sem que muitas espécies minerais presentes na rocha hospedeira alcancem a saturação. Este é particularmente o caso dos aluminossilicatos cujas taxas de reação efetivas são limitadas tanto pela taxa de transferência por difusão dos produtos de reação dos poros menores para os maiores, como pelas lentas taxas de liberação dos íons da estrutura cristalina dos minerais. Maiores detalhes a respeito do efeito das taxas de reação e de difusão na evolução química das águas subterrâneas podem ser adquiridos no trabalho de Paces (1976). Domenico (1977) revisou a teoria dos processos de transporte e as taxas de reação em sedimentos. Os ensaios de laboratório são descritos por Howard e Howard (1967) e Kemper et al. (1975).

Em muitos sistemas hidrogeológicos o fluxo de água subterrânea ocorre predominantemente ao longo de fraturas ou planos de acamamento. Rochas fraturadas

como calcários, siltitos, folhelhos, basaltos ou mesmo depósitos fraturados inconsolidados, como algumas argilas e tilitos argilosos, possuem porosidades consideráveis na matriz não-fraturada dos materiais. Apesar da matriz possuir porosidade significativa, sua permeabilidade é tão baixa que o fluxo é pequeno guando comparado àqueles observados na rede de fraturas. Quando os poços ou piezômetros perfurados nestes materiais fraturados são amostrados, a água coletada corresponde àquela que flui no sistema de fraturas ao invés daquela existente no meio poroso. A composição química dessas amostras, contudo, pode refletir fortemente os resultados dos processos de difusão dos produtos de reação da matriz porosa para as fraturas. As aberturas das mesmas são normalmente pequenas, mesmo em camadas intensamente fraturadas. Em comparação com o fluxo de solutos em fraturas proveniente da difusão que ocorre na matriz porosa, o volume de água na rede de fraturas é normalmente pequeno. O fluxo difusivo a partir da matriz porosa pode, portanto, ser o fator que controla a evolução química da água subterrânea que flui na rede de fraturas. Esta evolução nos sistemas fraturados pode depender da mineralogia da matriz, dos coeficientes efetivos de difusão dos íons na matriz, do espaçamento das fraturas e das variações nas taxas de fluxo nas mesmas. Os aumentos graduais nas concentrações dos íons maiores ao longo dos sentidos de fluxo em sistemas regionais podem ser atribuídos, muitas vezes, aos efeitos de difusão na matriz.

Sugestões de Leitura

- BACK, W.; HANSHAW, B.B. Chemical geohydrology. **Advances in Hydroscience**, v. 1, p. 49-109. 1965.
- GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. **Solutions, Minerals, and Equilibria**. New York: Harper & Row, p. 74-91. 1965.
- HEM, J.D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. **U.S. Geological Survey Water-Supply Paper**, n. 1973, p. 103-230. 1970.
- PACES, T. **Kinetics of Natural Water Systems**. In: PROCEEDINGS SYMPOSIUM INTERPRETATION OF ENVIRONMENTAL ISOTOPES AND HYDROCHEMICAL DATA IN GROUNDWATER HYDROLOGY. Viena: AIEA, p. 85-108. 1976.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. Aquatic Chemistry. New York: Wiley-Interscience, p. 383-417. 1970.

Questões

Diversas questões a seguir requerem cálculos usando a lei de ação das massas e as equações de balanço de carga e de massa. Métodos computacionais apropriados podem ser utilizados a partir das informações apresentadas nos Capítulos 3 e 7. Sugerimos aos estudantes que desconsiderem, nos cálculos, os pares iônicos e complexos. Nas resoluções das questões algum erro será introduzido que poderia ser evitado utilizando-se cálculos mais entediantes. Os erros são geralmente pequenos e a natureza didática das questões não será alterada de forma significativa. Os valores das constantes

de equilíbrio podem ser obtidos no Capítulo 3. Caso não constem no referido capítulo, tais valores podem ser calculados a partir dos dados de energia livre, listados em trabalhos conhecidos como os de Garrels e Christ (1965), Krauskopf (1967) e Barner (1971). Assume-se que a água subterrânea citada nas questões situa-se em profundidades suficientemente rasas e que os efeitos nas diferenças das pressões de fluido diferentes do valor padrão de 1 bar possam ser negligenciados.

- 1. Uma amostra de água de chuva apresenta a seguinte composição química (concentrações em mg/L): K⁺ = 0,3, Na⁺ = 0,5, Ca²⁺ = 0,6, Mg²⁺ = 0,4, HCO₃⁻ = 2,5, Cl⁻ = 0,2, SO₄²⁻ = 15 e NO₃⁻ = 1,2; pH = 3,5; temperatura = 25°C. O pH da amostra pode ser explicado mediante um modelo hidroquímico baseado na hipótese de que a composição química da água possa ser representada pelo equilíbrio entre a mesma e o gás carbônico atmosférico, sendo esta reação o principal processo que controla este parâmetro? Caso contrário, apresente uma alternativa para explicar o controle do pH.
- **2.** Uma água de chuva que infiltra no solo possui pH = 5,7, K⁺ = 0,3, Na⁺ = 0,5, Ca²⁺ = 0,6, Mg²⁺ = 0,4, HCO₃⁻ = 2,5, Cl⁻ = 0,2 e SO₄⁻²⁻ = 0,8 (concentrações em mg/L).
 - (a) No solo, a água se equilibra com o ar cuja pressão parcial de CO_2 (P_{CO2}) é igual a 10^{-2} bar. Nestas condições, calcule as concentrações de H_2CO_3 e HCO_3^- e o pH da água. Assuma que a água não reage com as fases sólidas no solo.
 - (b) No solo, a água que inicialmente possui concentração de oxigênio dissolvido em equilíbrio com o ar atmosférico (ou seja, ~9 mg/L), tem metade desta concentração consumida pela degradação da matéria orgânica e a outra metade pela oxidação do sulfeto de ferro (FeS₂). Assuma que o solo esteja saturado por água quando estes processos ocorrem, que a água não reage com outras fases sólidas e que CO₂ e H₂O são produtos da oxidação da matéria orgânica. Calcule o valor de P_{cO2} , as concentrações de H₂CO₃ e SO₄²⁻ e o pH da água. Qual é o processo que exerce maior controle nos valores de pH, a degradação da matéria orgânica ou a oxidação dos sulfetos?
- **3.**A água com concentração de 4 mg/L de oxigênio dissolvido flui sob o nível d'água em materiais geológicos que contêm 0,5% em peso de pirita (FeS_2) . Nesta porção do aquífero o oxigênio dissolvido é consumido pela oxidação deste mineral. Calcule o pH da água após a reação de oxidação, admitindo que o valor inicial deste parâmetro é 7,9. Considere que a água não reage com outras fases sólidas e que a temperatura é igual a 10°C.

4. Os seguintes resultados foram obtidos a partir da análise química de uma amostra de água subterrânea (concentrações em mg/L); K⁺ = 21, Na⁺ = 12, Ca²⁺ = 81, Mg²⁺ = 49, HCO₃⁻ = 145, Cl⁻ = 17, SO₄²⁻ = 190, Si = 12; pH = 7,3; temperatura = 15°C.

- (a) Há alguma evidência de que esta análise possui erros analíticos significativos? Explique.
- (b) Represente esta análise química mediante os seguintes diagramas: gráfico de barras, diagrama de pizza, diagrama de Stiff, diagrama de Piper, diagrama semi-logarítmico de Schoeller e diagrama de Durov.
- (c) Classifique a água de acordo com as concentrações de cátions e ânions.
- (d) Em qual diagrama não é possível distinguir a análise química desta amostra de outra com diferentes concentrações, mas com porcentagens iônicas semelhantes?

5. Uma amostra de água subterrânea profunda, localizada na base de uma bacia sedimentar, possui condutividade elétrica igual a 300 milisiemens (ou milimhos).

- (a) Estime aproximadamente a concentração de sólidos totais dissolvidos na água (em mg/L).
- (b) Qual é o ânion predominante na água? Explique.

6. Uma amostra de água de poço perfurado em um aquífero cárstico constituído por calcário apresenta a seguinte composição química (concentrações em mg/L): K⁺ = 1,2, Na⁺ = 5,4, Ca²⁺ = 121, Mg²⁺ = 5,2, HCO₃⁻ = 371, Cl⁻ = 8,4 e SO₄⁻²⁻ = 19; pH = 8,1; temperatura = 10°C.

- (a) Supondo que esses dados representam a composição química real da água subterrânea nas proximidades do poço, determine se a mesma é insaturada, saturada ou supersaturada em relação ao calcário.
- (b) O pH foi determinado no laboratório várias semanas após a coleta da amostra. Comente se a hipótese da questão (a) é ou não razoável.
- (c) Supondo que as concentrações dos íons e a temperatura indicadas na questão (a) são representativas das condições *in situ* do aquífero, calcule os valores de pH e a P_{CO2} se a água estivesse em equilíbrio com a calcita no aquífero.

7. Na área de recarga de um sistema hidrogeológico, a água do solo torna-se rica em CO_2 a uma pressão parcial de $10^{-2.5}$ bar. A água infiltra-se pela areia quartzosa, atinge o nível d'água e, então, flui para o aquífero que contém calcita. A água dissolve a calcita até atingir o equilíbrio em uma porção cuja temperatura é de 15° C. Calcule as concentrações de Ca²⁺ e HCO₃⁻ na água, bem como os valores de pH e P_{CO2} após o equilíbrio ser alcançado.

8. Em quais tipos de condições hidrogeológicas espera-se encontrar águas bicarbonatadas com pouco ou nenhum aumento nas concentrações de sólidos totais dissolvidos, ao longo de todo fluxo regional de água subterrânea? Explique.
9. Um aquífero composto por rochas carbonáticas, altamente permeável, possui água com a seguinte composição (concentrações em mg/L) a 5°C: K⁺ = 5, Na⁺ = 52, Ca²⁺ = 60, Mg²⁺ = 55, HCO₃⁻ = 472, Cl⁻ = 16, SO₄²⁻ = 85; pH = 7,47. A água está saturada ou supersaturada em relação à calcita e dolomita. Decide-se injetar água superficial no aquífero com a seguinte composição (concentrações em mg/L): K⁺ = 2,1, Na⁺ = 5,8, Ca²⁺ = 5,2, Mg²⁺ = 4,3, HCO₃⁻ = 48, Cl⁻ = 5, SO₄²⁻ = 3; pH = 6,5. A recarga ocorrerá por meio de uma rede de poços injetores que receberá água superficial segundo um reservatório aerado. Calcule a composição da água injetada no aquífero após atingir o equilíbrio em relação à calcita, a 20°C. Desconsidere os efeitos de mistura entre a água injetada e a do aquífero. Explique porque existe uma grande diferença nas composições químicas das duas águas.

10. Uma amostra de água rica em CO_2 , cujo valor de P_{CO2} no solo é de $10^{-1.5}$ bar, infiltra-se ao longo de um fluxo regional no aquífero que é composto por rocha granítica, ligeiramente fraturada. A água dissolve lentamente a albita, de forma incongruente, até alcançar a saturação em relação a este mineral. Suponha que todas as outras interações entre a água e os minerais constituintes da rocha sejam irrelevantes. Calcule a composição da água [Na⁺, Si(OH)₄, HCO₃⁻, pH e P_{CO2}] após a saturação da albita ser alcançada.

11. Uma amostra de água subterrânea que percola um granito fraturado possui a seguinte composição (concentração em mg/L): $K^+ = 1,5$, $Na^+ = 5,8$, $Ca^{2+} = 10$, $Mg^{2+} = 6,1$, $HCO_3^- = 62$, $Cl^- = 2,1 e SO_4^{-2-} = 8,3$, Si = 12; pH = 6,8. A água adquiriu essa composição química em função da dissolução incongruente do plagioclásio no granito. Devido aos processos de dissolução, formou-se argila nas superfícies das fraturas.

- (a) Indique os tipos de argilominerais ou outros minerais esperados. Suponha que o produto da reação da fase sólida possua estrutura cristalina, ao invés de amorfa.
- (b) O processo de dissolução incongruente poderia causar a diminuição ou aumento da permeabilidade da fratura? Explique.

12. Estime a composição da água que resulta da reação, em 1 L de solução, de 1 mmol de H_2CO_3 com (a) calcita, (b) dolomita, (c) albita, (d) biotita e (e) anortita. Expresse os resultados em milimoles por litro e miligramas por litro. Para cada caso, indique a direção de evolução do pH enquanto ocorre a dissolução.

13. Estudos a respeito de um sistema regional de fluxo de água subterrânea em terreno sedimentar indicam que em parte deste sistema há um grande decréscimo nas concentrações de SO_4^{2-} e um aumento acentuado nos valores de HCO_3^{-} ao longo do sentido de fluxo regional.

- (a) Quais processos geoquímicos poderiam causar tais mudanças nas concentrações desses ânions?
- (b) Indique outras características químicas da água que deveriam mostrar tendências que reforcem sua explicação.

14. A água subterrânea que percola uma camada de arenito estratificado situado dentro de uma sequência sedimentar composta por folhelho, siltito, linhito e arenito, todos de origem deposicional continental, possui a seguinte composição (concentrações em mg/L): K⁺ = 1,2, Na⁺ = 450, Ca²⁺ = 5,8, Mg²⁺ = 7,9, HCO₃⁻ = 1.190, Cl⁻ = 12 e SO₄²⁻ = 20; pH = 7,5; temperatura = 15°C. Qual é a combinação de processos hidrogeoquímicos que poderia explicar esta composição química? Escreva as reações químicas que fundamentam a sua resposta.

15. A água subterrânea move-se em uma camada argilosa que é caracterizada por um coeficiente de seletividade de 0,7 em relação à reação de troca catiônica Mg-Ca, conforme apresentado nas Eqs. (3.105) e (3.107). A capacidade de troca catiônica é de 10 meq/100 g. As frações molares de Ca²⁺ e Mg²⁺ adsorvidos são iguais a 0,5. As concentrações de Ca²⁺ e Mg²⁺ na água são respectivamente 120 e 57 mg/L. Considere que as concentrações de outros cátions sejam desprezíveis. Calcule as concentrações de equilíbrio de Ca²⁺ e Mg²⁺ após a mudança na composição química da água pela reação de troca Ca-Mg.

16. A água subterrânea, a 25°C, circula em uma camada de calcário onde torna-se saturada em relação à calcita. Em seguida ela percola outra camada que contém quantidades consideráveis de gipsita. Calcule a composição da água após atingir o equilíbrio em relação à gipsita. Suponha que a taxa de precipitação da calcita seja muito lenta quando comparada à taxa de dissolução da gipsita. Antes de ingressar na camada que contém gipsita, a água possui a seguinte composição (concentrações em mg/L): K⁺ = 3,3, Na⁺ = 8,1, Ca²⁺ = 101, Mg²⁺ = 9,2, HCO₃⁻ = 310, Cl⁻ = 12 e SO₄²⁻ = 36.

17. Construa um gráfico que ilustre a relação entre as idades não corrigida (não ajustada) e corrigida (ajustada), obtidas a partir da datação com ¹⁴C e do parâmetro *Q*, designados nos Itens 3.8 e 7.6. Considerando um valor específico de *Q*, as diferenças entre as idades corrigidas e não corrigidas são maiores para as águas mais jovens ou mais antigas? Explique porque o método do ¹⁴C, em geral, não é muito útil para datar águas subterrâneas mais novas que alguns milhares de anos.

18. A água ao atravessar a zona não-saturada adquire, como resultado da dissolução em sistema aberto, uma concentração de HCO_3^- equivalente a 96 mg/L e pH igual a 6,1. A seguir, ela atinge o nível d'água e ingressa na zona saturada de um aquífero composto

por dolomito. Neste aquífero, a concentração de HCO_3^- aumenta rapidamente, alcançando o valor de 210 mg/L.

- (a) Qual será o valor de Q a ser utilizado como ajuste na datação da água do aquífero a partir do método do ¹⁴C?
- (b) A água possui uma idade não corrigida igual a 43.300 anos. Qual é a idade corrigida, com base nos valores de *Q* obtidos na questão (a)?

19. Um aquífero horizontal de arenito ocorre entre duas camadas espessas de folhelho. O arenito é composto por quartzo e uma pequena porcentagem de feldspato. A água nesta camada não possui quantidades significativas de sólidos totais dissolvidos através da reação com os minerais do aquífero, ao contrário da água presente nos poros do folhelho, que possui alta concentração de sólidos totais dissolvidos. Considerando várias combinações entre a espessura do aquífero, velocidade da água subterrânea, gradientes de concentração nos aquitardes e os coeficientes de difusão, determine as condições onde a composição química da água no aquífero seria controlada pelo fluxo vertical ocasionado pela difusão molecular dos sólidos totais dissolvidos na camada de folhelho. Suponha que os sólidos totais dissolvidos que ingressam no aquífero estejam distribuídos uniformemente ao longo de toda espessura do arenito como resultado dos mecanismos de dispersão. Você acredita que tais condições poderiam ocorrer na natureza?

20. A água subterrânea A, com um valor de $P_{co2} = 10^{-2}$, possui composição química proveniente da dissolução da siderita (FeCO₃), em sistema aberto, em uma camada que não contém calcita ou dolomita. A água subterrânea B, com o mesmo valor de P_{co2} , apresenta uma composição resultante da dissolução, em sistema aberto, de calcita existente em uma camada sem siderita ou dolomita. As duas águas, ambas em equilíbrio com as suas respectivas fases sólidas, são interceptadas por um poço onde misturam-se em proporções iguais, à medida que o bombeamento ocorre. O sistema possui temperatura de 25°C.

- (a) Calcule as concentrações de cátions e ânions e os valores de pH de cada água.
- (b) Determine a composição da água de mistura extraída pelo poço.
- (c) A mistura é capaz de produzir calcita ou siderita por precipitação?
- (d) Após o lançamento da água bombeada em um tanque a céu aberto, a 25°C, calcita e/ou siderita poderiam precipitar?

ITUL Avaliação de Recursos Hídricos Subterrâneos



Tradutores: Alexandra Rodrigues Finotti, Ana Elisa Silva de Abreu, Anderson Luiz Ribeiro de Paiva, Alexandra Rodrigues Finotti, Bruno Gomes Leguizamon Bertoni, Eltiza Rondino Vasques, Francesco Antonelli, Gerson Cardoso da Silva Jr., Haiany Cristina Ribeiro de Miranda, Ingo Wanfried, João Alberto Oliveira Diniz, Julio Yasbek Reia, Katarina Rempel, Lucas de Queiroz Salles, Malva Andrea Mancuso, Mateus Delatim Simonato, Murilo Cesar Lucas, Otávio Coaracy Brasil Gandolfo, Rauan T. P. Souza, Victor Kovaski Cescani; Diego Nogueira (diagramação); Bianca Souza Krupinsk, Sueli Yoshinaga Pereira e Mirna Neves (líderes de capítulo); Rodrigo Lilla Manzione (gerente); Everton de Oliveira (coordenador).

Nos sete primeiros capítulos deste livro examinamos os princípios físicos e químicos que regem o fluxo da água subterrânea e investigamos as relações existentes entre o ambiente geológico, o ciclo hidrológico e o fluxo natural da água subterrânea. Neste capítulo e nos dois que o seguem, trataremos das interações entre a água subterrânea e o homem. Examinaremos a utilização da água subterrânea como recurso, seu papel como agente de contaminação para o subsolo e vamos avaliar o papel que ela desempenha em uma variedade de problemas geotécnicos.

8.1 Desenvolvimento dos Recursos Hídricos Subterrâneos

Prospecção, Avaliação e Explotação

O desenvolvimento dos recursos hídricos subterrâneos pode ser visto como um processo sequencial de três fases principais. A primeira, consiste na fase de *prospecção*,

na qual técnicas geológicas e geofísicas de superfície e subsuperfície são utilizadas na busca de aquíferos adequados. A segunda fase, de *avaliação*, abrange a determinação de parâmetros hidrogeológicos, o projeto e análise de poços e o cálculo das potencialidades do aquífero. A terceira fase, de *explotação* ou *gestão*, deve incluir a consideração das melhores estratégias de desenvolvimento e avaliação das interações entre a explotação da água subterrânea e o sistema hidrológico regional.

Vale a pena colocar essas três fases numa perspectiva histórica. Na América do Norte e Europa, quase todos os principais aquíferos já foram prospectados e estão sendo usados até certo ponto. A era da verdadeira prospecção dos aquíferos regionais está terminada. Estamos agora num período em que a avaliação detalhada dos aquíferos e uma gestão cuidadosa dos recursos conhecidos assumirá uma maior importância. O arranjo deste capítulo reflete a interpretação das necessidades atuais. Trataremos a prospecção de aquíferos em uma única seção e iremos enfatizar a avaliação e gestão da água subterrânea.

Vamos supor que localizamos um aquífero com potencial aparente. O escopo dos estudos de avaliação e gestão dos recursos deve ser melhor indicado pela seguinte série de perguntas:

1. Onde os poços devem estar locados? Quantos poços são necessários? Qual a taxa de bombeamento eles podem suportar?

2. Qual será o efeito do bombeamento proposto nos níveis d'água regionais?

3. Qual a capacidade de produção do aquífero em longo prazo?

4. O desenvolvimento proposto terá alguma influência prejudicial sobre os outros componentes do ciclo hidrológico?

5. É provável que haja algum efeito colateral indesejável durante o desenvolvimento, como subsidência do terreno ou intrusão salina, que poderia servir como fator limitante para a produção de água?

Este capítulo destina-se a fornecer a metodologia necessária para responder perguntas desse tipo. A medida e estimativa dos parâmetros hidrogeológicos são tratados nas Seções 8.4 a 8.7. Previsões de rebaixamento de um aquífero, a partir de um esquema de bombeamento pré-determinado, podem ser realizadas para situações simples com os métodos analíticos apresentados na seção 8.3. Ambientes hidrogeológicos mais complexos podem exigir a aplicação de técnicas de simulação numérica, tal como apresentado na Seção 8.8, ou técnicas analógicas elétricas, como mostrado na Seção 8.9. A subsidência do terreno será discutida na Seção 8.12 e a intrusão salina na Seção 8.13.

Rendimento do Poço, Rendimento do Aquífero e Rendimento da Bacia

As técnicas de avaliação dos recursos hídricos subterrâneos requerem um conceito do rendimento para a água subterrânea e, talvez surpreendentemente, isto consista num termo ambíguo e difícil de ser abordado. Certamente, o conceito é pertinente, pois um dos principais objetivos da maioria dos estudos sobre recursos hídricos subterrâneos é a determinação das taxas máximas de bombeamento possíveis que são compatíveis com o ambiente hidrogeológico a partir do qual a água será explotada. Essa necessidade de compatibilidade implica que os rendimentos da água subterrânea devem ser vistos em termos de equilíbrio entre o bombeamento da água e as mudanças indesejadas que serão geradas por tal atividade. A mudança mais comum que resulta do bombeamento é o rebaixamento do nível da água; nos casos mais simples, o rendimento da água subterrânea pode ser definido como a taxa máxima de explotação que pode ser permitida assegurando o rebaixamento do nível da água em limites aceitáveis.

O conceito de rendimento pode ser aplicado em várias escalas. Se a nossa unidade de estudo for um único poço, podemos definir o rendimento do poço; se nossa unidade de estudo é um aquífero, podemos definir o rendimento do aquífero; e se nossa unidade de estudo for uma bacia hidrográfica, podemos definir o rendimento da bacia. O rendimento de um poço pode ser definido como a taxa máxima de bombeamento que pode ser fornecida sem rebaixar o nível da água até abaixo do nível da bomba. O rendimento de um aquífero pode ser definido como a taxa máxima de bombeamento que pode ser sustentada pelo aquífero sem causar um declínio inaceitável na carga hidráulica do mesmo. O rendimento de uma bacia pode ser definido como a taxa de retirada que pode ser sustentada pelo sistema hidrogeológico na bacia hidrográfica sem causar reduções inaceitáveis na carga hidráulica do sistema ou que cause alterações inaceitáveis a qualquer outro componente do ciclo hidrogeológico da bacia. À luz dos efeitos da interferência de poços que serão discutidos na Seção 8.3, fica claro que o rendimento de um aquífero é altamente dependente do número e espaçamento dos poços existentes. Se todos os poços de um aquífero altamente utilizado bombearem a uma taxa igual ao rendimento de cada poço, é provável que o rendimento do aquífero seja excedido. À luz do efeito da drenança em aquitardes e da interferência entre aquíferos, temas que serão também discutidos na seção 8.3, fica claro que o rendimento de uma bacia hidrográfica é altamente dependente do número e do espaçamento entre os aquíferos explotados nessa bacia. Se todos os aquíferos forem bombeados a uma taxa igual ao rendimento de cada aquífero é provável que o rendimento da bacia seja excedido.

Esses simples conceitos devem ser úteis ao leitor nas primeiras seções deste capítulo. Contudo, o conceito de rendimento de uma bacia hidrográfica merece reconsiderações em maior profundidade, o que será apresentado na Seção 8.10.

8.2 Prospecção de Aquíferos

Um aquífero é uma formação geológica capaz de produzir uma quantidade de água economicamente viável através de poços. Deve ser poroso, permeável e saturado. Embora os aquíferos possam assumir muitas formas dentro de uma grande variedade de ambientes hidrogeológicos, uma leitura dos dados de permeabilidade e porosidade exemplificados nas Tabelas 2.2 e 2.4 e as considerações das discussões do Capítulo 4 deixam claro que certos depósitos geológicos apresentam maior interesse como

aquíferos. Entre os mais comuns, destacam-se: areias inconsolidadas e cascalhos aluviais, glaciais, lacustres e de deltas; rochas sedimentares, especialmente calcários e dolomitos, arenitos e conglomerados; bem como rochas vulcânicas porosas ou fraturas. Na maioria dos casos, a exploração de aquíferos torna-se uma busca por um ou outro desses depósitos geológicos. Os métodos de exploração podem ser agrupados em quatro categorias: geológico de superfície, geológico de subsuperfície, geofísico de superfície.

Métodos Geológicos de Superfície

Os passos iniciais de um programa de prospecção de água subterrânea são tomados no escritório e não no campo. Muito pode ser aprendido a partir de mapas, relatórios e dados existentes. Para quase toda a América do Norte, existe pelo menos um mapa geológico publicado, em alguma escala; existem mapas de solos ou geológicos, para algumas áreas. Mapas geológicos e relatórios fornecem ao hidrogeólogo uma indicação inicial das formações geológicas de uma área, juntamente com sua estratigrafia e relações estruturais. Mapas de solos ou de geologia superficial, juntamente com mapas topográficos, fornecem uma ideia inicial sobre a distribuição e gênese dos depósitos superficiais não consolidados e as formas de relevo associadas. Mapas hidrogeológicos, hidrogeológicos, geoquímicos e de recursos hídricos disponíveis para uma área.

Interpretações de fotografias aéreas também são amplamente utilizadas na prospecção da água subterrânea. É possível preparar mapas morfológicos, de solos, uso da terra, vegetação e padrões de drenagem a partir de uma fotografia aérea. Cada um desses fatores influencia o sistema natural de fluxo da água subterrânea e/ou a presença de aquíferos potenciais. Way (1979) e Mollard (1973) propuseram manuais de interpretação de fotografias aéreas e ambos incluem um grande número de fotos interpretadas, muitas das quais ilustram feições hidrogeológicas.

Entretanto, mesmo em áreas onde existe quantidade considerável de informações, geralmente é necessário realizar um mapeamento geológico em campo. Do ponto de vista da importância das areias e cascalhos não consolidados como aquíferos potenciais, atenção especial deve ser dada às formas do relevo e à distribuição de depósitos glaciais e aluviais. Onde os depósitos de areia e cascalho são escassos, ou onde estes são superficiais e não saturados, atenção mais detalhada deve ser dada à litologia, estratigrafia e estruturas presentes nas formações rochosas.

Os métodos de mapeamento hidrogeológico descritos na Seção 6.1 são úteis na determinação da escala e profundidade dos sistemas naturais e no mapeamento de suas áreas de recarga e descarga.

Métodos Geológicos de Subsuperfície

Olhar apenas para as manifestações superficiais de um ambiente geológico raramente é suficiente. É improvável que as relações estratigráficas de subsuperfície sejam reveladas totalmente sem uma investigação subterrânea direta. Mais uma vez, o passo inicial geralmente envolve uma pesquisa dos registros disponíveis. Muitos estados e governos exigem que os registros geológicos de todos os poços tubulares estejam disponíveis em um banco de dados para o uso de outros pesquisadores. Estes dados, embora de qualidade variável, muitas vezes podem fornecer ao hidrogeólogo informações consideráveis sobre os acertos e fracassos passados de uma dada região.

Na maioria dos programas de exploração, especialmente aqueles em larga escala para abastecimento industrial ou municipal, é necessário realizar sondagens para delimitar melhor as condições subterrâneas. Os furos de sondagem proporcionam a oportunidade de perfilagem geológica e geofísica e de amostragem de materiais geológicos. Perfurações piloto também podem ser utilizadas para obter amostras de água para análise química e medição do nível freático no local. Programas de perfurações piloto, juntamente com mapas geológicos e registros de poços disponíveis, podem ser interpretados em termos da litologia, estratigrafia e estruturas locais e regionais. Seus registros podem ser usados para preparar seções estratigráficas, blocosdiagrama, indicar espessuras de camadas ou formações e mapas de litofácies. As interpretações hidrogeológicas podem incluir mapas potenciométricos e de isópacas da espessura da zona saturada em aquíferos não confinados. Os resultados de análises da água subterrânea, quando exibidas graficamente usando os métodos do Capítulo 7, podem fornecer evidências importantes sobre o ambiente geoquímico natural, bem como uma medida direta da qualidade da água.

Métodos Geofísicos de Superfície

Existem duas técnicas geofísicas que são utilizadas, até certo ponto, na exploração de aquíferos. São elas o método da *sísmica de refração* e o método da *eletrorresistividade*. O projeto de levantamentos geofísicos que utilizam estas abordagens, assim como a interpretação das medidas geofísicas resultantes, é um ramo especializado das Ciências da Terra. Não se espera que um hidrogeólogo se torne um especialista e, por esta razão, nossa discussão é breve. Por outro lado, *é* necessário que o hidrogeólogo esteja ciente da capacidade e limitações destes métodos. Caso esta breve apresentação não atinja este objetivo, o leitor deve recorrer a uma literatura básica da área de geofísica, tal como Dobrin (1960), ou para os diversos artigos de revisão que tratam especificamente da aplicação da geofísica na prospecção de água subterrânea, tais como McDonald e Wantland (1961), Hobson (1967) ou Lennox e Carlson (1967).

O método da sísmica de refração baseia-se no fato de que as ondas elásticas se propagam com diferentes velocidades através dos diferentes materiais geológicos. Quanto mais denso o material, maior será a velocidade da onda. Quando as ondas elásticas atravessam uma interface geológica que separa duas formações com diferentes propriedades elásticas, a velocidade de propagação da onda modifica-se e suas trajetórias são refratadas de acordo com a lei de Snell. Na exploração sísmica, as ondas elásticas são geradas por uma fonte de energia, geralmente uma pequena explosão, na superfície do terreno. Um conjunto de receptores, chamados *geofones*, é posicionado em uma linha a partir da posição da fonte de energia (ponto de tiro). As ondas geradas na superfície e refratadas sob o ângulo crítico em uma camada de alta velocidade em profundidade, alcançarão os geofones mais distantes antes do que as ondas que se propagam diretamente através da camada superfícial de baixa velocidade. O tempo decorrido entre a liberação de energia da fonte e o tempo de chegada da onda elástica em um geofone é registrado em um *sismógrafo*. Um conjunto de registros sismográficos pode ser usado para gerar um gráfico do tempo de chegada *versus* a distância do ponto de tiro ao geofone e este, por sua vez, com o auxílio de uma teoria simples, pode ser usado para calcular a profundidade das camadas e suas respectivas velocidades sísmicas.

Na pesquisa de água subterrânea, o método da sísmica de refração tem sido utilizado para a determinação de algumas feições como a profundidade do topo rochoso, a presença de paleocanais, a espessura de zonas fraturadas superficiais em rochas cristalinas e a extensão em área de potenciais aquíferos. As interpretações são mais confiáveis nos casos onde exista uma configuração geológica simples de duas ou três camadas, onde as camadas apresentem um grande contraste de velocidade sísmica. A velocidade das camadas deve aumentar com a profundidade; o método não pode identificar uma camada de baixa velocidade (que poderia ser justamente um potencial aquífero poroso) sotoposta a uma camada superficial de alta velocidade. A profundidade de penetração do método da sísmica de refração depende da intensidade de energia da fonte. Para investigações rasas (digamos, até 30 m) os hidrogeólogos têm empregado uma fonte de energia que consiste simplesmente no impacto de uma marreta contra uma placa de aço posicionada na superfície do terreno.

A resistividade elétrica de uma formação geológica é definida como $\rho = RA/L$, onde R é a resistência à passagem de uma corrente elétrica para um bloco unitário com seção transversal de área A e comprimento L. A resistividade controla o gradiente do potencial elétrico que será criado em uma formação sob a influência de uma corrente aplicada. Em uma rocha ou solo saturado, a resistividade é em grande parte dependente da densidade e porosidade do material, assim como da salinidade do fluido saturante. Em um levantamento de eletrorresistividade, uma corrente é injetada no terreno por meio de um par de *eletrodos de corrente* e a diferença de potencial é medida através de um par de *eletrodos de potencial*. O espaçamento entre eletrodos controla a profundidade de penetração. Em cada configuração de eletrodos, uma resistividade aparente é calculada com base na diferença de potencial medida, na corrente aplicada e no espaçamento entre eletrodos. Os conjuntos de medições são tomados sob o modo de *perfis laterais (caminhamento elétrico)* ou *perfis em profundidade (sondagem elétrica vertical)*. No caminhamento, o espaçamento entre os eletrodos é mantido constante à medida que estes são movidos ao longo da linha de levantamento. Esta modalidade proporciona a cobertura da área a uma determinada profundidade de penetração. Pode ser usada para definir limites do aquífero ou para mapear variações laterais da salinidade na água subterrânea. Na *sondagem elétrica vertical*, é feita uma série de medições utilizando diferentes espaçamentos entre eletrodos em um único ponto do terreno. As resistividades aparentes medidas são plotadas *versus* o espaçamento entre eletrodos e as interpretações estratigráficas são feitas por comparação entre a curva resultante com curvas teóricas derivadas de modelos geométricos de simples camadas. A sondagem elétrica tem sido amplamente utilizada para determinar a espessura de aquíferos cascalhosos e arenosos sobrepostos à rocha sã. Também pode ser utilizada para localizar a interface entre água salgada-água doce em aquíferos costeiros. Com frequência é alegado que o método pode "sentir" o nível d´água, mas isso é questionável exceto em depósitos muito homogêneos. Em áreas urbanas o emprego do método é frequentemente dificultado pela presença de dutos, trilhos e cabos que interferem nos campos de corrente.

Os métodos geofísicos de superfície não podem substituir as perfurações, embora eles forneçam dados que conduzem a uma seleção mais inteligente das sondagens, podendo levar a uma redução na quantidade de perfurações necessárias. As interpretações estratigráficas baseadas em medidas de sísmica ou de eletrorresistividade devem ser calibradas com base na informação de sondagens.

Métodos Geofísicos de Subsuperfície

Há uma abordagem geofísica que se tornou uma ferramenta básica na exploração de água subterrânea. Esta abordagem inclui a perfilagem de poços e ensaios por meio de métodos geofísicos em furos. O termo *perfilagem geofísica* engloba todas as técnicas nas quais um sensor é introduzido dentro de um furo de modo a efetuar um registro que pode ser interpretado em termos das características das formações geológicas e dos seus fluidos presentes. As técnicas de geofísica de poço foram originalmente desenvolvidas na indústria do petróleo e a literatura básica sobre a interpretação de perfis geofísicos (Pirson, 1963; Wyllie, 1963) enfatizam aplicações em petróleo. Felizmente, existem vários excelentes artigos de revisão (Jones and Skibitzke, 1956; Patton and Bennett, 1963; Keys, 1967, 1968) que tratam especificamente de aplicações de técnicas de perfilagem geofísica em problemas de águas subterrâneas.

Um programa completo de geofísica de poço, como é realizado na indústria do petróleo, geralmente inclui dois perfis elétricos (potencial espontâneo e resistividade), três perfis radioativos (gama natural, nêutron e gama-gama) e o perfil de cáliper que indica variações no diâmetro do furo. Em aplicações hidrogeológicas, a ênfase geralmente é dada aos perfis elétricos.

O mais simples perfil elétrico é o do *potencial espontâneo*. Ele é obtido com um arranjo de um único eletrodo pontual (monoeletrodo) mostrado na Figura 8.1 com a fonte de corrente desconectada. Ele fornece a medida das diferenças de potenciais naturais que ocorrem entre o eletrodo na superfície e o eletrodo no furo de sondagem. A

origem destes potenciais elétricos naturais ainda não é bem compreendida, mas estão aparentemente relacionados a interações eletroquímicas que ocorrem entre o fluido de perfuração e o complexo rocha-água *in situ*.



Figura 8.1 Arranjo monoeletrodo para perfis de potencial espontâneo e de resistividade em um furo de sondagem.

O segundo perfil elétrico é o de resistividade. Existem diversos arranjos de eletrodos que podem ser usados, mas o mais simples e o mais amplamente utilizado na indústria da água subterrânea é o arranjo monoeletrodo mostrado na Figura 8.1. A diferença de potencial registrada em profundidades diferentes para uma determinada intensidade de corrente resulta em um perfil de resistividade aparente *versus* profundidade.

Os dois perfis elétricos podem ser interpretados conjuntamente em um sentido qualitativo em termos da sequência estratigráfica no furo. A Figura 8.2 mostra um par de perfis monoeletrodos medidos em um furo teste em uma sequência de sedimentos não consolidados do Pleistoceno e Cretáceo Superior em Saskatchewan. A descrição geológica e o perfil geológico no centro são baseados em uma campanha de perfuração e amostragem. A descrição hidrológica dos potenciais aquíferos no local é baseada em uma interpretação conjunta dos perfis geológicos e geofísicos. Na maioria dos ambientes geológicos comuns, as melhores zonas produtoras de água apresentam as mais altas resistividades. Os perfis elétricos geralmente fornecem um detalhe mais preciso para o dimensionamento de filtros de poços.

Dyck et al. (1972) apontam três desvantagens dos perfis elétricos monoeletrodos. Eles não fornecem valores quantitativos da resistividade da formação; eles são afetados pelo diâmetro do furo e pela resistividade do fluido de perfuração; eles possuem apenas um raio de investigação raso. Para enfatizar o primeiro ponto, o perfil

de resistividade na Figura 8.2 registra simplesmente a resistência medida entre os dois eletrodos, ao invés de uma resistividade aparente. Perfis elétricos multieletrodos são mais versáteis. Eles podem ser usados para cálculos quantitativos da resistividade das rochas da formação e de seus fluidos confinados. Estes cálculos estão além do escopo desta apresentação. Campbell e Lehr (1973) fornecem um bom resumo das técnicas. Dyck et al. (1972) fornecem alguns cálculos no contexto de um programa de exploração de águas subterrâneas.



Figura 8.2 Perfil geológico, perfis elétricos, descrição geológica e hidrológica de um furo teste em Saskatchewan (após Christiansen et al., 1971).

Keys (1967, 1968) sugere que os perfis radioativos, especialmente o perfil de gama natural, podem ter aplicação na hidrologia subterrânea. Um conjunto de perfis que pode ser considerado completo para fins hidrogeológicos deve incluir um registro da perfuração (incluindo taxa de penetração), um perfil geológico, um perfil de potencial espontâneo, um perfil de resistividade, um perfil de gama natural e um perfil de cáliper.

Perfuração e Instalação de Poços e Piezômetros

A perfuração de piezômetros e poços, e seu projeto, construção e manutenção, é uma tecnologia especializada que repousa apenas em parte em princípios científicos e de engenharia. Há muitos livros (Briggs e Fiedler, 1966; Gibson e Singer, 1971; Campbell e Lehr, 1973; EUA Environmental Protection Agency, 1973 a 1976) que fornecem um tratamento abrangente da tecnologia de poços. Adicionalmente, Walton (1970) apresenta material sobre os aspectos técnicos da hidrologia das águas subterrâneas, e seu texto inclui muitos casos históricos de instalações de poços e avaliações. Reeve (1965), Hvorslev (1951), Campbell e Lehr (1973) e Kruseman e De Ridder (1970) discutem métodos de construção e instalação de piezômetros. Neste texto, nos limitaremos a uma breve revisão destas importantes questões práticas. A maior parte do que segue foi extraída de Campbell e Lehr (1973).

Os poços são normalmente classificados com base no método de construção e podem ser *escavados* à mão, introduzidos por *percussão* ou *jateamento* sob a forma de poços-ponteira, ou escavados por trado manual ou por uma sonda perfuratriz. A seleção do método de construção depende de questões como a finalidade do poço, o ambiente hidrogeológico, a quantidade de água necessária, a profundidade e o diâmetro previstos, além de fatores econômicos. Poços escavados, perfurados por trado, por jateamento ou poços-ponteira são limitados a profundidades rasas em depósitos não consolidados e para produções relativamente baixas. Para poços mais profundos e de maior produção em depósitos não consolidados, e para todos os poços em rocha, a perfuração é a única opção viável.

Há três tipos principais de equipamento de perfuração: percussora, rotativo e rotativo reverso. A percussora perfura por levantamento e queda de uma sequência de ferramentas suspensas em um cabo. A broca na parte inferior do cabo da ferramenta gira alguns graus entre cada golpe de modo que a face de corte da broca atinja uma área diferente da base do furo a cada golpe. A perfuração é periodicamente interrompida para retirar o material cortado. Com equipamentos de média a alta capacidade, furos de 40 a 60 cm de diâmetro podem ser perfurados até várias centenas de metros de profundidade e furos de diâmetro menor até profundidades maiores. O método de perfuração a percussão é adequado para uma ampla gama de materiais geológicos, mas não é capaz de perfurar tão rapidamente ou tão profundamente quanto os métodos rotativos. Com o método rotativo convencional, o fluido de perfuração é forçado para baixo pelo interior da haste de alta rotação e sai pelas aberturas na broca. O fluido de perfuração retorna para a superfície transportando os fragmentos da perfuração com ele pelo espaço anelar formado entre a parte externa da haste de perfuração e a parede do furo. Num sistema rotativo reverso, a direção da circulação do fluido é invertida. O sistema rotativo reverso é particularmente adequado para perfurar furos de grande diâmetro em formações pouco resistentes e não consolidadas.

O equipamento rotativo convencional é geralmente considerado o mais rápido, mais conveniente e menos dispendioso sistema para operar, especialmente em depósitos não consolidados. As taxas de penetração das sondas rotativas dependem de fatores mecânicos, tais como o peso, tipo, diâmetro e condição da broca e sua velocidade de rotação; a taxa de circulação do fluido de perfuração e suas propriedades; e as características físicas da formação geológica. Em formações rochosas, a capacidade de perfuração (definida como profundidade de penetração por revolução) está diretamente relacionada à resistência à compressão da rocha.

O método rotativo direto é muito dependente do seu sistema de circulação hidráulica. O fluido de perfuração mais utilizado é uma suspensão de argila bentonítica em água, conhecida como *lama de perfuração*. Durante a perfuração, a lama recobre a parede do furo e assim contribui para a estabilidade do furo e evita perdas do fluido de perfuração em formações permeáveis. Quando até a lama de perfuração pesada não pode impedir o desmoronamento das paredes dos furos, o revestimento do poço deve ser colocado à medida que a perfuração prossegue. Desmoronamento, perdas na circulação e condições associadas com o encontro de água fluindo por artesianismo constituem os problemas de perfuração mais comuns.

O projeto de um poço revestido profundo em um aquífero não consolidado deve levar em consideração as instalações de superfície, o revestimento, o equipamento de bombeamento e a entrada de água. Destes, a entrada de água é frequentemente a principal preocupação dos hidrogeólogos. Na primeira metade deste século, era bastante comum permitir a entrada de água para o poço por meio de um conjunto de perfurações ou ranhuras serradas manualmente no revestimento. Atualmente, sabe-se que a produção dos poços pode ser significativamente aumentada com a utilização de filtros de poços. O tamanho das ranhuras de entrada em um filtro de poço bem projetado está relacionado com a distribuição granulométrica do aquífero. O desenvolvimento do poço por bombeamento, ar-comprimido ou lavagem reversa retira as partículas finas da formação aquífera através do filtro, trazendo-as para cima até a superfície. Ao retirar as partículas finas da formação em torno do poço, cria-se um arranjo de pré-filtro natural em torno do filtro que aumenta a eficiência da entrada de água. Em muitos casos, pré-filtro artificial de areia grossa ou cascalho é colocado para melhorar as propriedades da entrada de água para o poço. A Figura 8.3 mostra vários projetos de poços em formações consolidadas e não consolidadas.

A produtividade de um poço é muitas vezes expressa em termos da capacidade específica, C_s , que é definida como $C_s = Q/\Delta h_w$, onde Q é a vazão de bombeamento e Δh_w é o rebaixamento no poço. Nesta equação, $\Delta h_w = \Delta h + \Delta h_L$, onde Δh é o rebaixamento da carga hidráulica do aquífero no local do filtro do poço, e Δh_L é a *perda de carga* causada pelo fluxo turbulento de água através do filtro e na entrada da bomba. Δh é calculado a partir das equações de hidráulica de poços desenvolvidas na Seção 8.3. Δh_L pode ser estimado por métodos descritos em Walton (1970) e Campbell e Lehr (1973). Em geral, $\Delta h_L << \Delta h$.



Figura 8.3 Projetos de poços típicos para formações consolidadas e não consolidadas.

8.3 A Resposta ao Bombeamento dos Aquíferos Ideais

A explotação de uma reserva subterrânea leva a declínios do nível da água que podem limitar a produtividade. Um dos principais objetivos da avaliação dos recursos hídricos subterrâneos é, portanto, a previsão dos rebaixamentos das cargas hidráulicas nos aquíferos em função do planejamento de bombeamento. Nesta seção, será examinada a resposta teórica de aquíferos ideais para o bombeamento. Vamos investigar vários tipos de configuração de aquíferos, mas em cada caso a geometria será suficientemente regular e a condições de contorno suficientemente simples para permitir o desenvolvimento de uma solução analítica para o problema de valor de contorno que representa o caso em questão. Estas soluções, em conjunto com soluções para problemas mais complexos de problemas de valor de contorno que descrevem condições menos ideais, constituem o fundamento do estudo da hidráulica de poços. Esta seção fornece uma introdução ao tópico, mas o material apresentado está longe de incluir todo conhecimento sobre o tema. Existe uma enorme literatura sobre o tema e o leitor interessado é dirigido ao tratamento abrangente de Walton (1970), à monografia de Hantush (1964), ou aos excelentes manuais de Ferris et al. (1962) e Kruseman e de Ridder (1970).

Fluxo Radial a um Poço

As análises teóricas baseiam-se na compreensão da física do fluxo de fluidos em direção a um poço durante o bombeamento. Todos os conceitos necessários foram introduzidos no Capítulo 2. A distinção entre aquíferos *confinados* e *não confinados* foi explanada no referido capítulo, assim como a relação entre o conceito geral de *carga hidráulica* em um sistema geológico tridimensional e o conceito específico da *superfície potenciométrica* em um aquífero bidimensional, horizontal e confinado. Foram apresentadas as definições para os parâmetros hidrogeológicos fundamentais: *condutividade hidráulica, porosidade e compressibilidade*; bem como para os parâmetros do aquífero, derivados dos parâmetros fundamentais: *transmissividade e coeficiente de armazenamento*. Foi explicado que o bombeamento induz gradientes hidráulicos horizontais em direção a um poço e, como resultado, as cargas hidráulicas são reduzidas no aquífero ao redor de um poço durante o bombeamento. É necessário agora que tomemos esses conceitos fundamentais e os coloquemos sob a forma de um problema de valor de contorno, que representa o fluxo para um poço num aquífero, e examinemos a resposta teórica.

Neste ponto, vale a pena recordar (ver a Seção 2.10) que a definição de armazenamento invoca um conceito unidimensional de compressibilidade do aquífero. A letra α na Eq. (2.63) é a compressibilidade do aquífero na direção vertical. As análises realizadas a seguir supõem, de fato, que as mudanças no estresse efetivo induzidas pelo bombeamento do aquífero são muito maiores na direção vertical do que na horizontal.

O conceito de armazenamento do aquífero inerente ao termo *coeficiente de armazenamento* também implica em uma liberação instantânea de água de qualquer volume elementar no sistema quando a carga cai naquele elemento.

Vamos começar a nossa análise com a configuração de aquífero mais simples possível. Considere um aquífero que é (1) horizontal, (2) confinado entre formações impermeáveis no topo e na base, (3) infinito em sua extensão horizontal, (4) de espessura constante e (5) homogêneo e isotrópico em relação aos seus parâmetros hidrogeológicos.

Para efeitos da nossa análise inicial, limitemos ainda mais o nosso sistema ideal: (1) existe apenas um único poço de bombeamento no aquífero, (2) a taxa de bombeamento é constante com o tempo, (3) o diâmetro do poço é infinitesimalmente pequeno, (4) o poço penetra todo o aquífero e (5) a carga hidráulica no aquífero antes do bombeamento é uniforme em todo o aquífero.

A equação diferencial parcial que descreve o fluxo saturado em duas dimensões em um aquífero confinado com transmissividade T e coeficiente de armazenamento S foi desenvolvida na Seção 2.11, na forma da Eq. (2.77):

$$\frac{{}^{2}h}{x^{2}} + \frac{{}^{2}h}{y^{2}} = \frac{S}{T}\frac{h}{\partial t}$$

É evidente que os rebaixamentos da carga hidráulica ao redor de um poço em bombeamento terão simetria radial em nosso sistema ideal, por isso é vantajoso converter a Eq. (2.77) para coordenadas radiais. A conversão é realizada através da relação $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ e a equação do fluxo torna-se (Jacob, 1950):

$$\frac{\partial^2 2h}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial r} = \frac{S}{T} \frac{\partial h}{\partial t}$$
(8.1)

A região matemática de fluxo, conforme ilustrado na visão em mapa da Figura 8.4, é uma linha horizontal unidimensional através do aquífero, de r = 0 no poço até $r = \infty$ na extremidade infinita.

A condição inicial é:

$$h(r, 0) = h_0 \quad \text{para todo } r \tag{8.2}$$

onde h_0 é a carga hidráulica inicial constante.

Nas condições de contorno, assume-se que não há rebaixamento das cargas hidráulicas na fronteira infinita:

$$h(\infty,t) = h_0$$
 para qualquer tempo t (8.3)

e uma taxa de bombeamento constante $Q[L^3/T]$ no poço:

$$\lim_{r \to 0} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right)^n = \frac{Q}{2\pi T} \qquad \text{para } t > 0 \tag{8.4}$$

A condição (8.4) é o resultado da aplicação direta da lei de Darcy na face do poço.

A solução h(r,t) descreve o campo de cargas hidráulicas a qualquer distância radial r em qualquer tempo após o início do bombeamento. Por razões que devem ficar claras com uma visualização cuidadosa da Figura 8.4, as soluções são frequentemente apresentadas em termos do rebaixamento da carga $h_0 - h(r, t)$.



Figura 8.4 Fluxo radial a um poço em um aquífero confinado horizontal.

A Solução de Theis

Theis (1935), no que deve ser considerado uma descoberta fundamental no desenvolvimento dos métodos hidrológicos, utilizou uma analogia com a teoria do fluxo de calor para chegar a uma solução analítica para a Eq. (8.1) sujeita às condições de contorno e iniciais das Eqs. (8.2) a (8.4). Sua solução, escrita em termos do rebaixamento, é:

$$h_0 - h(r, t) = \frac{Q}{4\pi T} \int_u^\infty \frac{e^{-u} du}{u}$$
(8.5)

onde:

$$u = \frac{r^2 S}{4Tt} \tag{8.6}$$

A integral na Eq. (8.5) é bem conhecida em matemática. É chamada de *integral exponencial* e tabelas com seus valores são amplamente disponíveis. Para a definição específica de *u* dada pela Eq. (8.6), a integral é conhecida como a *função de poço, W(u)*. Com essa notação, a Eq. (8.5) fica:

$$h_0 - h = \frac{Q}{4\pi T} \cdot W(u) \tag{8.7}$$

A Tabela 8.1 proporciona os valores de W(u) versus u e a Figura 8.5(a) mostra a relação W(u) versus 1/u graficamente. Essa curva é comumente chamada de *curva de Theis*.

Se as propriedades do aquífero, $T \in S$, e a taxa de bombeamento, Q, são conhecidas, é possível predizer o rebaixamento da carga hidráulica em um aquífero confinado a qualquer distância r do poço em qualquer tempo t após o início do bombeamento. É necessário simplesmente calcular u na Eq. (8.6), procurar o valor de W(u) na Tabela 8.1 e calcular $h - h_0$ da Eq. (8.7). A Figura 8.5(b) mostra um gráfico com a representação de $h_0 - h$ versus t para um conjunto específico de parâmetros anotados na figura. Um conjunto de medições de rebaixamento versus tempo tomadas em campo em um piezômetro posicionado em um aquífero ideal com essas propriedades mostraria esse tipo de registro.

u	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
$\times 1$	0.219	0.049	0.013	0.0038	0.0011	0.00036	0.00012	0.000038	0.000012
$\times 10^{-1}$	1.82	1.22	0.91	0.70	0.56	0.45	0.37	0.31	0.26
$\times 10^{-2}$	4.04	3.35	2.96	2.68	2.47	2.30	2.15	2.03	1.92
$ imes 10^{-3}$	6.33	5.64	5.23	4.95	4.73	4.54	4.39	4.26	4.14
\times 10 ⁻⁴	8.63	7.94	7.53	7.25	7.02	6.84	6.69	6.55	6.44
\times 10 ⁻⁵	10.94	10.24	9.84	9.55	9.33	9.14	8.99	8.86	8.74
imes 10 ⁻⁶	13.24	12.55	12.14	11.85	11.63	11.45	11.29	11.16	11.04
\times 10 ⁻⁷	15.54	14.85	14.44	14.15	13.93	13.75	13.60	13.46	13.34
$ imes 10^{-8}$	17.84	17.15	16.74	16.46	16.23	16.05	15.90	15.76	15.65
imes 10 ⁻⁹	20.15	19.45	19.05	18.76	18.54	18.35	18.20	18.07	17.95
imes 10 ⁻¹⁰	22.45	21.76	21.35	21.06	20.84	20.66	20.50	20.37	20.25
\times 10 ⁻¹¹	24.75	24.06	23.65	23.36	23.14	22.96	22.81	22.67	22.55
imes 10 ⁻¹²	27.05	26.36	25.96	25.67	25.44	25.26	25.11	24.97	24.86
imes 10 ⁻¹³	29.36	28.66	28.26	27.97	27.75	27.56	27.41	27.28	27.16
imes 10 ⁻¹⁴	31.66	30.97	30.56	30.27	30.05	29.87	29.71	29.58	29,46
imes 10-15	33.96	33.27	32.86	32.58	32.35	32.17	32.02	31.88	31.76

Tabela 8.1 Valores de W(u) para vários valores de u.

FONTE: Wenzel, 1942.

A forma da função $h_0 - h$ versus t, quando plotada em um papel log-log como mostrado na Figura 8.5(b), tem a mesma forma da curva de W(u) versus 1/u mostrada na Figura 8.5(a). Isso é uma consequência direta das relações incorporadas nas Eqs. (8.6) e (8.7), onde se pode observar que os pares $h_0 - h \ e \ W(u)$, $e \ t \ e \ 1/u$, são relacionados um ao outro por um termo constante.

Também é possível calcular valores de h_0 – h em valores diversos de r a um dado tempo t. Tal cálculo leva a uma representação gráfica do *cone de rebaixamento* (ou *cone de depressão*) na superfície potenciométrica em torno do poço de bombeamento. A Figura 8.4 mostra um exemplo esquemático. O aumento da declividade do cone próximo ao poço é refletido na solução, (Eq. 8.7). A explicação física é clara se construímos a rede de fluxo mostrada no mapa da Figura 8.4 e em seguida levamos os valores de carga hidráulica seção adentro, em direção ao poço.



Figura 8.5 (a) Curva teórica de W(u) versus 1/u; (b) Curva calculada de h_o - h versus t.

Para um determinado aquífero, o cone de rebaixamento aumenta em profundidade e em extensão do raio de influência com o tempo. O rebaixamento em qualquer ponto em um determinado momento é diretamente proporcional à taxa de bombeamento e inversamente proporcional à transmissividade e ao coeficiente de armazenamento do aquífero. Conforme mostrado na Figura 8.6, os aquíferos de baixa transmissividade desenvolvem cones de rebaixamento de pequeno raio e profundos, enquanto os aquíferos de alta transmissividade desenvolvem cones rasos e de grande extensão. A transmissividade exerce uma maior influência sobre o rebaixamento do que o coeficiente de armazenamento do aquífero.

Na medida em que as configurações geológicas raramente são tão ideais quanto as descritas acima, a resposta tempo-rebaixamento dos aquíferos submetidos a bombeamento muitas vezes desvia-se da solução de Theis mostrada na Figura 8.5. Passaremos agora a algumas das curvas de resposta teóricas que surgem em situações menos ideais. Especificamente, veremos (1) aquíferos semiconfinados, (2) aquíferos livres, (3) sistemas de poços múltiplos, (4) bombeamento escalonado (5) aquíferos com fronteiras e (6) poços parcialmente penetrantes.



Figura 8.6 Comparação de cones de rebaixamento em um dado tempo para aquíferos de: (a) baixa transmissividade; (b) alta transmissividade; (c) baixo coeficiente de armazenamento e (d) alto coeficiente de armazenamento.

Aquíferos Semiconfinados

A suposição inerente à solução de Theis de que as formações geológicas sobrepostas e sotopostas a um aquífero confinado são completamente impermeáveis raramente ocorre. Mesmo quando a produção dos poços é proveniente de um único aquífero, é muito comum que o aquífero receba influxos significativos de camadas adjacentes. Tais aquíferos são chamados aquíferos semiconfinados. O aquífero é frequentemente apenas uma parte de um sistema multiaquífero no qual a sucessão de aquíferos é separada pela interferência de aquitardes de baixa permeabilidade. Para as propostas desta seção, porém, é suficiente para nós considerarmos o caso de três camadas como ilustrado na Figura 8.7. Dois aquíferos de espessura b_1 e b_2 e condutividades hidráulicas K_1 e K_2 são separados por um aquitarde de espessura b' e condutividade hidráulica K'. O valor do armazenamento específico nos aquíferos são S_{s1} e S_{s2} , enquanto no aquitarde é S'.

Já que uma abordagem rigorosa quanto ao fluxo em sistemas multiaquíferos envolve condições limite que tornam o problema intratável analiticamente, é usual simplificar a matemática assumindo que o fluxo é essencialmente horizontal no aquífero e vertical nos aquitardes. Neuman e Witherspoon (1969a) relatam que os erros introduzidos por essa simplificação são menores do que 5% quando as condutividades dos aquíferos são mais do que 2 ordens de magnitude maiores do que a do aquitarde.

O desenvolvimento da teoria de aquíferos semiconfinados assentou-se em duas séries distintas de trabalhos. A primeira, de Hantush e Jacob (1955) e Hantush (1956, 1960), fornece a diferenciação original entre a resposta de Theis e aquela para aquíferos semiconfinados. A segunda, de Neuman e Witherspoon (1969a, 1969b, 1972) avalia o significado dos pressupostos inerentes aos trabalhos anteriores e fornece soluções mais generalizadas.



Figura 8.7 Diagrama esquemático de um sistema de dois aquíferos separados por um aquitarde. Lembrando que T = Kb e $S = S_s b$.

A solução analítica de Hantush e Jacob (1955) pode ser formulada da mesma maneira que a solução de Theis [Eq. (8.7)], mas com uma função de poço mais complicada. Na verdade, Hantush e Jacob desenvolveram duas soluções analíticas, uma válida apenas para um t pequeno e outra válida apenas para t grande, e então fizeram interpolações entre as duas soluções para obter a curva resposta completa. Sua solução é apresentada em termos do parâmetro adimensional, r/B, definido pela relação

$$\frac{r}{B} = r \sqrt{\frac{K'}{K_1 b_1 b'}} \tag{8.8}$$

Em analogia com a Eq. (8.7), podemos escrever sua solução como

$$h_0 - h = \frac{Q}{4\pi T} W(u, \frac{r}{B})$$
(8.9)

onde W(u,r/B) é conhecido como a função de poço drenante.

Hantush (1956) tabulou os valores de W(u,r/B). A Figura 8.8 é uma plotagem desta função junto a l/u. Se o aquitarde é impermeável, então K' = 0 e, a partir da Eq. (8.8), r/B = 0. Neste caso, como mostrado graficamente na Figura 8.8, a solução Hantush-Jacob se reduz à solução de Theis.

Se T_1 (= K_1b_1) e S_1 (= $S_{s1}b_1$) do aquífero são conhecidos e K' e b' do aquitarde são conhecidos, então o rebaixamento da carga hidráulica no aquífero bombeado em qualquer taxa de bombeamento Q, em qualquer distância radial r e em qualquer tempo t, pode ser calculada a partir da Eq. (8.9) após inicialmente se calcular u para o aquífero a partir da Eq. (8.6), r/B a partir da Eq. (8.8) e W(u,r/B) a partir da Figura 8.9.



Figura 8.8 Curvas teóricas de W(u,r/B) versus 1/u para aquíferos semiconfinados (após Walton, 1960).

A solução original de Hantush e Jacob (1955) foi desenvolvida com base em duas premissas muito restritivas. Eles assumiram que a carga hidráulica no aquífero não bombeado permanece constante durante a remoção de água do aquífero bombeado e que a taxa de infiltração para dentro do aquífero bombeado é proporcional ao gradiente hidráulico através do aquitarde drenante. A primeira premissa implica que o aquífero não bombeado tem uma capacidade ilimitada de fornecer água para entrega através do aquitarde para o aquífero bombeado. A segunda premissa ignora completamente o efeito da capacidade de armazenamento do aquitarde na solução transiente (i.e., assume-se que $S'_s = 0$).

Em um trabalho posterior, Hantush (1960) apresentou uma solução modificada na qual foram considerados os efeitos de armazenamento no aquitarde. Mais recentemente, Neuman e Witherspoon (1969a, 1969b) apresentaram uma solução completa que inclui considerações tanto da liberação de água a partir do armazenamento no aquitarde quanto da perda de carga no aquífero. Suas soluções requerem o cálculo de quatro parâmetros adimensionais, que, referindo-se à Figura 8.7, são definidos como:

$$\frac{r}{B_{11}} = r \sqrt{\frac{K'}{K_1 b_1 b'}}$$

$$\frac{r}{B_{21}} = r \sqrt{\frac{K'}{K_2 b_2 b'}}$$

$$\beta_{11} = \frac{r}{4b_1} \sqrt{\frac{K' S'_s}{K_1 S_{s1}}}$$
(8.10)



Figura 8.9 Curvas teóricas de W(u, r/B11, r/B21, b11, b21) versus 1/u para sistemas aquíferos com aquífero semiconfinado (após Neuman e Witherspoon, 1969a).

A solução de Neuman e Witherspoon fornece o rebaixamento em ambos os aquíferos como uma função de distância radial a partir de um poço, e no aquitarde como uma função tanto da distância radial quanto da elevação acima da base do aquitarde. Suas soluções podem ser descritas de forma esquemática pela relação:

$$h_0 - h(r, z, t) = \frac{Q}{4\pi T} W(u, \frac{r}{B_{11}}, \frac{r}{B_{21}}, \beta_{11}, \beta_{21})$$
(8.11)

A tabulação desta função de poço exigiria muitas páginas de tabelas, mas uma indicação da natureza da solução pode ser vista a partir da Figura 8.9, que apresenta a curva resposta teórica para o aquífero bombeado, o aquífero não bombeado e em três elevações no aquitarde para um conjunto específico de valores r/B e b. A solução de Theis é mostrada no diagrama com fins comparativos.

Devido à sua simplicidade, e embora exista o risco inerente de se usar um modelo simples para um sistema complexo, a solução r/B encorpada na Figura 8.8 é amplamente usada para a predição de rebaixamentos no sistema aquífero semiconfinado. A Figura 8.10 mostra uma plotagem de $h_0 - h$ versus t para um caso específico como calculado a partir da Eq. (8.9) com a ajuda da Figura 8.8. O rebaixamento atinge um nível constante após cerca de 5 × 10³ segundos. A partir deste ponto, a solução *r/B* indica que as condições de estado estacionário permanecem em todo o sistema, com a capacidade de armazenamento infinita assumida como existente no aquífero superior fornecendo água através do aquitarde em direção ao poço. Se o aquitarde fosse impermeável e não drenante, a resposta seguiria a linha pontilhada. Como seria de se esperar, rebaixamentos em aquíferos semiconfinados são menores do que aqueles em condições onde não há drenança, já que existe uma fonte adicional de água além daquela que pode ser fornecida pelo próprio aquífero. Predições baseadas na equação de Theis proporcionam, portanto, uma estimativa conservativa para sistemas semiconfinados; ou seja, eles superestimam o rebaixamento ou, em outras palavras, rebaixamentos reais provavelmente não atingirão os valores previstos pela equação de Theis para um dado esquema de bombeamento em um sistema multiaquífero.



Figura 8.10 Curva calculada de h_0 -h versus t para aquífero semi-confinado, baseado na Teoria Hantush - Jacob.

Aquíferos Livres

Quando a água é bombeada em um aquífero confinado, o bombeamento induz gradientes hidráulicos a partir do poço, originando rebaixamentos na superfície potenciométrica. A água produzida pelo poço resulta de dois mecanismos: expansão da água no aquífero, a partir da redução nas pressões hidrostáticas e a compactação do aquífero devido ao aumento das tensões efetivas (Seção 2.10). Não há drenagem do sistema geológico. O sistema de fluxo no aquífero durante o bombeamento envolve apenas gradientes horizontais a partir do poço; não existem componentes verticais de fluxo. Quando a água é bombeada a partir de um aquífero livre, por outro lado, os gradientes hidráulicos que são induzidos pelo bombeamento criam um cone de rebaixamento na própria superfície do lençol freático e existem componentes verticais de fluxo (Figura 8.11). A água produzida pelo poço se origina pelos dois mecanismos que ocorrem nos aquíferos confinados, juntamente com a drenagem física do aquífero livre.

Existem essencialmente três abordagens que podem ser utilizadas para estimar a evolução, no tempo e no espaço, dos cones de rebaixamento em aquíferos livres. A primeira, que pode ser chamada de análise completa, estabelece que o problema da hidráulica dos aquíferos livres (Figura 8.11) envolve um sistema de fluxo saturado-não saturado, no qual os rebaixamentos dos níveis freáticos são acompanhados por variações na zona não saturada (tais como aquelas mostradas na Figura 2.23). A análise completa requer a solução de problemas de contorno envolvendo tanto a zona saturada quanto a zona não saturada. Uma solução analítica para este caso foi apresentada por Kroszynski e Dagan (1975) e vários modelos matemáticos foram produzidos (Taylor e Luthin, 1969; Cooley, 1971; Brutsaert et al., 1971). A conclusão geral desses estudos foi que a posição dos níveis de água durante o bombeamento não é afetada substancialmente pela ocorrência de fluxo na zona não saturada acima do lençol freático. Em outras palavras, embora seja conceitualmente mais correto realizar uma análise conjunta nos meios saturado e não saturado, existem poucas vantagens práticas na sua utilização e, além do mais, considerando que as propriedades do solo insaturado são difíceis de medir in situ, a análise completa raramente é utilizada.



Figura 8.11 Fluxo radial para um poço em um aquífero livre.

A segunda abordagem, que é certamente a mais simples, utiliza a mesma equação, tanto para aquíferos confinados (Eq. 8.7) quanto para aquíferos livres, porém com a utilização da variável função de poço (Eq. 8.6) definida em termos de S_y , *rendimento específico*, ao invés de S, *coeficiente de armazenamento*. A transmissividade T deve ser definida como T = Kb, onde b é a espessura saturada *inicial*. Jacob (1950) mostrou que essa aproximação fornece valores previstos próximos dos reais, quando os rebaixamentos são pequenos em comparação com as espessuras saturadas totais. Esse método baseia-se nas premissas de Dupuit (Seção 5.5) e falha quando os gradientes totais se tornam significativos.

A terceira abordagem, a mais utilizada na prática, baseia-se na resposta retardada do lençol freático ao bombeamento. Esta abordagem foi pioneiramente sugerida por Boulton (1954, 1955, 1963) sendo significativamente melhorada por Neuman (1972, 1973b, 1975a). Pode-se observar que os rebaixamentos dos níveis de

água em piezômetros adjacentes a poços de bombeamento em aquíferos livres tendem a ocorrer em um ritmo mais lento do que o previsto pela solução de Theis. Na verdade, existem três segmentos distintos que podem ser reconhecidos nas curvas de temporebaixamento em poços de aquíferos livres. Durante o primeiro segmento, que cobre um curto período de tempo após o início do bombeamento, um aquífero livre reage da mesma forma que um aquífero confinado. A água é instantaneamente liberada do armazenamento, pela compactação do aquífero e expansão da água. Durante o segundo segmento, os efeitos da drenagem gravitacional são sentidos. Há uma diminuição da inclinação da curva de tempo-rebaixamento em relação à curva Theis, porque a água fornecida para o poço pelo rebaixamento do lençol freático é maior que aquele que seria fornecido por um aquífero confinado para o mesmo declínio da superfície potenciométrica. No terceiro segmento, que ocorre nos últimos minutos, os dados de tempo-rebaixamento tendem a se aproximar da curva de Theis.

Boulton (1963) produziu uma solução matemática semi-empírica que reproduz todos os três segmentos da curva tempo-rebaixamento em um aquífero livre. Sua solução, embora útil na prática, requer a definição de um *tempo de retardo* empírico que não é relacionado de forma clara com nenhum fenômeno físico. Nos últimos anos tem sido produzida quantidade apreciável de pesquisas (Neuman, 1972; Streltsova, 1972; Gambolati, 1976) direcionadas ao entendimento dos processos físicos responsáveis pela resposta retardada dos aquíferos livres. Tais pesquisas têm demonstrado que o índice de retardo não é uma constante do aquífero, como inicialmente considerado por Boulton. Está relacionado com os componentes verticais do fluxo e é, aparentemente, função do raio r e talvez do tempo t.

A solução de Neuman (1972, 1973b, 1975a) também reproduz todos os três segmentos presentes da curva de tempo-rebaixamento e não requer a definição de quaisquer constantes empíricas. O método de Neuman reconhece a existência de componentes verticais de fluxo, e a solução global para o rebaixamento, $h_0 - h$, é uma função de r e z, tal como definido na Figura 8.11. Sua solução global pode ser simplificada apenas como função de r se um *rebaixamento médio* for considerado. Sua complexa solução analítica pode ser representada de forma simplificada como

$$h_0 - h = \frac{Q}{4\pi T} W(u_A, u_B, \eta)$$
(8.12)

onde $W(u_{A_n}, u_B, \eta)$ é conhecida como *função de poço em aquífero livre* e $\eta = r^2/b^2$. A Figura 8.12 mostra um gráfico desta função para vários valores de η .

As curvas do tipo A crescem a partir do lado esquerdo da curva de Theis da Figura 8.12 e se referem aos tempos iniciais de bombeamento, sendo dadas por

$$h_0 - h = \frac{Q}{4\pi T} W(u_A, \eta) \tag{8.13}$$

onde,

$$u = \frac{r^2 S}{4\pi T}$$

e *S* é o coeficiente de armazenamento elástico, responsável pela liberação instantânea de água para o poço. As curvas do tipo *B* são assintóticas em relação à curva de Theis à direita na Figura 8.12 e se referem aos últimos tempos de bombeamento, sendo dadas por

$$h_0 - h = \frac{Q}{4\pi T} W(u_B, \eta) \tag{8.14}$$

onde,

$$u_B = \frac{r^2 S_y}{4Tt}$$

e *S_y* é o rendimento específico, responsável pela liberação posterior de água para o poço.



Figura 8.12 Curvas teóricas de W (U_{A} , U_{B} , η) versus 1/ u_{A} e 1/ u_{B} para um aquífero livre (segundo Neuman, 1975a).

Para um aquífero anisotrópico com condutividade hidráulica horizontal K_r e condutividade hidráulica vertical K_z , o parâmetro η é dado por

$$n = \frac{r^2 K z}{b^2 K r} \tag{8.15}$$

Se o aquífero é isotrópico $K_z = K_r$ e $\eta = r^2/b^2$. A transmissividade T é definida como $T = K_r$, b. As equações (8.12) a (8.15) são válidas apenas se $S_y >> S$ e $h_0 - h \ll b$.

A previsão do rebaixamento médio a uma distância radial r a partir de um poço de bombeamento, a qualquer tempo t, pode ser obtida a partir das Eqs. (8.13) a (8.15), dados Q, S, S_y , K, K_z e b.

Sistemas de Poços Múltiplos, Ensaios de Bombeamento Escalonado, Ensaios de Recuperação e Poço Parcialmente Penetrante

O rebaixamento da carga hidráulica em qualquer ponto de um aquífero confinado onde há mais de um poço bombeando é igual à soma dos rebaixamentos do nível d'água ocasionados por cada um dos poços independentemente. A Figura 8.13 mostra esquematicamente o rebaixamento $h_0 - h$ num ponto *B*, situado entre dois poços, que bombeiam uma vazão $Q_1 = Q_2$. Se $Q_1 \neq Q_2$, a simetria do diagrama no plano *A* - *A'* deixaria de existir, mas os princípios continuam os mesmos.





Para um sistema com *n* poços bombeando vazões Q_1 , Q_2 , ..., Q_n , a soma aritmética da solução de Theis leva à seguinte equação de previsão de rebaixamento para um ponto cuja distância radial em relação a cada poço é dada por r_1 , r_2 , ..., r_n

$$h_0 - h = \frac{Q_1}{4\pi T} \cdot W(u_1) + \frac{Q_2}{4\pi T} \cdot W(u_2) + \dots + \frac{Q_n}{4\pi T} \cdot W(u_n)$$
(8.16)

onde,

$$u_i = \frac{r^2 S}{4Tt_i} \quad i = 1, 2, \dots, n$$

e *t_i* é o tempo decorrido desde o início do bombeamento do poço cuja vazão é Q*i*.

A soma das componentes de rebaixamento destacadas acima é uma aplicação do princípio da sobreposição das soluções. Esta abordagem é válida porque a equação de fluxo [Eq. (8.1)] aplicada para fluxo transiente em um aquífero confinado é linear (ou seja, não há termos cruzados da forma $\partial h/\partial r . \partial h/\partial t$). Outra aplicação para o princípio da sobreposição é o caso de um único poço que está bombeando uma vazão inicial de Q_0 e aumenta a vazão para $Q_1, Q_2, ..., Q_m$ de forma escalonada pelas adições $\Delta Q_1, \Delta Q_2, ..., \Delta Q_m$. O rebaixamento a uma distância radial *r* do poço de bombeamento é dado por:

$$h_0 - h = \frac{Q_0}{4\pi T} \cdot W(u_0) + \frac{\Delta Q_1}{4\pi T} \cdot W(u_1) + \dots + \frac{\Delta Q_m}{4\pi T} \cdot W(u_m)$$
(8.17)

onde

$$u_j = \frac{r^2 S}{4T t_j}$$
 $j = 0, 1, 2, ..., m$

e t_i é o tempo decorrido desde o início do bombeamento a uma vazão Q_i.

A terceira aplicação do princípio da sobreposição é nos casos da recuperação de nível d'água de um poço após o bombeamento ter cessado. Se t é o tempo do início do bombeamento e t' é o tempo decorrido após a interrupção do bombeamento, então o rebaixamento a uma distância radial r do poço bombeado é dado por:

$$h_0 - h = \frac{Q}{4\pi T} \left[W(u_1) - W(u_2) \right]$$
(8.18)

onde

$$u_1 = \frac{r^2 S}{4Tt} e u_2 = \frac{r^2 S}{4Tt'}$$

A Figura 8.14 mostra esquematicamente o rebaixamento que ocorre durante o período de bombeamento e o rebaixamento residual que ocorre durante o período de recuperação.

Nem sempre é possível, ou necessariamente desejável, projetar um poço que penetre totalmente o aquífero a ser desenvolvido. Isto corre principalmente em aquíferos livres, mas também pode ser o caso em aos aquíferos confinados de grandes espessuras. Mesmo no caso dos poços que são totalmente penetrantes, os filtros podem estar localizados em determinados intervalos da espessura total do aquífero.



Figura 8.14 Diagrama esquemático da recuperação das cargas hidráulicas de um aquífero após a interrupção do bombeamento.

A penetração parcial cria gradientes verticais de fluxo no entorno do poço que tornam imprecisas as soluções preditivas desenvolvidas para poços totalmente penetrantes. Hantush (1962) apresentou adaptações à solução de Theis para poços parcialmente penetrantes, e Hantush (1964) revisou essas soluções tanto para os aquíferos confinados como para os aquíferos confinados drenantes. Dagan (1967), Kipp (1973) e Neuman (1974) consideraram os efeitos da penetração parcial em aquíferos livres.

Aquíferos com Fronteiras Hidráulicas

Quando um aquífero confinado é delimitado em um dos lados por uma fronteira retilínea impermeável, o rebaixamento no poço devido ao bombeamento será maior próximo dessa fronteira [Figura 8.15(a)] do que seria previsto com base na utilização da equação de Theis para um aquífero com extensão areal infinita. Para prever o decréscimo das cargas hidráulicas desses sistemas, o método das imagens, que é amplamente utilizado na teoria de fluxo térmico, foi adaptado para a sua utilização em água subterrânea (Ferris et al., 1962). A partir desta abordagem, o sistema real, delimitado por uma fronteira impermeável, é substituído para fins de análise por um sistema imaginário de extensão horizontal infinita [Figura 8.15 (b)]. Neste sistema, existem dois poços bombeando: o poço real à esquerda e o poço-imagem fictício à direita. O poço-imagem bombeia a uma vazão Q, igual à do poço real, e está localizado a uma distância igual, x_1 , da fronteira. Se somarmos as duas componentes de rebaixamento num sistema infinito (de forma idêntica ao caso dos dois pocos representados na Figura 8.13), fica claro que esta geometria de bombeamento cria uma fronteira imaginária impermeável (isto é, um limite através do qual não ocorre fluxo) no sistema infinito, na posição exata da fronteira impermeável real, no sistema com limite. Em relação à Figura 8.15 (c), o rebaixamento em um aquífero delimitado por uma fronteira impermeável é dado por

Avaliação de Recursos Hídricos Subterrâneos / Cap. 8

$$h_0 - h = \frac{Q}{4\pi T} \cdot [W(u_r) + W(u_i)]$$
(8.19)

onde



Figura 8.15 (a) Rebaixamento da superfície potenciométrica de um aquífero confinado delimitado por uma fronteira impermeável; (b) sistema equivalente com extensão infinita; (c) vista em planta.

É possível utilizar a mesma abordagem para prever a redução dos rebaixamentos que ocorrem num aquífero confinado, nas proximidades de uma fronteira com carga hidráulica constante, assim como ocorreria no caso pouco realista de um curso d'água totalmente penetrante [Figura 8.15(d)]. Nesse caso, o sistema imaginário infinito [Figura 8.15(e)] inclui o poço real de descarga e um poço-imagem de recarga. A soma do cone de depressão que resulta do poço de bombeamento e do cone do poço de recarga leva à expressão do rebaixamento de um aquífero delimitado por uma fronteira com carga hidráulica constante:

$$h_0 - h = \frac{Q}{4\pi T} \cdot [W(u_r) - W(u_i)]$$
(8.20)

onde u_r e u_t são definidos de acordo com Eq. (8.19).

É possível utilizar a abordagem do poço imagem para realizar previsões de rebaixamento em sistema com mais de uma fronteira hidráulica. Ferris et al. (1962) discutiram várias configurações geométricas. Uma das mais realistas (Figura 8.16) se aplica a um poço de bombeamento localizado num aquífero aluvial confinado em um vale de rio mais ou menos retilíneo. Nesse caso, o sistema infinito imaginário precisa incluir o poço de bombeamento real R, o poço-imagem I_1 equidistante do limite impermeável localizado à esquerda e o poço-imagem I_2 equidistante do limite impermeável localizado à direita.



Figura 8.16 Sistema de poço-imagem para bombeamento de aquífero confinado em um vale fluvial delimitado por fronteiras impermeáveis.

Esses poços imagens, por si só, geram a necessidade de incluir outros poços-imagem. Por exemplo, I_3 reflete o efeito de I_2 através da fronteira localizada à esquerda, e I_4 reflete o efeito de I_1 através da fronteira localizada à direita. O resultado é uma sequência de poços de bombeamento imaginários que se estendem até o infinito em cada direção. O rebaixamento no ponto *P* na Figura 8.16 é igual à soma dos efeitos desse conjunto infinito de poços. Na prática, apenas é necessário adicionar poços imagens fictícios até que o par mais remoto produza um efeito desprezível na resposta do nível d'água (Bostock, 1971).

A Resposta de Aquitardes Ideais

A ocorrência geológica mais comum de aquíferos confinados explotáveis se dá em sistemas sedimentares com intercalações de aquitardes e aquíferos. Frequentemente, os aquitardes são bem mais espessos que os aquíferos e, apesar de sua permeabilidade ser reduzida, seus armazenamentos podem ser bem altos. No histórico de bombeamento muito inicial de um poço de produção, a maior parte da água é produzida pela despressurização do aquífero onde o poço possui filtro. Com o avanço do tempo, a drenança do aquitarde entra em cena e, em períodos tardios de bombeamento, a maior parte da água é oriunda desta drenança. Em muitos sistemas aquífero-aquitarde, o *aquitarde* fornece a água que o *aquífero transmite* para o poço. É, portanto, de grande interesse sermos capazes de prever as respostas ao bombeamento tanto dos aquitardes quanto dos aquíferos.

Em discussões anteriores sobre aquíferos semiconfinados, duas teorias foram apresentadas: a teoria de Hantush-Jacob, que utiliza funções W(u,r/B) mostradas na Figura 8.8, e a teoria de Neuman-Witherspoon, que utiliza as funções $W(u, r/B_{11}, r/B_{21}, r/B_{21})$ β_{11}, β_{21}) mostradas na Figura 8.9. Como a teoria de Hantush-Jacob não leva em conta as propriedades de armazenamento do aquitarde, torna-se inadequada para prever a sua resposta. A solução de Neuman-Witherspoon, apresentada na equação (8.11), pode ser utilizada para prever a carga hidráulica h(r, z, t) em qualquer elevação z no aquitarde (Figura 8.7) em qualquer tempo t, a qualquer distância radial r do poço de bombeamento. Em muitos casos, porém, pode ser satisfatório usar uma abordagem mais simples. Se a condutividade hidráulica dos aquitardes for ao menos duas ordens de magnitude inferior do que aquela dos aquíferos, pode-se assumir que o fluxo de água nos aquíferos é horizontal, enquanto a drenança nos aquitardes é vertical. Caso seja possível prever ou se houver medições de h(r, t) em algum ponto no aquífero, pode prever a carga hidráulica h(z, t) em um ponto sobreposto no aquitarde pela aplicação da teoria de fluxo unidimensional, desenvolvida por Karl Terzaghi, fundador da mecânica dos solos moderna.

Considere um aquitarde de espessura b' (Figura 8.17) encaixado entre dois aquíferos em produção. Se a condição inicial é uma carga hidráulica constante $h = h_0$ no aquitarde, e se o rebaixamento da carga hidráulica nos aquíferos adjacentes pode ser representada com uma função de etapas discretas escalonadas instantâneas Δh , o sistema pode ser representado pelo seguinte problema com condição de contorno unidimensional.



Figura 8.17 Resposta de um aquitarde ideal a um rebaixamento escalonado em dois aquíferos adjacentes.

Da Eq. (2.76), a forma da equação de fluxo unidirecional é

$$\frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = \frac{\rho g(\alpha' + n\beta')}{K'} \frac{\partial h}{\partial t}$$
(8.21)

onde os parâmetros indicados com ' referem-se ao aquitarde. A condição inicial é

$$h(z, 0)=h_0$$

e as condições de contorno são

$$h(0, t) = h_0 - h$$

 $h(b', t) = h_0 - h$

Terzaghi (1925) apresentou uma solução analítica para este problema de valor de contorno. Ele percebeu que, para argilas, $n'\beta << \alpha'$ na Eq. (8.21). Ele agrupou os parâmetros restantes relativos aos aquitardes em um único parâmetro c_{ν} , conhecido como o *coeficiente de consolidação* e definido como

$$c_{\nu} = \frac{K'}{\rho g \alpha'} \tag{8.22}$$

Ele ainda definiu o fator tempo adimensional, T_f , como

$$T_f = \frac{4c_v t}{(b')^2}$$
(8.23)

Dados o parâmetro do aquitarde c_v e o parâmetro geométrico b', pode-se calcular T_f
para qualquer tempo t.

A Figura 8.17 é uma apresentação gráfica da solução de Terzaghi $h(z, T_f)$. Ela permite prever a carga hidráulica em qualquer elevação z em qualquer tempo t em um aquitarde encaixado entre dois aquíferos produtores, contanto que a perda de carga hidráulica Δh possa ser estimada nos aquíferos. Também é possível usar esta solução em um aquitarde gerando drenança para apenas um aquífero. Por exemplo, se o limite inferior do aquitarde apresentado na Figura 8.17 for impermeável, apenas a metade superior das curvas apresentadas na figura são usadas para prever h(z, T). A linha z=0passa pelo centro da figura, e os parâmetros c_y e T_f são definidos conforme apresentado acima. Wolff (1970) descreveu um caso de estudo que utiliza os conceitos de resposta unidimensional de um aquitarde.

Previsões de respostas de aquitardes, e a aplicação inversa desta teoria para determinar os parâmetros hidráulicos de um aquitarde, como discutido na Seção 8.6, também são importantes para investigar a migração de contaminantes (Capítulo 9) e subsidência de terrenos (Seção 8.12).

O Mundo Real

Cada solução analítica apresentada nesta seção descreve a resposta para bombeamento em uma representação muito idealizada das configurações do aquífero real. No mundo real, aquíferos são heterogêneos e anisotrópicos; usualmente variam em espessura; e certamente não se estendem ao infinito. Onde eles são delimitados, não o são por contornos retilíneos que proporcionam um perfeito confinamento. No mundo real, aquíferos são criados por complexos processos geológicos que levam a uma estratigrafia irregular, com interdigitação de estratos, e formatos lenticulares e descontínuos tanto em aquíferos como em aquitardes. As previsões que podem ser obtidas com as expressões analíticas apresentadas nesta seção devem ser vistas como melhores estimativas. Elas possuem maior valor quanto mais próximo do ambiente hidrogeológico real se aproximar a configuração idealizada.

Em geral, equações de hidráulica de poços são mais aplicáveis quando a unidade de estudo é um poço ou um campo de poços. Eles são menos aplicáveis em escala regional, onde a unidade de estudo é o aquífero como um todo ou uma bacia de água subterrânea na íntegra. Rendimentos de curto prazo ao redor de poços são muito dependentes das propriedades do aquífero e da geometria do campo de poços, ambas as quais são enfatizadas nas equações de hidráulica de poços. Rendimentos de longo prazo em escala de aquífero são frequentemente mais controlados pela natureza dos seus contornos. Estudos de aquíferos em escala regional são desenvolvidos usualmente com a ajuda de modelos baseados em simulações numéricas ou técnicas de analogia elétrica. Estas abordagens são discutidas nas Seções 8.8 e 8.9.

As fórmulas de previsão desenvolvidas nesta seção e as técnicas de simulação descritas em seções posteriores permitem calcular os rebaixamentos na carga hidráulica que ocorrerá em um aquífero em resposta à produção de água subterrânea por poços. Eles requerem como entrada os três parâmetros hidrogeológicos básicos: condutividade hidráulica, *K*, porosidade, *n*, e compressibilidade, *a*; ou os dois parâmetros derivados do aquífero: transmissividade, *T*, e armazenamento, *S*. Há uma ampla variedade de técnicas que pode ser usada para medir estes parâmetros. Na próxima seção, nós discutiremos *testes de laboratório*; na Seção 8.5, *testes de piezômetros*; e na Seção 8.6, *testes de bombeamento*. Na Seção 8.7, nós examinaremos algumas *técnicas para estimativa*, e na Seção 8.8, a determinação dos parâmetros do aquífero pela *simulação inversa*. As fórmulas apresentadas nesta seção são as bases para a abordagem dos testes de bombeamento que é descrita na Seção 8.6.

8.4 Determinação de Parâmetros: Testes de Laboratório

Os testes de laboratório descritos nesta seção podem ser considerados como fornecedores de valores pontuais de parâmetros hidrogeológicos básicos. Eles são realizados em pequenas amostras que são coletadas durante programas de perfuraçãoteste ou durante o mapeamento de depósitos superficiais. Se as amostras forem de testemunhos indeformados, os valores medidos devem ser representativos dos valores pontuais in situ. Para areias e cascalhos mesmo para amostras deformadas os valores podem ser úteis. Descreveremos métodos para testes de determinação da condutividade hidráulica, porosidade e compressibilidade do meio saturado; e forneceremos referenciais para a determinação das curvas características relacionadas ao conteúdo de umidade, carga de pressão e condutividade hidráulica no meio não saturado. Enfatizaremos princípios; para uma descrição mais completa de cada aparato de testes e orientações mais detalhadas dos procedimentos laboratoriais o leitor pode encontrar no manual de testes de solo de Lambe (1951), guia de permeabilidade da American Society of Testing Materials (1967) ou artigos pertinentes no compêndio de métodos de análises de solo editado por Black (1965). Nossas discussões relacionam-se mais a solos do que rochas, mas os princípios de medições são os mesmos. Os textos de mecânica das rochas de Jaeger (1972) discutem procedimentos de testes em rochas.

Condutividade Hidráulica

A condutividade hidráulica, *K*, foi definida na Seção 2.1, e sua relação com a permeabilidade, *k*, foi explorada na Seção 2.3. A condutividade hidráulica saturada de uma amostra de solo pode ser determinada com dois tipos de equipamentos laboratoriais. O primeiro tipo, conhecido como permeâmetro de carga constante, é apresentado na Figura 8.18(a); o segundo tipo, permeâmetro de carga variável é mostrado na Figura 8.18(b).

No teste de carga constante, uma amostra de solo de comprimento L e área de seção transversal A é fechada entre duas chapas porosas em um tubo cilíndrico, e uma carga constante H de é aplicada na amostra. Uma simples aplicação da Lei de Darcy conduz à expressão

$$K = \frac{QL}{AH} \tag{8.24}$$

onde Q é a vazão volumétrica estabilizada através do sistema. É importante que não exista ar aprisionado no sistema, e por esta razão é recomendável que se utilize água deareada. Se o teste for feito com amostras deformadas, elas devem ser cuidadosamente saturadas de baixo para cima, à medida em que são inseridas no permeâmetro.

No teste de carga variável [Figure 8.18(b)], a carga, que é determinada em um tubo com área da seção transversal *a*, varia de H_0 a H_1 , durante um tempo *t*. A condutividade hidráulica é calculada pela equação:

$$K = \frac{aL}{At} \cdot \ln(H_0/H_1) \tag{8.25}$$

Esta equação pode ser derivada (Todd, 1959) de um problema de valor de contorno simples, que descreve fluxo transiente unidimensional através de uma amostra de solo. No intuito de que o declínio da carga seja facilmente medido num período de tempo finito, é necessário escolher um diâmetro de tubo vertical adequado ao solo que está sendo testado. Lambe (1951) sugere que, para uma areia grossa, um tubo vertical com diâmetro aproximadamente igual ao do permeâmetro geralmente é satisfatório, enquanto para um silte fino será necessário um tubo vertical cujo diâmetro seja um décimo do diâmetro do permeâmetro. Lambe também sugere que o ponto $\sqrt{H_0H_1}$ seja marcado no tubo vertical. Se o tempo requerido para o declínio da carga de H_0 a $\sqrt{H_0H_1}$ não for igual àquele para declínio de $\sqrt{H_0H_1}$ a H_1 , o teste não funcionou corretamente e uma revisão deverá ser feita buscando vazamentos e entradas de ar.



Figura 8.18 (a) Permeâmetro de carga constante; (b) permeâmetro de carga variável (após Todd, 1959).

Klute (1965a) observa que o sistema de carga constante é o mais adequado para amostras com condutividades acima de 0,01 cm/min., enquanto o sistema de carga variável é mais adequado para amostras com condutividades mais baixas. Ele também observa que determinações elaboradas e muito difíceis não são geralmente requeridas para determinações de condutividade em amostras de campo. A variabilidade entre amostras geralmente é suficientemente elevada para que não se possa garantir uma determinação precisa da condutividade de uma dada amostra.

Para materiais argilosos, a condutividade hidráulica é comumente determinada por um teste de consolidação que é descrito na subseção abaixo, sobre compressibilidade.

Porosidade

Em princípio, a porosidade, *n*, como definido na Seção 2.5, seria mais facilmente determinada saturando-se uma amostra, medindo seu volume, V_T , pesando-a e então secando-a ao forno a 105°C até obtenção de um peso constante. O peso da água removida poderia ser convertido em volume, conhecendo-se a densidade da água. Este volume é equivalente ao volume do espaço vazio, V_v e a porosidade poderia ser calculada a partir da relação $n = V_v/V_T$.

Na prática, é bastante difícil saturar completamente uma amostra de um dado volume. É mais usual (Vomocil, 1965) fazer uso da relação:

$$n = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \tag{8.26}$$

que pode ser desenvolvida por uma simples manipulação aritmética da definição básica de porosidade. Na Eq. (8.26), ρ_b é a *densidade aparente total* da amostra e ρ_s é a *densidade de massa das partículas*. A densidade aparente é a massa da amostra seca em forno dividida pelo seu volume total de campo. A densidade das partículas é a massa seca em forno dividida pelo volume de partículas sólidas, como determinado por um teste de deslocamento de água. Em casos onde uma maior acurácia não é requerida, ρ_s = 2,65 g/cm³ pode ser um valor assumido para muitos solos minerais.

Compressibilidade

A compressibilidade de um meio poroso foi definida na Seção 2.9 com o auxílio da Figura 2.19. É uma medida da redução volumétrica relativa que ocorre em um solo sob um aumento da tensão efetiva. A compressibilidade é determinada por um equipamento de consolidação de um tipo comumente utilizado por engenheiros agrônomos. Neste teste, uma amostra de solo é colocada em uma célula de carga tal como mostrado esquematicamente na Figura 2.19(a). A carga *L* é aplicada na célula, criando uma tensão σ , onde $\sigma = L/A$, sendo *A* a área da seção transversal da amostra. Se a amostra de solo é saturada e a pressão do fluido nos limites da amostra é a pressão atmosférica (i.e., a amostra apresenta drenagem livre), a tensão efetiva, σ_e , que leva à consolidação da amostra, é igual ao estresse aplicado, σ .

A redução na espessura da amostra, *b*, é medida quando o equilíbrio é alcançado a cada incremento de carga, e os resultados são convertidos em um gráfico de razão de vazios, *e*, versus tensão efetiva, σ_e , como apresentado na Figura 2.19(b). A compressibilidade, α , é determinada pela inclinação da reta no gráfico da relação

$$\alpha = -\frac{\frac{de}{1+e_0}}{d\sigma e} \tag{8.27}$$

onde e_0 é a razão de vazios inicial anterior à aplicação da carga. Como observado na Seção 2.9, α é uma função da tensão aplicada e é dependente da história prévia de carga aplicada.

Lambe (1951) descreve os detalhes do procedimento deste teste. O método de carga mais comum é um sistema em que pesos de magnitudes conhecidas são suspensos. Existem dois tipos de células de carga em uso. No *consolidômetro de anel fixo*, [Figura 8.19(a)], todo o movimento da amostra relativa ao recipiente é descendente. No *consolidômetro de anel flutuante* [Figura 8.19(b)], a compressão ocorre para o meio do topo e da base concomitantemente. No consolidômetro de anel flutuante, o efeito da fricção entre a parede do recipiente e amostra de solo é menor que no de anel fixo. Na prática, é difícil determinar a magnitude da fricção em qualquer caso, e como seu efeito é menor, normalmente é negligenciado. Areias sem coesão são usualmente testadas como amostras deformadas. Argilas coesivas devem ser cuidadosamente aparadas para se ajustar ao anel do consolidômetro.



Figura 8.19 (a) Consolidômetro de anel fixo; (b) consolidômetro de anel flutuante (segundo Lambe, 1951).

Na terminologia da mecânica de solos, a inclinação da curva $e - \sigma_e$ é denominada de *coeficiente de compressibilidade*, a_v . A relação entre $a_v \in \alpha$ é facilmente observada em

$$a_v = -\frac{de}{d\sigma_e} = (1+e_0)\alpha \tag{8.28}$$

Comumente os engenheiros agrônomos plotam a razão de vazios, *e*, em função do logaritmo de σ_{e} . Quando plotados desta maneira, há normalmente uma porção significativa da curva que é uma linha reta. A inclinação desta linha é denominada de *índice de compressão*, *C_c*, onde:

$$_{c} = -\frac{de}{d(\log \sigma_{e})} \tag{8.29}$$

Na maioria das aplicações da engenharia civil, a *taxa* de consolidação é tão importante quanto a *quantidade* da consolidação. Esta taxa é dependente tanto da compressibilidade, α , quanto da condutividade hidráulica, *K*. Como observado, em conexão com a Eq. (8.22), os engenheiros agrônomos utilizam um parâmetro agrupado conhecido como coeficiente de consolidação, c_{ν} , que é definido como

$$c_{v} = \frac{K}{\rho g \alpha} \tag{8.30}$$

A cada nível de carga no teste de consolidação, a amostra sofre um processo de drenagem transiente (rápido para areias, lento para argilas) que controla a taxa de consolidação da amostra. Se a taxa do declínio da espessura da amostra é registrada para cada incremento de carga, tais medidas podem ser utilizadas da maneira descrita por Lambe (1951) para determinar o coeficiente de consolidação, c_v , e a condutividade hidráulica, *K*, do solo.

Na Seção 8.12 examinaremos mais o mecanismo de consolidação unidimensional em conexão com a análise de subsidência de terrenos.

Curvas Características do Meio Não Saturado

As curvas características, $K(\psi) \in \theta(\psi)$, que relacionam o teor de umidade, θ , e a condutividade hidráulica, K, para uma carga de pressão, ψ , em solos não saturados foram descritas na Seção 2.6. A Figura 2.13 fornece um exemplo visual das relações de histerese que são comumente observadas. Os métodos utilizados para determinação destas curvas em laboratório foram desenvolvidos exclusivamente pelos cientistas do solo. Não está dentro do escopo deste texto descrever a grande variedade de instrumentação laboratoriais sofisticadas que estão disponíveis. O leitor deve dirigir-se para a literatura da ciência do solo, em particular para a revisão de artigos de L. A. Richards (1965), Klute (1965b) e Bower e Jackson (1974).

8.5 Determinação de Parâmetros: Ensaios em Piezômetros

É possível determinar valores de condutividade hidráulica por meio de ensaios *in situ* realizados em um único piezômetro. Veremos dois desses ensaios, um apropriado para piezômetros pontuais com abertura em um intervalo muito curto na base, e outro adequado para piezômetros com abertura da seção filtrante ou ranhura com intervalo na espessura total de um aquífero confinado. Ambos os ensaios são iniciados por uma perturbação instantânea do nível de água no piezômetro por meio de uma introdução ou remoção súbita de um volume conhecido de água. Assim, é observada a recuperação do nível de água no tempo. Quando a água é removida, os ensaios são usualmente

denominados de *bail tests*; quando é adicionada, são conhecidos como *slug tests*. Também é possível criar o mesmo efeito pela introdução ou remoção de um cilindro sólido de volume conhecido.

O método de interpretar os dados de nível de água *versus* tempo resultantes dos ensaios *bail test* ou *slug test* depende da configuração considerada mais representativa. O método de Hvorslev (1951) é aplicado para piezômetros pontuais enquanto o método de Cooper et al. (1967) é para aquíferos confinados. Agora vamos descrever cada um deles.

A interpretação mais simples dos dados de recuperação de nível d'água em piezômetros é a de Hvorslev (1951). Sua análise inicial assume um meio homogêneo, isotrópico e infinito, no qual o solo e a água são incompressíveis. Com referência ao *bail test* da Figura 8.20(a), Hvorslev postulou que a taxa de fluxo de entrada, q, no piezômetro, a qualquer momento, t, é proporcional à condutividade hidráulica, K, do solo e à diferença da carga hidráulica em recuperação, H - h, de modo que:

$$q(t) = \pi r^2 \frac{dh}{dt} = FK(H-h)$$
(8.31)

Onde *F* é um fator que depende da forma e das dimensões a região do filtro do piezômetro. Se $q = q_0$ em t = 0, é evidente que q(t) diminuirá assintoticamente tendendo a zero com o passar do tempo.

Hvorslev definiu o *intervalo básico de tempo*, *T*₀, como:

$$T_0 = \frac{\pi r^2}{FK} \tag{8.32}$$

Quando esse parâmetro é substituído na Eq. (8.31), a solução para a equação diferencial ordinária resultante, com a condição inicial, $h = H_0$ para o tempo t = 0, é

$$\frac{H-h}{H-H_0} = e^{-\frac{t}{T_0}}$$
(8.33)

A plotagem dos dados de recuperação coletados em campo, H - h versus t, deveria, portanto, mostrar uma diminuição exponencial da taxa de recuperação com o tempo. Se, como demonstrado na Figura 8.20(b), a recuperação é normalizada para $H - H_0$ e plotada em escala logarítmica, o resultado é uma reta. Note que para $H - h/H - H_0 = 0,37$, $ln (H - h/H - H_0) = -1$, e da Eq. (8.33), $T_0 = t$. O intervalo básico de tempo, T_0 , pode ser definido por essa relação; ou, se uma definição mais física é desejada, isso pode ser obtido multiplicando-se ambos os termos numerador e denominador da Eq. (8.32) por $H - H_0$, que T_0 será o tempo requerido para a completa equalização da diferença de carga se o fluxo de entrada original for mantido. Isto é, $T_0 = V/q_0$ onde V é o volume de água retirado ou introduzido.



Figura 8.20 Ensaio em piezômetro pelo método Hvorslev. (a) Esquema do ensaio; (b) método de interpretação.

Para interpretar um conjunto de dados de recuperação, os dados de campo são plotados na forma da Figura 8.20(b). O valor de T_0 é medido graficamente e K é determinado pela Eq. (8.32). Para um piezômetro com entrada de comprimento L e raio R, com L/R > 8, Hvorslev (1951) definiu o fator de forma, F. O resultado da expressão para K é

$$K = \frac{r^2 ln\left(\frac{L}{R}\right)}{2LT_0} \tag{8.34}$$

Hvorslev também apresentou equações para condições anisotrópicas e para uma grande variedade de fatores de forma que trata casos como o de um piezômetro somente com abertura na seção transversal da base e de um piezômetro situado em uma formação permeável sotoposta a outra, impermeável. Cedergren (1967) também lista essas equações.

No campo da hidrologia agronômica, muitas técnicas têm sido desenvolvidas para medição *in situ* da condutividade hidráulica de saturação, similares ao princípio do método de Hvorslev. Boersma (1965) e Bouwer e Jackson (1974) revisaram os métodos que envolvem sondagens e piezômetros.

Cooper et al. (1967) e Papadopoulos et al. (1973) desenvolveram procedimentos para interpretação de ensaios (*bail tests* ou *slug tests*) executados em piezômetros com abertura no intervalo da espessura total de um aquífero confinado. As

análises dos referidos autores foram embasadas nas mesmas premissas da solução de Theis para testes de bombeamento em aquífero confinado. Contrariamente às análises do método de Hvorslev, é considerada a compressibilidade de ambos, da formação e da água. Utiliza o procedimento de correspondência de curvas para determinar os coeficientes $T \in S$ do aquífero. A condutividade hidráulica K pode ser obtida com base na relação K = T/b. Da mesma forma que a solução de Theis, o método baseia-se na solução do problema da condição de contorno que envolve a equação transiente de fluxo da água subterrânea, Eq. (2.77). Os termos matemáticos não serão descritos aqui.

No *bail test* demonstrado esquematicamente na Figura 8.21(a), o método evoluiu com a preparação e a plotagem dos dados de recuperação na forma $H - h/H - H_0$ *versus* t. A plotagem é realizada em gráfico semilogarítmico com a forma inversa ao método Hvorslev; a escala $H - h/H - H_0$ é linear, enquanto a escala de *t* é logarítmica. A curva dos dados de campo é, então, sobreposta aos tipos de curvas demonstradas na Figura 8.21(b). Com os eixos coincidentes, a curva dos dados plotados é transladada horizontalmente até a posição em que melhor coincida com um dos tipos de curva. Um ponto correspondente é escolhido (ou melhor, um eixo vertical correspondente) e os valores de *t* e *W* são lidos das escalas horizontais dos eixos correspondentes dos dados plotados, respectivamente. Para facilitar o cálculo, é comum escolher o eixo correspondente ao W = 1,0. A transmissividade *T* é, então, dada pela equação:

$$T = \frac{Wr^2}{t} \tag{8.35}$$

onde os parâmetros são expressos em qualquer padrão consistente de unidade.

Em princípio, o armazenamento, *S*, pode ser determinado a partir do valor *a* da curva coincidente e da expressão apresentada na Figura 8.21(b). Na prática, devido à inclinação muito similar das várias linhas "*a*", a determinação de *S* por este método não é confiável.

A principal limitação dos ensaios *slug test* e *bail test* é que são altamente dependentes da alta qualidade da entrada de água do piezômetro. Se a seção filtrante estiver corroída ou colmatada, os valores obtidos podem ser altamente imprecisos. Por outro lado, se o piezômetro for desenvolvido por pistoneamento ou retrolavagem previamente ao ensaio, os valores medidos podem refletir um aumento na condutividade artificialmente induzida na formação ao redor da seção filtrante.

É também possível determinar a condutividade hidráulica em um piezômetro ou poço individual pela introdução de um traçador no interior do poço. A concentração do traçador diminuirá com o tempo sob influência do gradiente hidráulico natural existente ao redor do poço. Essa abordagem é conhecida como *método de diluição em furo de sondagem* e está completamente descrita na Seção 9.4.



Figura 8.21 Ensaio em piezômetro instalado em um aquífero confinado. (a)Esquema do ensaio; (b) tipos de curvas (após Papadopoulos et al., 1973).

8.6 Determinação de Parâmetros: Testes de Bombeamento

Nesta seção será descrito um método especialmente adequado para a determinação da transmissividade e do armazenamento para aquíferos confinados e freáticos. Enquanto ensaios de laboratório permitem o cálculo de valores pontuais de parâmetros hidrogeológicos, e ensaios em piezômetros proporcionam valores *in situ* representativos de um volume pequeno do meio poroso no entorno imediato da seção filtrante do piezômetro, ensaios de bombeamento fornecem determinações *in situ* que correspondem a valores médios para um grande volume do aquífero.

A determinação de *T* e *S* a partir de testes de bombeamento envolve a aplicação direta das fórmulas desenvolvidas na Seção 8.3. Ali foi demonstrado que, para uma dada vazão de bombeamento, caso se conheça *T* e *S*, é possível calcular a velocidade de rebaixamento h_0 - h versus t em qualquer posição de um aquífero. Como esta resposta depende unicamente dos valores de *T* e *S*, deveria ser possível realizar leituras de h_0 - h versus t em algum ponto de observação em um aquífero e utilizar as equações de modo inverso para determinar *T* e *S*.

O curso de eventos usual durante a exploração inicial de um aquífero envolve (1) a instalação de um poço piloto com um ou mais piezômetros de observação, (2) a execução de um teste de bombeamento de curta duração para a determinação de T e S e (3) a aplicação das fórmulas desenvolvidas na Seção 8.3, utilizando os valores de T e S

determinados no teste de bombeamento para o projeto de um ou vários poços de produção que atenderão às necessidades de bombeamento do projeto sem causar rebaixamentos de longo prazo excessivos. A questão do que é um rebaixamento "excessivo" e de como o rebaixamento e as vazões explotadas por poços profundos se relacionam com as taxas de recarga e com o ciclo hidrológico natural é discutida na Seção 8.10.

Vamos agora examinar o método de interpretação de ensaios de bombeamento com mais detalhe. Há dois métodos que são comumente usados para calcular coeficientes do aquífero a partir de dados de rebaixamento por tempo. Ambas as abordagens são gráficas. A primeira envolve um ajuste de curvas em gráficos do tipo log-log (o *Método de Theis*) e a segunda envolve a interpretação com gráficos semi-log (o *Método de Jacob*).

Ajuste de Curvas do Tipo log-log

Vamos considerar inicialmente os dados obtidos em um aquífero cuja geometria aproxima-se daquela da configuração idealizada de Theis. Como explicado anteriormente com base na Figura 8.5, a resposta do rebaixamento em função do tempo para um piezômetro de observação em um aquífero deste tipo sempre terá a forma da curva de Theis, independentemente de quais sejam os valores de *T* e *S* no aquífero. Entretanto, para valores elevados de *T*, o rebaixamento poderá ser observado no piezômetro mais rapidamente do que para baixos valores de *T*, e o rebaixamento começará a se comportar como na curva de Theis em um intervalo de tempo menor. Theis (1935) sugeriu o seguinte procedimento gráfico para aproveitar esta propriedade de ajuste de curvas:

1. Desenhe a curva W(u) versus 1/u em um papel log-log. (Essa plotagem da resposta teórica adimensional é conhecida como curva típica)

2. Desenhe os dados medidos de h_0 -h por t em um gráfico log-log com o mesmo tamanho e escala da curva W(u) versus 1/u.

3. Superponha o gráfico dos dados de campo sobre o gráfico da curva típica mantendo os eixos paralelos entre si. Ajuste as curvas de tal forma que a maioria dos pontos observados em campo se superponha à curva típica.

4. Selecione um ponto arbitrário e leia os pares de valores W(u) e 1/u, $h_0 - h$ e t neste ponto arbitrário. Calcule u a partir de 1/u.

5. Usando estes valores, assim como a vazão de bombeamento Q e a distância radial r do piezômetro até o poço, calcule T a partir da relação:

$$T = \frac{QW(u)}{4\pi(h_0 - h)}$$
(8.36)

6. Calcule S a partir da relação:

Avaliação de Recursos Hídricos Subterrâneos / Cap. 8

$$S = \frac{4uTt}{r^2} \tag{8.37}$$

As equações (8.36) e (8.37) derivam diretamente das equações (8.7) e (8.6). Elas são válidas para qualquer sistema consistente de unidades. Alguns autores preferem apresentar estas equações na seguinte forma:

$$T = \frac{AQW(u)}{h_0 - h} \tag{8.38}$$

$$S = \frac{uTt}{Br^2} \tag{8.39}$$

nas quais os coeficientes $A \in B$ dependem das unidades utilizadas para os diversos parâmetros. Para unidades SI, com h_0 - $h \in r$ medidos em metros, t em segundos, Q em m³/s, e $T \text{ em m}^2$ /s, A = 0,08 e B = 0,25. Para o sistema inconsistente de unidades práticas largamente utilizado nos Estados Unidos, com h_0 - $h \in r$ medidos em pés, t em dias, Q em galões americanos/min, e T em galões americanos/dia/pé, A = 114,6 e B = 1,87. Para $T \in Q$ expressos em galões imperiais, o valor de A se mantém e B = 1,56.

A Figura 8.22 ilustra o procedimento de ajuste de curva e os cálculos para um conjunto de dados de campo. O leitor atento reconhecerá estes dados como idênticos àqueles calculados originalmente na Figura 8.5(b). Provavelmente, seria mais intuitivo e claro se o ponto de concordância fosse tomado na porção coincidente das curvas superpostas. Entretanto, alguns poucos cálculos devem convencer aqueles que eventualmente tiverem dúvida de que o ponto de concordância pode ser tomado de forma arbitrária em qualquer local dos campos superpostos, desde que os campos tenham sido fixados na posição correta em relação um ao outro. Para facilitar os cálculos, o ponto de concordância é normalmente tomado em W(u) = 1,0, u = 1,0.

A técnica de ajuste de curvas log-log também pode ser usada para aquíferos semiconfinados (Walton, 1962) e freáticos (Prickett, 1965; Neuman, 1975a). A Figura 8.23 apresenta uma revisão comparativa entre as geometrias destes sistemas e os tipos de curvas $h_0 - h$ por t que devem ser esperadas em um piezômetro de observação em cada caso. Às vezes, as curvas rebaixamento *versus* tempo exibem inesperadamente uma destas formas, evidenciando assim uma configuração geológica que passou despercebida durante a fase de avaliação inicial do aquífero.



 $S = \frac{4uTt}{r^2} = \frac{(4.0)(1.0)(0.0023)(250)}{(55.0)^2} = 7.5 \times 10^4$

Figura 8.22 Determinação de T e S a partir dos dados de h₀ – h versus t usando procedimento de sobreposição da curva di-log e a curva tipo W(u) versus 1/u.

Para aquíferos semiconfinados, os dados de tempo-rebaixamento podem ser ajustados às curvas típicas de aquíferos semiconfinados da Figura 8.8. O valor r/B da curva ajustada, juntamente com os valores do ponto de concordância W(u, r/B), $u, h_0 - h$ e t podem ser substituídos nas equações (8.6), (8.8) e (8.9) para cálculo dos coeficientes T e S do aquífero. Como o desenvolvimento das soluções para r/B não envolve a consideração do armazenamento do aquitarde, esta abordagem de ajuste de curvas para *r/B* não é adequada para o cálculo da condutividade do aquitarde *K*[′]. Como apontado na última subseção sobre a resposta de aquitardes, há diversas configurações de aquitardeaquífero onde as propriedades de drenança dos aquitardes são, em longo prazo, mais importantes para a determinação das vazões produzidas pelo aquífero do que os parâmetros do próprio aquífero. Nestes casos, é necessário projetar testes de bombeamento com piezômetros de observação que atinjam tanto o aquífero quanto o aquitarde, de forma independente. Pode-se utilizar a configuração de teste de bombeamento proposta por Neuman e Witherspoon (1972), que usa uma solução mais geral para aquíferos semiconfinados expressa pelas Equações (8.6), (8.10) e (8.11). Eles apresentam um método que envolve razões que evidencia a necessidade de se sobrepor as curvas dos dados de campo sobre curvas típicas tão complexas quanto aquelas da Figura 8.9. O método só exige a sobreposição sobre as curvas de Theis, e os cálculos envolvidos são relativamente simples.



Figura 8.23 Comparação dos dados log-log h₀ – h versus t para aquíferos ideais, semiconfinados, livres e sistemas com barreira hidráulica.

Como uma abordagem alternativa (Wolff, 1970), pode-se simplesmente ler um valor de T_f na Figura 8.17 dada uma carga hidráulica h medida em um piezômetro situado no aquitarde na elevação z e no tempo t. Sabendo-se a espessura do aquitarde, b', pode-se calcular c_v pela equação (8.23). Se um valor de α puder ser estimado, pode-se resolver K' com a Eq. (8.22).

Para aquíferos livres, os dados de campo devem ser ajustados às curvas típicas de aquíferos livres da Figura 8.12. O valor η da curva ajustada, juntamente com os valores do ponto de concordância $W(u_A, u_B, \eta)$, $u_A, u_B, h_0 - h$ e t podem ser substituídos nas equações (8.13) a (8.15) para cálculo dos coeficientes T, $S \in S_y$ do aquífero. Moench e Prickett (1972) discutem a interpretação de dados em casos onde o rebaixamento dos níveis d'água faz com que aquíferos confinados tornem-se não-confinados.

A Figura 8.23 (b) mostra o aspecto da curva log-log esperada em regiões próximas a uma fronteira impermeável ou de carga constante. Entretanto, sistemas

influenciados pela proximidade de fronteiras são analisados mais facilmente pelo método semi-log, que será apresentado a seguir.

Gráficos Semilogarítmicos

O método semilogarítmico para interpretação de teste de bombeamento repousa no fato de que a integral, W(u), nas Eqs (8.5) e (8.7) pode ser representada por séries infinitas. A solução de Theis então se torna:

$$h_0 - h = \frac{Q}{4\pi T} \left(-0.5772 - \ln u + u - \frac{u^2}{2 \cdot 2!} + \frac{u^3}{3 \cdot 3!} + \cdots \right)$$
(8.40)

Cooper e Jacob (1946) observaram que para um u pequeno, a soma das séries além de ln u torna-se desprezível, de modo que

$$h_0 - h = \frac{Q}{4\pi T} \left(-0.5772 - \ln u\right) \tag{8.41}$$

Substituindo a Eq. (8.6) para u, e observando que ln u = 2,3 log u, que – ln u = ln 1/u e que ln 1,78 = 0,5772, a Eq. (8.41) se torna:

$$h_0 - h = \frac{2.3Q}{4\pi T} \log \frac{2.25Tt}{r^2 S}$$
(8.42)

Desde que Q, r, T e S sejam constantes, é claro que $h_0 - h$ versus log t deve resultar num gráfico de linha reta.

A Figura 8.24(a) mostra dados de tempo-rebaixamento da Figura 8.22 plotados em um gráfico semi-log. Se Δh é o rebaixamento de um ciclo logarítmico de tempo e t_0 é o tempo onde a linha do rebaixamento intercepta o zero desse eixo, uma manipulação adicional com a Eq. (8.42) resulta em que os valores de *T* e S, em unidades consistentes, são dados por

$$T = \frac{2.3Q}{4\pi\Delta T} \tag{8.43}$$

$$S = \frac{2.25Tt_0}{r^2}$$
(8.44)

Como em métodos log-log, estas equações podem ser reformuladas como

$$T = \frac{CQ}{\Delta h} \tag{8.45}$$

$$S = \frac{DTt_0}{r^2} \tag{8.46}$$



Figura 8.24 (a) Determinação de T e S a partir de dados de h₀ – h versus t usando o método semi-log; (b) gráficos semi-log na vizinhança de uma fronteira impermeável.

onde *C* e *D* são coeficientes que dependem das unidades utilizadas. Para Δh e *r* em metros, *t* em segundos, *Q* em m³/s e *T* em m²/s; *C* = 0,18 e *D* = 2,25. Para Δh e *r* em pés, *t* em dias, *Q* em U.S. gal/min e *T* em U.S. gal/dia/pé; *C* = 264 e *D* = 0,36.

Todd (1959) afirma que o método semi-log é válido para u < 0,01. A verificação da definição de u [Eq. (8.6)] mostra que esta condição é mais provável para piezômetros com r pequeno e t grande.

O método semi-log é muito bem adequado para análises de aquíferos confinados limitados. Como vimos, a influência da fronteira é equivalente àquela do poço-imagem de recarga ou descarga. Para o caso de uma fronteira impermeável, por exemplo, o efeito de um poço imagem de bombeamento adicional é dobrar a inclinação da reta do gráfico de $h_0 - h$ versus log t [Figura 8.24(b)]. Os coeficientes $S \in T$ do aquífero devem ser calculados pelas Eqs. (8.43) e (8.44) na primeira subida do gráfico (antes que a influência da fronteira seja sentida). O tempo, t_1 , no qual a quebra da inclinação ocorre, pode ser utilizado junto com as Eqs (8.19) para calcular r_i , a distância do piezômetro ao poço imagem [Figure 8.15(c)]. São necessários registros de três piezômetros para se localizar inequivocamente a posição da fronteira se ela não for conhecida por meio de evidência geológica.

Vantagens e Desvantagens dos Testes de Bombeamento

A determinação de constantes do aquífero por meio de testes de bombeamento tornouse uma etapa padrão na avaliação do potencial do recurso hídrico subterrâneo. Na prática, há muita arte na execução de testes de bombeamento bem-sucedidos e o leitor interessado é direcionado a Kruseman e de Ridder (1970) e Stallman (1971) para informações detalhadas sobre projetos de geometrias de testes de bombeamento, e Walton (1970), para relatos de casos históricos.

As vantagens do método são provavelmente evidentes por si próprias. Um teste de bombeamento proporciona valores de parâmetros *in situ*, e estes valores são, na realidade, a média de um volume do aquífero grande e representativo. Obtém-se informações sobre condutividade (por meio da relação K = T/b) e propriedades de armazenamento a partir de um simples teste. Em sistemas de aquífero-aquitarde é possível obter-se informações sobre importantes propriedades de drenança do sistema se as observações forem feitas nos aquitardes assim como nos aquíferos.

Existem duas desvantagens, uma científica e uma prática. A limitação científica diz respeito à falta de unicidade na interpretação do teste de bombeamento. A leitura da Figura 8.23(b), (c) e (d) indica a similaridade na resposta de tempo-rebaixamento que pode surgir de sistemas semiconfinados, não confinados e limitados. A menos que exista uma clara evidência geológica que favoreça a interpretação aos hidrogeólogos, haverá dificuldades em fornecer uma previsão singular dos efeitos de qualquer esquema de bombeamento proposto. O fato de que a curva teórica pode ser coincidida pelos dados do teste de bombeamento de maneira alguma prova que o aquífero se ajusta às hipóteses nas quais a curva é baseada.

A desvantagem prática do método se refere ao seu custo. A instalação de poços de teste e piezômetros de observação para obtenção de coeficientes do aquífero é somente justificada em casos onde a explotação do aquífero por poços no local do teste é contemplada. Na maioria destes casos, o poço-teste pode ser utilizado como poço de produção em um subsequente programa de bombeamento. Em aplicações geotécnicas, em estudos de contaminação, em análises de rede de fluxo regional ou em qualquer abordagem sobre rede de fluxo que requeira dados de condutividade hidráulica, mas que não esteja envolvida com desenvolvimento de poço, a utilização da abordagem do teste de bombeamento é usualmente inapropriada. Em nossa opinião, o método é excessivamente utilizado. Testes de piezômetros são mais simples e baratos, e eles

podem fornecer dados adequados em muitos casos onde testes de bombeamento não são justificados.

8.7 Estimativa da Condutividade Hidráulica Saturada

Há muito se reconhece que a condutividade hidráulica está relacionada com a distribuição da granulometria do meio poroso granular. Nas fases iniciais de exploração dos aquíferos ou em estudos regionais onde os dados diretos de permeabilidade são esparsos, esta inter-relação pode ser útil para estimar valores de condutividade. Nesta seção, examinaremos técnicas de estimativas baseadas nas análises granulométricas e determinação da porosidade. Estes tipos de dados são amplamente disponíveis em relatórios geológicos, de levantamento de solos para agricultura ou relatórios de testes de mecânica de solo em obras de engenharia.

A determinação da relação entre condutividade e textura do solo requer a escolha de um diâmetro representativo do tamanho do grão. Uma simples e aparentemente durável relação empírica, devida a Hazen na última parte do século retrasado, conta com o tamanho efetivo do grão, d_{10} , e prediz uma lei poderosa em relação a *K*:

$$K = Ad_{10}^2 \tag{8.47}$$

O valor de d_{10} pode ser tomado diretamente da curva de distribuição granulométrica determinada por peneiramento. É o diâmetro do tamanho do grão em que 10% do peso das partículas do solo são mais finas e 90% mais grosseiras. Para *K* em cm/s e d_{10} em mm, o coeficiente *A* na Eq. (8.47) é igual a 1,0. A aproximação de Hazen foi originalmente determinada para areias bem selecionadas, mas ela pode fornecer estimativas grosseiras mas úteis para a maioria dos solos com variação de areia fina a grosseira.

A determinação textural da condutividade hidráulica torna-se mais robusta quando alguma determinação do espalhamento da curva de distribuição granulométrica é levada em consideração. Quando isto é feito, a *mediana do tamanho dos grãos, d*50, é usualmente considerada como diâmetro representativo. Masch e Denny (1966) recomendam plotar a curva de distribuição granulométrica [Figure 8.25(a)] utilizando unidades Φ de Krumbein, onde $\Phi = -\log_2 d$, d sendo o diâmetro do tamanho do grão (em mm). Como uma medida do espalhamento, eles utilizam o *desvio padrão inclusivo* σ_l , onde

$$\sigma_1 = \frac{d_{16} - d_{84}}{4} + \frac{d_5 - d_{95}}{6.6} \tag{8.48}$$

Pelo exemplo mostrado na Figura 8.25(a), $d_{50} = 2,0$ e $\sigma_I = 0,8$. As curvas mostradas na Figura 8.25(b) foram desenvolvidas experimentalmente no laboratório em amostras preparadas de areias inconsolidadas. A partir delas, pode-se determinar *K*, conhecendo-

se d_{50} e σ_l .

Para um fluido de densidade ρ e viscosidade μ , vimos na Seção 2.3 [Eq.(2.26)] que a condutividade hidráulica de um meio poroso que consiste de grãos esféricos uniformes de diâmetro *d*, é dada por



Figura 8.25 Determinação da condutividade hidráulica saturada a partir das curvas de distribuição granulométrica para areias inconsolidadas (após Masch e Denny, 1966).

Para um solo não uniforme, podemos esperar que o d na Eq.(8.49) torne-se d_m , onde d_m é uma granulometria representativa, e espera-se que o coeficiente C seja dependente da forma e empacotamento dos grãos do solo. O fato de que a porosidade, n, representa uma medida integrada do arranjo do empacotamento levou muitos investigadores a realizar estudos experimentais das relações entre C e n. A mais conhecida das equações preditivas resultantes para condutividade hidráulica é a equação *Kozeny-Carmen* (Bear, 1972), sob a forma:

$$K = \left(\frac{pg}{\mu}\right) \left[\frac{n^3}{(1-n)^2}\right] \left(\frac{d_m^2}{180}\right)$$
(8.50)

Na maioria das fórmulas deste tipo, o termo da porosidade é idêntico ao elemento central da Eq. (8.50), mas o termo tamanho do grão pode ter muitas formas. Por exemplo, a equação *Fair-Hatch*, como relatado por Todd (1959), possui a forma:

$$K = \left(\frac{pg}{\mu}\right) \left[\frac{n^3}{(1-n)^2}\right] \left[\frac{1}{m(\frac{\theta}{100}\sum\frac{P}{d_m})^2}\right]$$
(8.51)

onde *m* é o fator de empacotamento, definido experimentalmente como próximo de 5; θ é o fator de forma da areia, variando de 6,0 para grãos esféricos a 7,7 para grãos

angulares; P é a porcentagem de areia retida entre peneiras contíguas e d_m é a média geométrica dos tamanhos de grão retidos entre peneiras contíguas.

As Eqs. (8.50) e (8.51) são dimensionalmente corretas. Elas são adequadas para a aplicação com qualquer conjunto consistente de unidades.

8.8 Predição da Produtividade do Aquífero por Simulação Numérica

Os métodos analíticos para a previsão de rebaixamento em sistemas de poços múltiplos apresentados na Seção 8.3 não são sofisticados o bastante para lidar com aquíferos heterogêneos de formato irregular que são frequentemente encontrados no campo. As análises e previsões da performance de aquíferos em tais situações é normalmente conduzida por simulação numérica computacional.

Existem duas abordagens básicas: aquela que envolve formulação por *diferenças-finitas* e outra que envolve formulação por *elementos-finitos*. Veremos os métodos de diferenças-finitas com moderado detalhamento, mas nosso tratamento dos métodos de elementos-finitos será muito breve.

Método de Diferenças-Finitas

Assim como nos métodos de diferenças-finitas de estado estacionário que foram descritos na Seção 5.3, a simulação transiente requer uma discretização do *continuum* que compõe a região de fluxo. Considere um aquífero confinado, horizontal, bidimensional de espessura constante, *b*, e que seja discretizado em um número finito de blocos, cada qual com suas próprias propriedades hidrogeológicas, e cada um tendo um nó central, no qual a carga hidráulica seja definida para o bloco como um todo. Como mostrado na Figura 8.26(a), alguns desses blocos podem ser o local de poços de bombeamento que estão removendo água do aquífero.

Vamos agora examinar o regime de fluxo em um dos blocos nodais interiores e seus quatro vizinhos adjacentes. A equação de continuidade para fluxo saturado transiente afirma que a taxa líquida do fluxo em qualquer bloco nodal deve ser igual à taxa de tempo para mudança no armazenamento dentro do bloco nodal. Com referência à Figura 8.26(b), e seguindo o desenvolvimento da Seção 2.11, temos

$$_{15} + _{25} + _{35} + _{45} = S_{S5} \Delta x \Delta y \, b \frac{\partial h_5}{\partial t}$$
(8.52)

onde S₅₅ é o armazenamento específico do bloco nodal 5. A partir da Lei de Darcy,

$$_{15} = K_{15} \frac{h_1 - h_5}{\Delta y} \Delta x \ b \tag{8.53}$$

onde K_{15} é uma condutividade hidráulica representativa entre os nós 1 e 5. Expressão similar pode ser escrita para Q_{25} , Q_{35} e Q_{45} .





Figura 8.26 Discretização de um aquífero confinado horizontal bidimensional.

Deixe-nos primeiramente considerar o caso de um meio isotrópico homogêneo para o qual $K_{15} = K_{25} = K_{35} = K_{45} = K \text{ e } S_{S1} = S_{S2} = S_{S3} = S_{S4} = S_S$. Se nós arbitrariamente selecionarmos um grid nodal quadrado com $\Delta x = \Delta y$, e note que T = Kb e $S = S_sb$, a substituição de expressões tais como aquela da Eq. (8.53) na Eq. (8.52) leva a

$$T(h_1 + h_2 + h_3 + h_4 - 4h_5) = S \Delta x^2 \frac{\partial h_5}{\partial t}$$
(8.54)

O tempo derivativo do lado direito da equação pode ser aproximado por

$$\frac{\partial h_5}{\partial t} = \frac{h_5(t) - h_5(t - \Delta t)}{\Delta t} \tag{8.55}$$

onde Δt é o intervalo de tempo que é usado para discretizar o modelo numérico em um sentido temporal. Se agora convertermos para a notação *ijk* indicada na Figura 8.26(c), onde o subscrito (*i,j*) se refere à posição nodal e o sobrescrito *k* = 0, 1, 2, ... indica o intervalo de tempo, temos

$$h_{i,j-1}^{k} + h_{i+1,j}^{k} + h_{i-1,j}^{k} + h_{i,j+1}^{k} - 4h_{i,j}^{k} = \frac{S \Delta x^{2}}{T \Delta t} (h_{i,j}^{k} - h_{i,j}^{k-1})$$
(8.56)

Em uma forma mais geral,

$$Ah_{i,j}^{k} = Bh_{i,j-1}^{k} + Ch_{i+1,j}^{k} + Dh_{i,j+1}^{k} + Eh_{i-1,j}^{k} + F$$
(8.57)

onde

$$A = \frac{S \,\Delta x^2}{T \,\Delta t} + 4 \tag{8.58}$$

$$B = C = D = E = 1 \tag{8.59}$$

$$F = \frac{S \,\Delta x^2}{T \,\Delta t} \cdot h_{i,j}^{k-1} \tag{8.60}$$

A Equação (8.57) é a equação de diferenças-finitas para um nó interno (*i,j*) em um aquífero confinado, isotrópico, homogêneo. Cada um dos parâmetros *S*, *T*, $\Delta x \in \Delta t$ que aparece na definição dos coeficientes são conhecidos, assim como o valor da carga hidráulica, $h_{i,j}$, no intervalo de tempo anterior, k - 1. De forma semelhante, é possível desenvolver equações de diferença-finita para nós dos limites e dos cantos e para nós a partir dos quais ocorre o bombeamento. Em cada caso, a equação de diferença-finita é similar em forma à Eq. (8.57), mas a expressão para os coeficientes será diferente. Para nós de borda, alguns dos coeficientes serão zero. Para um nó interno de bombeamento, os coeficientes *A*, *B*, *C*, *D* e *E* são como dado nas Eqs. (8.58) e (8.59), mas

$$F = \frac{\Delta x^2}{T} \left(\frac{S}{\Delta t} \cdot h_{i,j}^{k-1} + W_{i,j} \right)$$
(8.61)

onde *Wi,j* é um termo de sumidouro com unidades [L/T]. O termo *W* está relacionado com a taxa de bombeamento, $Q[L^3/T]$, por

$$W_{i,j} = \frac{Q_{i,j}}{\Delta x^2} \tag{8.62}$$

Às vezes, W é dado por uma definição mais geral,

$$W_{i,j} = \frac{Q_{i,j}}{\Delta x^2} - R_{i,j}$$
(8.63)

onde Ri,j é um termo fonte com unidades [L/T] que representa drenança vertical para o aquífero a partir de aquitardes sobrejacentes. Neste caso a Eq. (8.61) é usada para todos os nós no sistema e Wi,j é especificado para cada nó. Ele será negativo para nós que recebem a drenança e positivo para nós sob bombeamento.

É possível desenvolver a Eq. (8.57) de uma forma mais rigorosa, começando com a equação diferencial parcial que descreve o fluxo transiente em um aquífero confinado. No Apêndice IX, a abordagem rigorosa é usada para determinar os valores para os coeficientes *A*, *B*, *C*, *D*, *E* e *F*, na equação geral de diferença-finita para um nó interno em um aquífero anisotrópico heterogêneo. Em tal sistema, a cada nó (*i,j*) podem ser atribuídos seus próprios valores específicos de $S_{i,j}$, $(T_x)_{i,j}$ e $(T_y)_{i,j}$, onde T_x e T_y são os componentes principais do tensor transmissividade nas direções de coordenadas x e y. A derivação do Apêndice IX é conduzida para um grid nodal retangular no qual $\Delta x \neq \Delta y$. Uma sofisticação a mais, que não é considerada aqui, seria permitir um grid nodal irregular no qual os valores de $\Delta x e \Delta y$ são, eles próprios, uma função de posição nodal. Espaçamentos nodais irregulares são frequentemente requeridos na vizinhança de poços de bombeamento onde os gradientes hidráulicos tendem a ser elevados. Os conceitos que embasam o desenvolvimento destas formulações de diferença-finita mais complexas são idênticos àqueles que levam à Eq. (8.57). Quanto mais complexas as equações de diferença-finita incorporadas no programa computacional, tanto mais versátil será este programa como um simulador numérico da performance do aquífero.

É possível, então, desenvolver uma equação de diferenças-finitas, com algum grau de sofisticação, para cada nó no grid nodal. Se existem N nós, existem N equações de diferenças-finitas. Em cada intervalo de tempo, existem também N desconhecidos: nomeadamente, o valor N de $h_{i,j}$ nos N nós. A cada intervalo de tempo, nós temos N equações algébricas com N incógnitas. Este conjunto de equações precisa ser resolvido simultaneamente para cada intervalo de tempo, começando a partir de um conjunto de condições iniciais onde $h_{i,i}$ é conhecido para todo (i,j) e subsequentemente através dos intervalos de tempo, k = 1, 2,... Muitos métodos estão disponíveis para a solução do sistema de equações e modelos numéricos de aquífero são frequentemente classificados com base nas abordagens utilizadas. Por exemplo, o método de sobrerelaxação sucessiva que foi descrito na Seção 5.3 para a simulação numérica de rede de fluxo em estado estacionário, é igualmente aplicável ao sistema de equações que surge para cada intervalo de tempo de um modelo de aquífero transiente. Mais comumente usa-se um método conhecido como procedimento de direção implícita alternada. Remson et al. (1971) e Pinder e Gray (1977) fornecem uma apresentação sistemática e detalhada destes métodos como eles se referem a uma simulação de aquífero. Um tratamento matemático avançado destes métodos está disponível no livro-texto de Forsythe e Wasow (1960). O desenvolvimento original da maioria das técnicas de simulação numérica provém do campo de engenharia do petróleo, onde a aplicação primária é em simulação do comportamento do reservatório de óleo. Pinder e Bredehoeft (1968) adaptaram o poderoso procedimento de direção implícita alternada para as necessidades dos hidrogeólogos.

Existem dois programas de simulação de aquíferos que foram completamente documentados e amplamente aplicados na América do Norte. Um deles é o modelo do U.S. Geological Survey, o qual é derivado do trabalho original de Pinder e Bredehoeft. Trescott et al. (1976) fornecem um manual atualizado para a versão mais recente do programa computacional. O outro é o modelo do Serviço de Água do Estado de Illinois, o qual é totalmente documentado por Prickett e Lonnquist (1971). Bredehoeft e Pinder (1970) mostraram também como uma sequência de modelos de aquíferos bidimensional podem ser conjugados para formar um modelo *quasi*-tridimensional de um sistema aquífero-aquitarde.

Como um exemplo prático, consideraremos a análise conduzida por Pinder e Bredehoeft (1968) para um aquífero no Porto Musquoduboit, em Nova Escócia. O aquífero é um depósito glaciofluvial de extensão limitada. A Figura 8.27(a) mostra a estimativa inicial da distribuição em área da transmissividade do aquífero como determinado a partir dos dados hidrogeológicos esparsos que estavam disponíveis. Simulações com esta matriz de transmissividade falharam ao reproduzir o padrão de rebaixamento observado durante um teste de bombeamento que foi conduzido próximo à parte central do aquífero. Os parâmetros do aquífero foram então ajustados e reajustados em várias simulações computacionais até se atingir uma duplicação razoável entre os dados de rebaixamento e os resultados do modelo digital. Registros de poços-piloto adicionais mostraram tendências que confirmavam os parâmetros ajustados em vários pontos. A distribuição de transmissividade final é mostrada na Figura 8.27(b). O modelo foi então colocado em modo de previsão; a Figura 8.27(c) é a plotagem do padrão de rebaixamento previsto 206,65 dias após o início da explotação por um poço de produção proposto bombeando em uma taxa de $Q = 0,963 ft^3/s$.

Render (1971, 1972) e Huntoon (1974) fornecem casos históricos adicionais de interesse.

Método dos Elementos Finitos

O método dos elementos finitos, observado primeiramente na Seção 5.3 em conexão com a simulação de redes de fluxo em regime estacionário, também pode ser usado para a simulação de desempenho transitório do aquífero. Assim como na aproximação de diferenças finitas, a aproximação por elementos finitos leva a um conjunto de *N* equações algébricas em *N* incógnitas para cada intervalo de tempo, onde as *N* incógnitas são os valores das cargas hidráulicas em um conjunto de pontos nodais distribuídos pelo aquífero. A diferença fundamental reside na natureza da rede nodal. O método de elementos finitos permite o desenho de uma malha irregular que pode ser adaptada à mão para qualquer aplicação específica. O número de nós pode, muitas vezes, ser significativamente reduzido com relação ao número necessário para uma simulação de diferenças finitas. A abordagem de elementos finitos também tem algumas vantagens na forma como trata as condições de contorno e na simulação de meios anisotrópicos.

O desenvolvimento das equações de elementos finitos para cada nó requer uma compreensão tanto das equações diferenciais parciais quanto do cálculo das variações. Remson, Hornberger e Molz (1971) fornecem um tratamento introdutório do método quando aplicado à simulação do aquífero. Pinder e Gray (1977) proporcionam um tratamento avançado. Zienkiewicz (1967) e Desai e Abel (1972) são, em geral, os textos de referência mais citados. O método dos elementos finitos foi introduzido na literatura relacionada às águas subterrâneas por Javandel e Witherspoon (1969). Pinder e Frind (1972) foram os primeiros a utilizar o método para a predição do desempenho de aquífero regional. Gupta e Tanji (1976) relataram uma aplicação de um modelo tridimensional de elementos finitos para a simulação de fluxo em um sistema aquífero-

aquitarde na Bacia de Sutter, Califórnia.

Calibração do Modelo e o Problema Inverso

Se as medições da transmissividade e da capacidade de armazenamento dos aquíferos estivessem disponíveis em cada posição nodal em um modelo de simulação de aquífero, a predição dos padrões de rebaixamento seria uma questão bastante simples. Na prática, a base de dados em que os modelos devem ser projetados é, muitas vezes, escassa, tornando-se quase sempre necessário calibrar o modelo para registros históricos de taxas de bombeamento e padrões de retirada. O procedimento de ajuste de parâmetro que foi descrito em conexão com a Figura 8.27 representa a fase de calibração do procedimento de modelagem para este exemplo particular. Em geral, um modelo deve ser calibrado para um período do registro histórico e, então, verificado em relação a outro período de registro. A aplicação de um modelo de simulação para um aquífero particular torna-se então um processo formado pelas três etapas de *calibração, verificação* e *previsão*.

A Figura 8.28 é um fluxograma que esclarece os passos envolvidos na abordagem de tentativa e erro repetitiva para calibração. A correção de parâmetros pode ser realizada com base em critérios puramente empíricos ou com um analisador de desempenho que incorpora procedimentos de otimização formal. A contribuição de Neuman (1973a) inclui uma boa revisão e uma extensa lista de referências. O papel da informação subjetiva no estabelecimento das restrições para a otimização foi tratado por Lovell et al. (1972). Gates e Kisiel (1974) consideraram a questão do valor de dados adicionais. Eles analisaram a relação de compromisso entre o custo de medições adicionais e o valor que elas têm em melhorar a calibração do modelo.

O termo *calibração* geralmente se refere ao ajuste de tentativa e erro dos parâmetros do aquífero, como descrito na Figura 8.28. Esta abordagem envolve a aplicação repetitiva do modelo aquífero em seu modo usual. Em cada simulação, o problema do valor limite é configurado de maneira usual com a transmissividade, T(x, y), coeficiente de armazenamento, S(x, y), drenança, R(x, y, t) e bombeamento, Q(x, y, t), conhecidos, e a carga hidráulica, h(x, y, t), desconhecida. É possível realizar o processo de calibração mais diretamente utilizando um modelo de simulação de aquífero no modo inverso. Neste caso, apenas uma única aplicação do modelo é necessária, mas o modelo deve ser configurado como um problema de valor de contorno inverso onde h(x, y, t) e Q(x, y, t) são conhecidos e T(x, y), S(x, y) e R(x, y, t) são desconhecidos. Quando colocado desta forma, o processo de calibração é conhecido como o *problema inverso*.



Figura 8.27 Simulação numérica da performance do aquífero no Porto Musquoduboit, Nova Scotia (após Pinder e Bredehoeft, 1968).



Figura 8.28 Fluxograma do processo de calibração por tentativa e erro (após Neuman, 1973a).

Em grande parte da literatura, o termo *identificação de parâmetro* é usado para abranger todas as facetas do problema em questão. O que chamamos de *calibração* é

muitas vezes chamado de abordagem *indireta* para o problema de identificação de parâmetros, e o que chamamos de *problema inverso* é chamado de abordagem *direta*.

A solução da formulação inversa não é, em geral, única. Primeiramente, pode haver muitas incógnitas; e em segundo lugar, h(x, y, t) e Q(x, y, t) não são conhecidos para todos (x, y). Na prática, bombeamento ocorre em um número finito de pontos, e os registros históricos de cargas hidráulicas estão disponíveis em apenas um número finito de pontos. Mesmo se R(x, y, t) seja assumido como constante ou conhecido, o problema permanece mal colocado matematicamente. Emsellem e Marsily (1971) mostraram, no entanto, que o problema pode ser manipulável usando um "critério de nivelamento" que limita as variações espaciais permitidas em $T \in S$. A matemática de sua abordagem não é simples, mas seu artigo permanece como a clássica discussão do problema inverso. Neuman (1973a, 1975b) sugere o uso de medidas disponíveis de $T \in S$ para impor restrições à estrutura das distribuições $T(x, y) \in S(x, y)$. As contribuições de Yeh (1975) e Sagar (1975) incluem revisões de desenvolvimentos mais recentes.

Há uma outra abordagem para a simulação inversa que é mais simples no conceito, mas aparentemente aberta a questinamento quanto à sua validade (Neuman, 1975b). Baseia-se na suposição de condições de estado estacionário no sistema de fluxo. Como reconhecido pela primeira vez por Stallman (1956), o padrão de carga hidráulica em regime estacionário, h(x, y, z), em um sistema tridimensional, pode ser interpretado inversamente em termos de distribuição de condutividade hidráulica, K(x, y, z). Em um aquífero bidimensional não-bombeado, h(x, y) pode ser usado para determinar T(x, y). Nelson (1968) mostrou que a condição necessária para a existência e singularidade de uma solução para o problema inverso de estado estacionário é que, além das cargas hidráulicas, a condutividade hidráulica ou transmissividade deve ser conhecida ao longo de uma superfície cruzada por todas as linhas de fluxo no sistema. Frind e Pinder (1973) apontaram que, uma vez que a transmissividade e o fluxo estão relacionados pela lei de Darcy, esse critério pode ser afirmado alternativamente em termos do fluxo que atravessa uma superfície. Se a água está sendo removida de um aquífero a uma taxa de bombeamento constante, a superfície a que Nelson se refere ocorre em torno da circunferência do poço e a descarga do poço sozinha fornece uma condição de contorno suficiente para uma solução única. Frind e Pinder (1973) utilizaram um modelo de elementos finitos para resolver o problema inverso no estado estacionário. A pesquisa prossegue na questão de quais erros são introduzidos na solução inversa quando uma abordagem de estado estacionário é usada para calibração de modelo de um aquífero que tenha sofrido um desenvolvimento transitório histórico.

8.9 Previsão da Produção de Aquífero Usando Simulação por Analogia

A simulação numérica do desempenho de aquífero requer computador moderadamente potente e uma experiência de programação relativamente sofisticada. A simulação por analogia a circuitos elétricos fornece uma abordagem alternativa que contorna esses requisitos com o prejuízo de um certo grau de versatilidade.

Analogia Entre Fluxo Elétrico e Fluxo de Águas Subterrâneas

Os princípios subjacentes à analogia física e matemática entre fluxo elétrico e fluxo de água subterrânea foram introduzidos na Seção 5.2. A aplicação em discussão foi a simulação de redes de fluxo em estado estacionário em seções transversais verticais bidimensionais. Um dos métodos ali descritos utilizou uma analogia de *rede de resistência* que foi capaz de manipular sistemas heterogêneos e de forma irregular. Nesta seção, seguiremos os métodos de analogia mais profundamente, considerando a aplicação de *redes de capacitância-resistência* bidimensionais para a previsão de rebaixamentos de carga hidráulica transiente em aquífero confinado, heterogêneo e de forma irregular.

Considere um aquífero confinado horizontal de espessura *b*. Se este for sobreposto por uma malha quadrada de espaçamento, Dx_A [Figura 8.29 (a)], qualquer pequena porção do aquífero discretizado pode ser modelada por uma escala reduzida de resistores elétricos e capacitores em uma malha quadrada de espaçamento, Dx_M [Figura 8,29 (b)]. A analogia entre o fluxo elétrico na rede de capacitância-resistência e o fluxo de água subterrânea no aquífero confinado horizontal pode ser revelada examinando-se a forma de diferenças finitas das equações de fluxo para cada sistema. Para o fluxo de água subterrânea, a partir da Equação (8.54), temos

$$T(h_1 + h_2 + h_3 + h_4 - 4h_5) = S\Delta x_A^2 \frac{\partial h_5}{\partial t_4}$$
(8.64)



Figura 8.29 Pequena região homogênea do (a) aquífero discretizado e (b) rede análoga de resistor-capacitor (após Prickett, 1975).

Para o circuito elétrico, das leis de Kirchhoff:

$$\frac{1}{R}(V_1 + V_2 + V_3 + V_4 - 4V_5) = C\frac{\partial V_5}{\partial t_M}$$
(8.65)

A comparação das Equações (8.64) e (8.65) nos leva às quantidades análogas:

1. Carga hidráulica, *h*; e tensão, *V*.

- 2. Transmissividade, *T*; e o recíproco da resistência dos resistores, *R*.
- 3. O produto do armazenamento, *S*, vezes a área do bloco nodal, Dx_A^2 ; e a capacitância dos capacitores, *C*.
- 4. Coordenadas do aquífero, $x_A e y_A$ (conforme determinado pelo espaçamento, Dx_A); e coordenadas do modelo, $x_M e y_M$ (conforme determinado pelo espaçamento, Dx_M).
- 5. Tempo real, t_A ; e tempo do modelo, t_M .

Além disso, se o bombeamento for considerado, há uma analogia entre:

6. Taxa de bombeamento, *Q*, em um poço; e intensidade da corrente, *I*, numa fonte elétrica.

Rede Resistência-Capacitância

A rede de resistores e capacitores que constituem o modelo por analogia normalmente é montada em um tabuleiro de Masonite perfurado com furos centrados de cerca de 1 polegada. Existem quatro resistores e um capacitor conectado a cada terminal. A rede de resistores é muitas vezes montada na frente da placa, e a rede do capacitor, com cada capacitor conectado a um fio terra em comum, na parte traseira. O contorno da rede é projetado de forma gradual para aproximar a forma do contorno real do aquífero.

A concepção dos componentes do sistema análogo requer a escolha de um conjunto de fatores de escala, F_1 , F_2 , F_3 e F_4 , tais que

$$F_1 = \frac{h}{V} \tag{8.66}$$

$$F_2 = \frac{\Delta x_A}{\Delta x_M} \tag{8.67}$$

$$F_3 = \frac{t_A}{t_M} \tag{8.68}$$

$$F_4 = \frac{Q}{I} \tag{8.69}$$

Aquíferos heterogêneos e transversalmente anisotrópicos podem ser simulados escolhendo-se resistências e capacitores que casem com a transmissividade e armazenamento em cada ponto do aquífero. A comparação do fluxo hidráulico através de uma seção de aquífero e o fluxo elétrico através de um resistor análogo

Avaliação de Recursos Hídricos Subterrâneos / Cap. 8

[Figura 8.30 (a)] leva à relação

$$R = \frac{F_4}{F_1 T}$$
(8.70)

A comparação do armazenamento em uma seção de aquífero e da capacitância elétrica de um capacitor análogo [Figura 8.30 (b)] leva à relação

$$C = \frac{F_1 S \,\Delta x_A^2}{F_4 F_3} \tag{8.71}$$

Os resistores e os capacitores que compõem a rede são escolhidos com base nas Equações (8.70) e (8.71). Os fatores de escala, F_1 , F_2 , F_3 e F_4 devem ser selecionados de tal modo que (1) os resistores e capacitores utilizados sejam componentes baratos e comercialmente disponíveis; (2) o tamanho do modelo seja prático; e (3) os tempos de resposta do modelo estejam dentro de equipamento de resposta-excitação disponível.



(a)



(5)

Figura 8.30 Bloco nodal do aquífero e (a) resistor e (b) capacitor análogos (após Prickett, 1975).

A Figura 8.31 é um diagrama esquemático que mostra a disposição do aparato de resposta-excitação necessário para simulação por analogia a circuito elétrico usando

uma rede de resistência-capacitância. O gerador de pulsos, em conjunto com um gerador de onda, produz um pulso retangular de duração e amplitude específicas. Este pulso de entrada é exibido no canal 1 de um osciloscópio de canal duplo quando é alimentado através de uma caixa de resistência ao terminal específico da rede de capacitância-resistência que representa o poço de bombeamento. O segundo canal no osciloscópio é usado para exibir a resposta tensão-tempo obtida por testes em vários pontos de observação na rede. O pulso de entrada é análogo a um aumento da função de escalonamento na taxa de bombeamento; o gráfico de tensão x tempo é análogo a um registro de rebaixamento x tempo em um piezômetro de observação. O valor numérico do rebaixamento da carga hidráulica é calculado a partir da tensão rebaixada pela Equação (8.66). O tempo em que qualquer rebaixamento específico se aplica é dado pela Equação (8.68). Qualquer taxa de bombeamento, *Q*, pode ser simulada ajustando a intensidade de corrente, *I*, na Equação (8.69). Isso é feito controlando a resistência, *R*_i, da caixa de resistência na Figura 8.31. A intensidade da corrente é dada por $I = V_i/R_{i}$, onde V_i é a queda de tensão na caixa de resistência.



Figura 8.31 Resposta-excitação para simulação de analogia a circuito elétrico usando uma rede de capacitância-resistência.

Walton (1970) e Prickett (1975) apresentaram informações detalhadas da abordagem da analogia a circuito elétrico para simulação de aquífero. A maioria dos tratamentos de águas subterrâneas deve muito à discussão geral da simulação por analogia de Karplus (1958). Os resultados da simulação por analogia são usualmente apresentados na forma de mapas de rebaixamento de níveis de água semelhantes aos mostrados na Figura 8.27 (c). Patten (1965), Moore & Wook (1967), Spieker (1968) e Render (1971) apresentaram estudos de caso que documentam a aplicação da simulação por analogia em aquíferos específicos.

Comparação de Simulação por Analogia e Computacional

Prickett & Lonnquist (1968) discutiram as vantagens, desvantagens e semelhanças

entre as técnicas por analogia e computacional para simulação de aquífero. Eles notaram que ambos os métodos usam os mesmos dados básicos de campo, e o mesmo método de atribuir propriedades hidrogeológicas a uma representação discretizada do aquífero. A simulação por analogia a circuitos elétricos requer o conhecimento de equipamentos eletrônicos especializados; a simulação computacional requer experiência em programação de computadores. A simulação computacional é mais flexível na sua capacidade de lidar com limites irregulares e esquemas de bombeamento que variam ao longo do tempo e do espaço. É também mais adequado para eficiência na leitura e visualização dos dados.

A construção física envolvida na preparação de uma rede de capacitânciaresistência é tanto a força como a fraqueza do método por analogia. O fato de que as variáveis do sistema em estudo são representadas por quantidades físicas e peças de equipamentos análogas é extremamente valiosa para fins de ensino ou exibição, mas o gasto de tempo é grande. A rede, uma vez construída, descreve apenas um aquífero específico. Na modelagem computacional, por outro lado, uma vez que um programa de computador geral foi preparado, o conjunto de dados representam uma grande variedade de aquíferos e condições de aquíferos que podem ser executados com o mesmo programa. O esforço envolvido na concepção e aperfeiçoamento de um novo conjunto de dados é muito menor do que na concepção e construção de uma nova rede de capacitores de resistência. Esta flexibilidade é igualmente importante durante a fase de calibração da simulação do aquífero.

As vantagens da simulação computacional pesam fortemente a seu favor, e com o advento da facilidade de acesso aos grandes computadores, o método está rapidamente se tornando a ferramenta padrão para a gestão do aquífero. No entanto, a simulação por analogia, sem dúvida, continuará a desempenhar um papel por algum tempo, especialmente em países em desenvolvimento onde as capacidades dos computadores ainda não são grandes.

8.10 Rendimento da Bacia

Rendimento Seguro e Rendimento Ideal de uma Bacia Hidrogeológica

O rendimento, ou produção, da água subterrânea é melhor visualizado no contexto do sistema hidrogeológico tridimensional completo que constitui uma bacia hidrogeológica. Nessa escala de estudo podemos recorrer para o conceito bem estabelecido de *produção segura* ou para o conceito mais rigoroso de *produção ideal*.

Todd (1959) define *produção segura* de uma bacia hidrogeológica como a quantidade de água que pode ser retirada anualmente sem que ocorram resultados indesejáveis. Qualquer retirada acima do valor da produção segura é uma *superexplotação*. Domenico (1972) e Kazmann (1972) revisaram a evolução do termo.

Domenico notou que os "resultados indesejáveis" mencionados na definição são agora associados não só ao esgotamento das reservas de águas subterrâneas, mas também pode se referir à intrusão de água de qualidade indesejável, à violação dos direitos de água existentes e à deterioração das vantagens econômicas de bombeamento. Pode-se também incluir o esgotamento excessivo do fluxo por infiltração induzida e subsidência de terra.

Apesar do conceito de produção segura ter sido amplamente usado na avaliação de reservas de águas subterrâneas, sempre houve uma certa insatisfação com a utilização deste termo (Thomas, 1951; Kazmann, 1956). A maior parte das sugestões de melhoria incentivou a consideração do conceito de produção em um sentido socioeconômico dentro da estrutura geral da teoria de otimização. Domenico (1972) analisa o desenvolvimento desta abordagem citando as contribuições de Bear e Levin (1967), Buras (1966), Burt (1967), Domenico et al. (1968) e outros. A partir do ponto de vista da otimização, a água subterrânea tem valor apenas em virtude do seu uso, e a produção ideal deve ser determinada pela ótima seleção da gestão das águas subterrâneas a partir de um conjunto de projetos alternativos possíveis. O plano ótimo é aquele que melhor satisfaz um conjunto de objetivos econômicos e/ou sociais associados aos usos aos quais a água se destina. Em certos casos e durante alguns períodos, considerações sobre os custos e benefícios atuais e futuros podem levar a produções ideais que envolvem extração da água subterrânea, as vezes até ao esgotamento. Em outras situações, esses rendimentos ótimos podem refletir a necessidade de uma conservação completa. Na maioria das vezes, o desenvolvimento ideal do aquífero situa-se entre esses dois extremos.

Os métodos gráficos e matemáticos de otimização, relacionados ao desenvolvimento das águas subterrâneas, são revisados por Domenico (1972).

Rendimento Hidrológico Transiente e o Rendimento da Bacia Hidrogeológica

Na Seção 6.2 examinamos a função da recarga média anual do aquífero, *R*, como um componente do balanço hídrico em regime estacionário para uma bacia hidrográfica. O valor de *R* foi determinado a partir de uma interpretação quantitativa do regime estacionário regional da rede de fluxo subterrâneo. Alguns autores sugeriram que a produção segura de uma bacia hidrogeológica seja definida como a extração anual de água que não exceda a recarga média anual de água subterrânea. Este conceito não está correto. Conforme observado por Bredehoeft e Young (1970), o desenvolvimento de grandes aquíferos pode alterar significativamente o regime de recarga-descarga em função do tempo. Obviamente, o rendimento da bacia depende tanto da forma como os efeitos da retirada são transmitidos através dos aquíferos, quanto das mudanças nas taxas de recarga e descarga das águas subterrâneas induzidas pelas retiradas. Na forma do balanço hidrológico transiente para a porção saturada de uma bacia hidrogeológica,

$$Q(t) = R(t) - D(t) + \frac{dS}{dt}$$
 (8.72)

onde Q(t) = taxa total de retirada de água subterrânea

R(t) = taxa total da recarga de água subterrânea para a bacia

D(t) = taxa total da descarga de água subterrânea a partir da bacia

dS/dt = taxa de mudança de armazenamento na zona saturada da bacia.

Freeze (1971a) examinou a resposta de R(t) e D(t) para um aumento em Q(t) de uma bacia hipotética em um clima úmido, onde o lençol freático é próximo da superfície. A resposta foi simulada com o auxílio de uma análise transiente tridimensional de um sistema saturado-insaturado completo, como o da Figura 6.10, com um poço de bombeamento adicional. A Figura 8.32 é uma representação esquemática de suas descobertas. O diagrama mostra as mudanças dependentes do tempo que podem ser esperadas nos vários termos da Equação 8.72 sob aumento do bombeamento. Vejamos primeiro o caso mostrado na Figura 8.32 (a), no qual as retiradas aumentam com o tempo, mas que não se tornam excessivas. A condição inicial no momento t_0 é um sistema fluxo em estado estacionário em que a recarga R_0 , iguala a descarga, D_0 . Em tempos, t_1 , t_2 , t_3 e t_4 , novos poços começam a bombear o sistema e a taxa de bombeamento Q passa por um conjunto de aumentos escalonados. Cada aumento é inicialmente equilibrado por uma mudança no armazenamento, que em um aquífero não confinado ocasiona um declínio imediato no nível da água subterrânea. Ao mesmo tempo, a bacia se esforça para estabelecer um novo equilíbrio sob condições de aumento de recarga, R. A zona insaturada será agora induzida a fornecer maiores taxas de fluxo para o nível d'água sob a influência de gradientes mais elevados na zona saturada. Concorrentemente, o aumento do bombeamento pode causar decréscimo nas taxas de descarga, D. Na Figura 8.32(a), após o tempo t_4 , toda a descarga natural cessa e a curva de descarga sobe acima do eixo horizontal, implicando a presença de recarga induzida pelo rio que previamente estava recebendo seu componente de base de fluxo do aquífero. No tempo t_5 , a retirada Q está sendo alimentada pela recarga, R, e pela recarga induzida, *D*; e houve um declínio significativo no nível freático. Note que a taxa de recarga atinge um máximo entre t_3 e t_4 . A essa taxa, o aquífero está aceitando toda a infiltração que está disponível a partir da zona insaturada, sob as condições rebaixadas do nível d'água.

Na Figura 8.32(a), as condições de equilíbrio em estado estacionário são alcançadas antes de cada novo aumento da taxa de retirada. A Figura 8.32(b) mostra a mesma sequência de eventos, sob condições de aumento constante da utilização de águas subterrâneas ao longo de vários anos. Este diagrama mostra também que, se as taxas de bombeamento estão livres para aumentar indefinidamente, uma situação instável pode ocorrer quando o declínio do nível freático chegar em uma profundidade abaixo da qual a taxa *máxima* de recarga *R* do aquífero não pode mais ser sustentada.



Figura 8.32 Diagrama esquemático das relações transientes entre taxas de recarga, taxas de descarga e taxas de rebaixamento (após Freeze, 1971a).

A partir desse ponto, a mesma taxa de precipitação anual não fornece mais a mesma percentagem de infiltração para o freático. A evapotranspiração durante os períodos de redistribuição da umidade do solo agora pega mais água meteórica infiltrada antes mesmo de ela ter a chance de percolar até a zona do aquífero. No t_4 da Figura 8.32(b), a água alcança uma profundidade abaixo da qual *não* é possível manter uma taxa de recarga estável. No t_5 , a taxa máxima disponível de recarga *induzida* é alcançada. Do t_5 em diante, é impossível para a bacia suprir taxas de retirada maiores. A única fonte encontra-se em uma taxa crescente de mudança de armazenamento, que se manifesta em rápido declínio do nível freático. Taxas de bombeamento não podem mais ser mantidas em seus níveis originais. Freeze (1971a) define o valor de Q no qual a instabilidade ocorre como a *produção estável máxima da bacia.* Com certeza, aproveitar uma bacia até seu limite de estabilidade é um ato imprudente. Um ano de seca poderia acarretar uma queda irreversível no nível do lençol freático. As taxas de produção devem admitir um fator de segurança e, por conseguinte, ser ligeiramente inferiores ao rendimento máximo estável da bacia.

A discussão acima enfatiza outra vez a importante relação entre o fluxo da água subterrânea e o escoamento superficial. Se uma bacia hidrogeológica fosse desenvolvida acima do seu rendimento máximo, o rendimento potencial do componente de água superficial do ciclo hidrológico na bacia seria reduzido. Agora é amplamente reconhecido que o desenvolvimento ideal dos recursos hídricos de uma bacia depende no *uso em con*junto da água superficial e da água subterrânea. O assunto forneceu um campo fértil para a aplicação de técnicas de otimização (Maddock, 1974; Yu e Haimes, 1974). Young e Bredehoeft (1972) descrevem a aplicação de simulações computacionais digitais do tipo descrito na Seção 8.8 para a solução de problemas de manejo envolvendo sistemas conjuntos de águas subterrâneas e de águas superficiais.

8.11 Recarga Artificial e Infiltração Induzida

Nos últimos anos, particularmente nas áreas mais populosas da América do Norte, onde o desenvolvimento dos recursos hídricos aproximou-se ou excedeu a produção disponível, houve um esforço considerável na gestão dos sistemas de recursos hídricos. O desenvolvimento ótimo geralmente envolve o uso conjunto de água subterrânea e água superficial e a recuperação e reutilização de alguma parte dos recursos hídricos disponíveis. Em muitos casos, envolve a importação de água superficial de áreas de abundância para áreas de escassez, ou a conservação de água superficial em períodos de abundância para uso em períodos de escassez. Estas duas abordagens exigem estruturas de armazenamento e, muitas vezes, é vantajoso armazenar a água no subsolo onde as perdas por evaporação são minimizadas. O armazenamento subterrâneo também pode servir para reabastecer os recursos hídricos subterrâneos em áreas de superexplotação.

Qualquer processo pelo qual o homem promova a transferência de água superficial para o sistema de águas subterrâneas pode ser classificado como *recarga artificial*. O método mais comum envolve infiltração a partir de bacias de infiltração para aquíferos aluviais, não confinados, de alta permeabilidade. Em muitos casos, as bacias de infiltração são formadas pela construção de diques em canais naturais. O processo de recarga envolve a formação "morro" de água subterrânea abaixo da bacia de infiltração. A extensão em área do morro e a sua taxa de crescimento dependem do tamanho e forma da bacia de recarga, da duração e da taxa de recarga, da configuração estratigráfica das formações subterrâneas e das propriedades hidráulicas saturadas e não saturadas dos materiais geológicos. A Figura 8.33 mostra dois ambientes hidrogeológicos simples e o tipo de zona de infiltração subterrânea que seria produzida em cada caso sob uma bacia de infiltração circular. Na Figura 8.33 (a), a recarga ocorre em um aquífero não confinado horizontal limitado na base por uma formação impermeável. Na Figura 8.33 (b), a recarga ocorre através de uma formação menos permeável para uma camada de alta permeabilidade em profundidade.

Ambos os casos foram objeto de um grande número de análises de previsão, não apenas para as bacias de infiltração circular, mas também para bacias retangulares e para a recarga em uma faixa infinitamente longa. O último caso, com condições de contorno como as mostradas na Figura 8.33 (b), também tem aplicação na percolação em canais e rios. Neste contexto, há estudos produzidos por Bouwer (1965), Jeppson (1968) e Jeppson & Nelson (1970). O caso apresentado na Figura 8.33 (a), que também tem aplicação no desenvolvimento de zonas de acúmulo em lagoas de disposição de resíduos e aterros sanitários, foi estudado com muito mais detalhes. Hantush (1967) desenvolveu uma solução analítica para a previsão de h(r, t), dada a altura do nível freático inicial, h_0 , o diâmetro da bacia de infiltração, a, a taxa de recarga, R, e a condutividade hidráulica, K, e coeficiente de armazenamento específico, S_y , do aquífero não confinado. Sua solução foi limitada a aquíferos homogêneos isotrópicos e uma taxa de recarga constante no tempo e no espaço. Além disso, a solução está limitada a um
aumento do nível freático que é menor ou igual a 50% da profundidade inicial de saturação, h_0 . Esta exigência implica que $R \ll K$. Bouwer (1962) utilizou um modelo elétrico analógico para analisar o mesmo problema e Marino (1975a, 1975b) produziu uma simulação numérica. Todas estas três análises têm duas limitações adicionais. Em primeiro lugar, negligenciam o fluxo não saturado assumindo que o pulso de recarga atravessa a zona não saturada verticalmente e alcança o nível freático sem ser afetado pelas condições de umidade do solo acima do lençol freático. Em segundo, utilizam a teoria Dupuit-Forchheimer do fluxo não confinado (Seção 5.5) que negligencia qualquer gradiente de fluxo vertical que se desenvolva na zona saturada na vizinhança do morro. Simulações numéricas realizadas em sistemas completo saturado e não saturado usando as abordagens de Rubin (1968), Jeppson & Nelson (1970) e Freeze (1971a) forneceriam uma abordagem mais precisa do problema, mas à custa de aumentar a complexidade dos cálculos.



Figura 8.33 Crescimento da zona de infiltração subterrânea sob uma base circular de recarga.

Pesquisas práticas com bacias de infiltração mostraram que as sutilezas da

análise de previsão raramente se refletem no mundo real. Mesmo se os níveis de água nas lagoas de infiltração forem mantidos relativamente constantes, a taxa de recarga quase invariavelmente diminui com o tempo como resultado do acúmulo de sedimentos finos (silte e argila) no fundo da bacia de infiltração e o crescimento de organismos microbianos que obstruem os poros do solo. Além disso, o aprisionamento de ar entre a frente de molhamento e o nível freático retarda as taxas de recarga. Todd (1959) observa que a alternância dos períodos úmido e seco geralmente fornece uma recarga total maior do que a infiltração contínua. O período seco combate o crescimento microbiano e a aragem e raspagem do fundo da bacia de infiltração durante períodos secos reabre os poros do solo.

Existem vários estudos de casos excelentes que desenvolveram uma quantidade de projetos específicos envolvendo recarga artificial com bacias de infiltração. Seaburn (1970) descreve estudos hidrológicos realizados em duas das mais de 2000 bacias de recarga que são usadas em Long Island, leste da cidade de New York, para fornecer recarga artificial de escoamento de chuvas intensas em áreas residenciais e industriais. Bianchi & Haskell (1966, 1968) descrevem o monitoramento piezométrico de um ciclo completo de recarga de crescimento e dissipação da zona de infiltração. Eles relatam boa aproximação, relativamente, entre os dados de campo e as previsões analíticas baseadas na teoria de Dupuit-Forchheimer. Eles observam, entretanto, que os aumentos anômalos do nível da água que acompanham o aprisionamento de ar (Seção 6.8) muitas vezes tornam difícil monitorar com precisão a elevação do "morro" de água subterrânea.

Enquanto o espalhamento da água em superfície é a forma mais universal de recarga artificial, é limitado a locais com condições geológicas favoráveis em superfície. Houve também algumas tentativas de recarregar formações mais profundas por meio de poços de injeção. Todd (1959) apresenta vários estudos de casos envolvendo aplicações tão diversas como a disposição de águas de chuvas e enxurrada, a recirculação de água de ar-condicionado, e a criação de barreira de água doce para impedir a intrusão marinha em um aquífero confinado. A maior parte das pesquisas recentes sobre a injeção em poços profundos tem sido direcionada mais para disposição de águas residuais industriais e municipais de tratamento terciário (Capítulo 9) do que para reposição de recursos hídricos subterrâneos.

O método mais antigo e mais utilizado de uso conjunto das águas superficiais e subterrâneas baseia-se no conceito de *infiltração induzida*. Se um poço produz água a partir de areias e cascalhos aluviais que estão em conexão hidráulica com o riacho, o riacho atuará como uma fonte linear de carga hidráulica constante da maneira indicada nas Figuras 8.15(d) e 8.23(d). Quando um poço novo começa a bombear em tal situação, a água bombeada é inicialmente oriunda da zona de água subterrânea, mas uma vez que o cone de depressão atinge o riacho, parte da água bombeada será devida ao fluxo do riacho que foi induzido para o manancial subterrâneo sob a influência dos gradientes estabelecidos pelo poço. No devido tempo, as condições de estado estacionário serão alcançadas, após este momento o cone de depressão e o rebaixamento permanecerão constantes. Sob o sistema de fluxo constante que se desenvolve em tais momentos, a

fonte de toda a água subterrânea bombeada é o fluxo oriundo do riacho. Uma das principais vantagens dos esquemas de infiltração induzida sobre a utilização direta da água superficial reside na purificação química e biológica proporcionada pela passagem da água através dos depósitos aluviais.

8.12 Subsidência de Terrenos

Nos últimos anos, tornou-se evidente que a explotação extensiva dos recursos hídricos subterrâneos nesse século trouxe consigo um efeito ambiental colateral indesejado. Em muitas localidades ao redor do mundo, o bombeamento de água subterrânea de aquíferos e aquitardes inconsolidados tem sido acompanhado por significativos processos de subsidência. Poland e Davis (1969) e Davis (1972) fornecem sumários descritivos de todos os casos bem documentados de processos de subsidência de terrenos causados pela extração de fluidos. Os autores apresentam uma série de casos históricos onde a subsidência tem sido associada com a produção de gás e petróleo, juntamente com diversos casos que envolvem o bombeamento de água subterrânea. Há três casos - Campo de óleo de Wilmington em Long Beach, Califórnia e superexplotação de água subterrânea na Cidade do México, México e no vale San Joaquin, Califórnia - que levaram a taxas de subsidência de quase 1 metro a cada 3 anos durante 35 anos, entre 1935 e 1970. No vale San Joaquin, onde o bombeamento de água subterrânea para fins de irrigação é o motivo da subsidência, há três áreas distintas com significativos problemas de subsidência. Em conjunto, uma área total de 11.000 km² sofreu subsidência que ultrapassou os 0,3 metros. Em Long Beach, onde a região em que ocorreu a subsidência é adjacente ao oceano, a subsidência resultou em repetidas enchentes na região portuária. Falhas nas estruturas de superfície, danificações nas tubulações e ruptura do revestimento de poços de petróleo foram relatados. Os custos de reparação até 1962 excederam os US\$ 100 milhões.

Mecanismo do Processo de Subsidência

São vários os ambientes deposicionais nos locais onde ocorre o processo de subsidência, porém há uma característica em comum em todos os locais onde a subsidência se deve à extração de água subterrânea. Nesses casos, existe uma espessa sequência de sedimentos inconsolidados ou pouco consolidados formando um sistema aquífero-aquitarde interestratificado. O bombeamento da água ocorre nos aquíferos formados por areia e cascalho, porém uma grande porcentagem desta seção consiste em argilas de alta compressibilidade. Em capítulos anteriores aprendemos que o bombeamento de água subterrânea é acompanhado pelo escoamento vertical dos aquitardes adjacentes.

Não deve ser surpresa que o processo de drenagem do aquitarde leva à compactação¹ deste da mesma forma que a drenagem de um aquífero leva à sua compactação. Há, porém, duas diferenças fundamentais: (1) como a compressibilidade da argila é 1 a 2 ordens de grandeza *maior* do que a da areia, o potencial total de compactação de um aquitarde é muito maior do que o de um aquífero; e (2) como a condutividade hidráulica da argila é várias ordens de grandeza *menor* do que a condutividade hidráulica da areia, o processo de drenagem, e, portanto, o processo de compactação, é muito mais lento em aquitardes do que em aquíferos.

Considere a seção vertical apresentada na Figura 8.34.



Figura 8.34 Consolidação unidirecional de um aquitarde.

Um poço de bombeamento em uma vazão Q é alimentado por dois aquíferos separados por um aquitarde de espessura b. Vamos assumir que a geometria é radialmente simétrica e que as transmissividades nos dois aquíferos são idênticas. As reduções da carga hidráulica ao longo do tempo nos aquíferos (que podem calculadas pela teoria de aquífero semiconfinado) serão idênticas nos pontos A e B. Desejamos observar as reduções na carga hidráulica ao longo da linha AB sob influência das reduções na carga hidráulica nos aquíferos A e B. Se $h_A(t)$ e $h_B(t)$ forem aproximadas por funções de aproximação com o valor Δh (Figura 8.34), o processo de drenagem do aquitarde pode ser considerado como o problema unidimensional, com condição de contorno transiente, como descrito na seção 8.3 e apresentado na Eq. (8.21). A condição inicial é $h = h_0$ ao longo de toda a seção AB, e condições de contorno $h = h_0 - \Delta h$ em A e B para todo instante t > 0. A solução para o valor dessa condição de contorno foi obtida por Terzaghi (1925) na forma de uma expressão analítica para h(z,t). Uma acurada apresentação dessa solução aparece na Figura 8.17. O diagrama central no canto

¹ Nota de rodapé: Segundo Poland e Davis (1969), estamos usando o termo compactação em seu sentido geológico. No jargão da Engenharia o termo é muitas vezes utilizado para descrever o aumento da densidade do solo através do uso de rolos compressores, vibradores e outras máquinas pesadas.

superior esquerdo da Figura 8.34 é um gráfico esquemático dessa solução; ele mostra a diminuição da carga hidráulica ao longo do tempo nos instantes t_0 , t_1 ,..., t_{∞} ao longo da linha *AB*. Para obter resultados quantitativos para um caso particular, deve-se conhecer a espessura b', a condutividade hidráulica K', a compressibilidade vertical α' e a porosidade n' do aquitarde, juntamente com a redução da carga hidráulica Δh nas fronteiras.

Na mecânica de solos, o processo de compactação associado com a drenagem das camadas de argila é conhecido como *consolidação*. Engenheiros geotécnicos, a bastante tempo, reconhecem que para a maioria das argilas $\alpha >> n\beta$, portanto, o último termo é usualmente omitido da Eq. (8.21). Os parâmetros restantes são frequentemente agrupados em um único parâmetro c_v , definido por

$$c_{v} = \frac{K'}{\rho g \alpha'} \tag{8.73}$$

A carga hidráulica h(z, t) pode ser calculada a partir da Figura 8.17 com auxílio da Eq. (8.23), dados c_v , Δh , e b.

De modo a calcular a compactação do aquitarde, dado o rebaixamento da carga hidráulica em cada ponto ao longo de *AB* em função do tempo, é necessário lembrar a lei do stress efetivo: $\sigma_T = \sigma_e + p$. Para σ_T = constante, $d\sigma_e = -dp$. No aquitarde, a redução da carga hidráulica em qualquer ponto *z* entre os instantes t_1 e t_2 (Figura 8.34) é dh = $h_1(z,t_1) - h_2(z,t_2)$. Essa queda na carga hidráulica cria uma redução na pressão do fluido: $dp = \rho g \ d\psi = \rho g \ d(h-z) = \rho g \ dh$, e a redução na pressão do fluido é refletida por um aumento na *tensão* efetiva $d\sigma_e = -dp$. É a mudança na tensão efetiva atuando através da compressibilidade do aquitarde, α' , que causa a compactação no aquitarde, $\Delta b'$. Para calcular $\Delta b'$ ao longo de *AB* entre os instantes $t_1 e t_2$ é necessário dividir o aquitarde em *m* fatias. Então, da Eq. (2.54),

$$\Delta b'_{t_1 - t_2} = b' \sum_{i=1}^{m} \rho g \alpha' \, dh_i \tag{8.74}$$

onde d*h*_i é a média da queda na carga hidráulica na i-enésima fatia.

Para sistemas com múltiplas camadas com diversos poços de bombeamento, o processo de subsidência em função do tempo é a soma de todas as compactações de aquitardes e aquíferos. Um completo tratamento da teoria da consolidação aparece na maioria dos textos sobre mecânica de solos (Terzaghi e Peck, 1967; Scott, 1963). Domenico e Mifflin (1965) foram os primeiros a aplicar essas soluções em casos de subsidência de terrenos.

É razoável questionar se o processo de subsidência de terrenos pode ser interrompido através da injeção de água de volta ao sistema. Em princípio, isso deve aumentar as cargas hidráulicas nos aquíferos, devolver de volta a água para os aquitardes e causar a expansão tanto do aquífero quanto do aquitarde. Na prática, essa abordagem não é particularmente efetiva devido à compressibilidade de um aquitarde em expansão ter apenas um décimo do valor que ela tem na compressão. O caso documentado mais bem-sucedido de injeção foi conduzido no campo de óleo de Wilmington em Long Beach, Califórnia (Poland e Davis, 1969). A repressurização do reservatório de óleo foi iniciada em 1958 e, em 1963, houve uma modesta recuperação em uma porção que havia sofrido subsidência, além da redução das taxas de subsidência em outras áreas.

Medições de Subsidência de Terrenos em Campo

Se há alguma dúvida sobre a teoria da compactação de aquitardes no processo de subsidência de terrenos elas devem ser dirimidas ao se analisar os resultados do grupo de estudo sobre subsidência da USGS (Serviço Geológico Norte Americano) na década de 1960. O grupo conduziu estudos de campo em diversas áreas em processo de subsidência na Califórnia e suas medições atestam indubitavelmente a inter-relação entre a queda da carga hidráulica, compactação do aquitarde e subsidência.



Figura 8.35 Subsidência do terreno em pés, 1934-1960, Santa Clara Valley, Califórnia (após Poland e Davis, 1969).

A Figura 8.35 é um mapa de contornos, baseado em medidas geodésicas, do processo de subsidência no vale Santa Clara durante o período entre 1934 e 1960. A subsidência é restrita à área subjacente aos depósitos inconsolidados de origem aluvial e ambiente marinho raso. Os centros de subsidência coincidem com os centros de maior bombeamento e o desenvolvimento histórico da subsidência coincide com o período de assentamento no vale e aumento da utilização das águas subterrâneas.

A comprovação quantitativa da teoria é fornecida através de resultados como os da Figura 8.36(a). Uma instalação engenhosamente simples de um instrumento de medição da compactação [Figura 8.36(a)] produz um gráfico, ao longo do tempo, do aumento da compactação total de todos os materiais entre a superfície e o fundo da depressão. Próximo a Sunnyvale, no vale de Santa Clara, três registros de compactação foram obtidos em profundidades diferentes do aquífero confinado que existe na área [Figura 8.36(b)]. A Figura 8.36(c) apresenta os registros de compactação juntamente com a subsidência total de terra, medida em um ponto de referência, bem como a carga hidráulica entre 250 e 300 metros medida em um poço de observação no local. A diminuição da carga hidráulica é acompanhada por compactação. O aumento da carga hidráulica é acompanhada por compactação, porém sem evidência de efeito rebote. Nesse local, "demonstra-se que a subsidência é igual à compactação dos depósitos de água subterrânea (aquíferos e aquitardes) nas profundidades atingidas pelos poços e que o declínio da superfície potenciométrica é comprovadamente a única causa da subsidência" (Poland e Davis, 1969, p. 259).

Riley (1969) observou que dados como os mostrados na Figura 8.36 (c) podem ser vistos como a consolidação dos resultados dos testes de campo em larga escala. Se a redução do volume do aquitarde refletida pela subsidência for plotada em relação à tensão efetiva criada pelo rebaixamento da carga hidráulica, será muitas vezes possível calcular a compressibilidade média e a condutividade hidráulica vertical do aquitarde. Helm (1975, 1976) se utilizou desses conceitos em seus modelos numéricos de subsidência de terra na Califórnia.

Também é possível desenvolver modelos de simulação preditiva que podem relacionar possíveis padrões de bombeamento em sistemas aquíferos-aquitardes com as taxas de subsidência resultantes. Gambolati e Freeze (1973) projetaram um modelo matemático em duas etapas para esse propósito. Na primeira etapa (modelo hidrológico), os rebaixamentos regionais da carga hidráulica são calculados em uma seção transversal vertical bidimensional idealizada, em coordenadas radiais, usando um modelo que é problema de valor de contorno baseado na equação de fluxo subterrâneo em regime transiente. As soluções são obtidas a partir da técnica de elementos finitos. Na segunda etapa do procedimento de modelagem (modelo de subsidência), o rebaixamento da carga hidráulica, determinado através do modelo hidrológico para diversos aquíferos, é usado como condição de contorno dependente do tempo em um conjunto de modelos de consolidação vertical aplicados a representações geológicas mais refinadas de cada aquitarde. Gambolati et al. (1974a, 1974b) aplicou modelo preditivo de subsidência para Veneza, Itália. Medições recentes sumarizadas por Carbognin et al. (1976) verificam a validade do modelo.



Figura 8.36 (a) Instalação para registro de compactação; (b) local de medição de compactação próximo a Sunnyvale, Califórnia; (c) medidas de compactação, subsidência de terra e variação de carga hidráulica em Sunnyvale, 1960-1962 (após Poland e Davis, 1969).

8.13 Intrusão Salina

Quando a água subterrânea é bombeada de aquíferos que estão em conexão hidráulica com o mar, os gradientes decorrentes desta ação podem induzir um fluxo de água salgada em direção ao poço. Esta migração de água salgada para um aquífero de água doce sob influência do bombeamento de água subterrânea é conhecida como *intrusão salina*.

Como um primeiro passo para a compreensão da natureza dos processos envolvidos, é necessário examinar a natureza da interface água salgada-água doce de aquíferos nas zonas costeiras, em condições naturais. As análises mais antigas foram feitas de forma independente por dois cientistas europeus (Ghyben, 1888; Herzberg, 1901) por volta do final do século XIX. Estas análises assumiram uma condição hidrostática simples em um aquífero costeiro livre e homogêneo. Eles mostraram [Figura 8.37(a)] que a interface que separa a água salgada de densidade ρ_s , e a água doce

de densidade ρ_f deve ser projetada para o interior do aquífero em um ângulo $\alpha < 90^\circ$. Sob condições hidrostáticas, o peso de uma coluna unitária de água doce que se estende do nível freático até a interface, é balanceado por uma coluna unitária de água salgada que se prolonga do nível do mar até a mesma profundidade que o ponto na interface. Com referência a Figura 8.37(a), temos

$$\rho_s g z_s = \rho_f g(z_s + z_w) \tag{8.75}$$

ou

$$z_s = \frac{\rho_f}{\rho_s - \rho_f} z_w \tag{8.76}$$

Para ρ_f = 1,0 e ρ_s = 1,025;

$$z_s = 40z_w \tag{8.77}$$

A Eq. (8.77) é frequentemente chamada de relação Ghyben-Herzberg.

Se especificarmos uma mudança na elevação do nível freático de Δz_w , então a partir da Eq. (8.77), $\Delta z_s = 40 \Delta z_w$. Se o lençol freático em um aquífero costeiro não confinado for rebaixado em 1 m, a interface de água salgada subirá 40 m.



Figura 8.37 Interface de água salgada e água doce em um aquífero não confinado na zona costeira (a) sob condições hidrostáticas, (b) sob condições de fluxo hidráulico (após Hubbert, 1940).

Na maioria das situações reais, a relação Ghyben-Herzberg subestima a profundidade da interface com a água salgada. Onde há fluxo de água doce para o mar, os pressupostos hidrostáticos da análise de Ghyben-Herzberg não são satisfatórios. Um cenário mais realístico foi proposto por Hubbert (1940), conforme a Figura 8.37(b), para um fluxo de saída para o mar em estado estacionário. A posição exata da interface pode ser determinada para qualquer configuração de nível freático pela construção gráfica de uma rede de fluxo, observando as relações mostradas na Figura 8.37(b) para a intersecção das linhas equipotenciais no nível freático e na interface.

Os conceitos delineados na Figura 8.37 ainda não refletem a realidade por um outro motivo. Tanto as análises hidrostáticas quanto as análises em estado estacionário

assumem que a interface entre água doce e água salgada em um aquífero costeiro apresenta forma de cunha. Na realidade, há uma tendência de mistura entre água salgada e água doce em uma zona de difusão ao longo da interface. O tamanho da zona de contato é controlado pelas características dispersivas do estrato geológico. Onde a zona é estreita, os métodos de definição do formato de cunha podem fornecer uma previsão mais satisfatória do padrão de fluxo de água doce, porém uma extensa zona de difusão pode alterar o padrão de fluxo e a posição da interface, que deve ser levada em conta. Henry (1960) foi o primeiro a apresentar uma solução matemática para o estado estacionário que leva em consideração a dispersão. Cooper *et al.* (1964) forneceram um sumário de várias de soluções analíticas.

A intrusão salina pode ser induzida tanto em aquíferos confinados quanto em não confinados. A Figura 8.38 (a) apresenta uma representação esquemática da cunha de água salgada que existiria em um aquífero confinado sob condições naturais de fluxo estacionário de saída do aquífero. O início do bombeamento [Figura 8.38 (b)] estabelece um padrão de fluxo transiente que leva ao declínio da superfície potenciométrica do aquífero confinado e migração da interface salina para dentro da costa. Pinder e Cooper (1970) apresentaram um método numérico para o cálculo da posição transiente da frente da água salgada no aquífero confinado. A solução considera a dispersão.



Figura 8.38 (a) Interface água doce-água salgada em um aquífero costeiro confinado sob condições de fluxo estacionário em direção ao mar; (b) intrusão de água do mar decorrente de bombeamento.

Um dos mais intensivos e estudados aquíferos costeiros na América do Norte é o aquífero Biscayne, do sudeste da Flórida (Kohout 1960a, 1960b). É um aquífero não confinado de calcário e arenito calcário que se estende a uma profundidade média de 30 metros abaixo do nível do mar. Dados de campo indicam que a frente de água salgada sofre mudanças transitórias em relação ao seu posicionamento sob a influência de padrões de recarga sazonal e as resultantes flutuações do nível de água. Lee e Cheng (1974) e Segol e Pinder (1976) simularam as condições transientes no aquífero Biscayne com um modelo numérico de elementos finitos. Ambas as evidências de campo e do modelo numérico confirmam a necessidade de considerar a dispersão nas análises no estado estacionário e no estado transiente. A natureza da dispersão no fluxo de água subterrânea será detalhada no Capítulo 9, no contexto da contaminação da água

subterrânea.

Todd (1959) sumarizou 5 métodos que foram considerados para controlar a intrusão de água do mar: (1) redução ou rearranjo do padrão de bombeamento de água subterrânea; (2) recarga artificial de aquíferos intrudidos por bacias de infiltração ou poços de recarga; (3) desenvolvimento de uma barreira hidráulica negativa contígua à região costeira por meio de uma fileira de poços de bombeamento paralelos à linha de costa; (4) desenvolvimento de uma barreira hidráulica positiva adjacente à região costeira por uma fileira de poços de recarga de água doce paralela a linha de costa; e (5) construção de barreiras artificiais em subsuperfície. Destas 5 alternativas, somente a primeira provou ser efetiva e econômica. Todd (1959) e Kazmann (1972) descrevem a aplicação do conceito de barreira positiva de água doce no aquífero Silverado, um aquífero não conslidado e confinado, constituído por areia e cascalho na bacia costeira Los Angeles na Califórnia. Kazmann conclui que o projeto foi um assunto em debate.

Leituras Sugeridas

- BOUWER, H., and R. D. JACKSON. 1974. Determining soil properties. *Drainage for Agriculture*, ed. J. van Schilfgaarde. American Society of Agronomy, Madison, Wis., pp. 611-672.
- COOPER, H. H. JR., F. A. KOHOUT, H. R. HENRY, and R. E. GLOVER. 1964. Sea water in coastal aquifers. *U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1613C*, 84 pp.
- FERRIS, J. G., D. B. KNOWLES, R.H. BROWNE, and R. W. STALLMAN. 1962. Theory of aquifer tests. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1536E.
- HANTUSH, M. S. 1964. Hydraulics of wells. Adv. Hydrosci., 1, pp. 281-432.
- KRUSEMAN, G. P., and N. A. DE RIDDER. 1970. Analysis and evaluation of pumping test data. *Intern. Inst. for Land Reclamation and Improvement Bull.* 11, Wageningen, The Netherlands.
- NEUMAN, S. P., and P. A. WITHERSPOON. 1969. Applicability of current theories of flow in leaky aquifers. *Water Resources Res.*, 5, pp. 817-829.
- POLAND, J. F., and G. H. DAVIS. 1969. Land subsidence due to withdrawal of fluids. *Geol. Soc. Amer. Rev. Eng. Geol.*, 2, pp. 187-269.
- PRICKETT, T. A. 1975. Modeling techniques for groundwater evaluation. *Adv. Hydrosci.*,11, pp. 46-66, 91-116.
- REMSON, I., G. M. HORNBERGER, and F. J. MOLZ. 1971. *Numerical Methods in Subsurface Hydrology*. Wiley Interscience, New York, pp. 56-122.
- STALLMAN, R. W. 1971. Aquifer-test design, observation and data analysis. *Techniques of Water Resources Investigations of the U.S. Geological Survey*, Chapter Bl. Government Printing Office, Washington, D.C.
- YOUNG, R. A., and J. D. BREDEHOEFT. 1972. Digital computer simulation for solving management problems of conjunctive groundwater and surface-water systems. *Water Resources Res.*, 8, pp. 533-556.

Questões

- **1.** (a) Mostre por análise dimensional na Eq. 8.6 que *u* é adimensional.
 - (b) Mostre por análise dimensional na Eq 8.7 que W(u) é adimensional.
 - (c) Mostre que os valores dos coeficientes *A* e *B* dados em relação às Eqs 8.38 e 8.39 estão corretos para o sistema de unidades utilizado usualmente na América do Norte, onde os volumes são medidos e galões (*US Gallons*).
- **2.** Um poço totalmente penetrante bombeia água de um aquífero infinito, horizontal, confinado, homogêneo e isotrópico, a uma taxa constante de 25 *l/s*. Se *T* é 1,2 x 10^{-2} m²/s e *S* é 2,0 x 10^{-4} , faça os seguintes cálculos:
 - (a) Calcule o rebaixamento que deverá ocorrer em um poço de observação distando 60 m do bombeamento nos tempos 1, 5, 10, 50 e 210 min após o início do bombeamento. Plote esses valores em gráfico log-log, de h_0 h versus t.
 - (b) Calcule o rebaixamento que deverá ocorrer em um conjunto de poços de observação distando 1 m, 3 m, 15 m, 60 m e 300 m do poço de bombeamento, no tempo de 210 minutos após o começo do bombeamento. Plote esses valores em um gráfico semi-log de h_0 h versus r.
- **3.** Um aquífero confinado com $T = 7 \ge 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s} \text{ e} \text{ S} = 5 \ge 10^{-4} \text{ é bombeado por dois poços de bombeamento distando 35 m um do outro. Um poço é bombeado a 7,6$ *l/s*e o outro a 15,2*l/s* $. Plote o rebaixamento <math>h_0 h$ em função da posição ao longo da linha que une os dois poços, em t = 4 h após o início do bombeamento.
- **4.** (a) Porque um teste de bombeamento de 10 dias é melhor do que um teste de bombeamento de 10 h?
 - (b) Por que os coeficientes de armazenamento de aquíferos não confinados são muito maiores do que de aquíferos confinados?
 - (c) Que tipo de arranjo de testes de bombeamento é necessário para determinar a localização exata de um limite impermeável vertical e retilíneo?
- 5. (a) Liste as premissas que baseiam a solução de Theis.
 - (b) Esboce dois gráficos mostrando a forma aproximada esperada para a curva de tempo de rebaixamento em um aquífero confinado se:
 - (1) O aquífero estreitar levemente para oeste.
 - (2) As camadas confinantes superiores são impermeáveis e as inferiores são drenantes.
 - (3) O poço de bombeamento é localizado próximo a uma falha conectada hidraulicamente com o curso d'água superficial.
 - (4) O poço está na margem de um estuário sob influência de marés.
 - (5) A bomba quebrou na metade do teste.
 - (6) A pressão barométrica aumentou na área do teste de bombeamento.

- **6.** (a) Plote os valores de *u* versus W(u) dados na Tabela 8.1 em um gráfico log-log. É necessário plotar apenas valores num intervalo de $10^{-9} < u < 1$.
 - (b) Plote os mesmos valores como 1/u versus W(u) em um gráfico log-log.
- 7. A espessura de um aquífero horizontal, confinado, homogêneo e isotrópico de área infinita é de 30 m. Um poço totalmente penetrante foi continuamente bombeado a uma vazão constante de 0,1 m³/s por um período de 1 dia. Os rebaixamentos, dados pela tabela abaixo, foram observados em um poço de observação totalmente penetrante localizado a 90 m do poço de bombeamento. Compute a transmissividade e o coeficiente de armazenamento usando:
 - (a) O método de Theis, log-log, correspondente [usando o tipo de curva preparado no problema 6(b)].

t (min)	$h_0 - h$ (m)	t	$h_0 - h$	t	$h_0 - h$	t	$h_0 - h$
1	0.14	7	0.39	40	0.66	100	0.81
2	0.22	8	0.40	50	0.70	200	0.90
3	0.28	9	0.42	60	0.71	400	0.99
4	0.32	10	0.44	70	0.73	800	1.07
5	0.34	21	0.55	80	0.76	1000	1.10
б	0.37	30	0.62	90	0.79		

(b) O método de Jacob de plotagem em gráfico semi-logarítmico.

- **8.** Um aquífero confinado, isotrópico, homogêneo e horizontalmente infinito tem espessura de 30,5 m. Um poço de produção totalmente penetrante é bombeado a uma taxa constante de 38 *l*/s. O rebaixamento em um poço de observação localizado a 30,5 m do poço de produção após 200 dias é de 2,56 m.
 - (a) Assuma um valor razoável para o coeficiente de armazenamento e então calcule a transmissividade *T* do aquífero.
 - (b) Calcule a condutividade hidráulica e a compressibilidade do aquífero (assuma valores razoáveis para parâmetros desconhecidos).
- 9. (a) Um poço é bombeado a 15,7 *l*/s em um aquífero horizontal, confinado, homogêneo e isotrópico. A tabela anexa lista os rebaixamentos observados em um poço de observação a 30 m de distância do poço de bombeamento. Plote esses dados em um gráfico semi-logarítmico e use o método de Jacob nos dados iniciais para calcular *T* e *S*.
 - (b) Que tipo de fronteira é indicada pela quebra na inclinação? Meça a inclinação dos dois membros e note que o segundo membro tem o dobro da inclinação do primeiro. Nesse caso, quantas imagens de poço de monitoramento devem ser necessárias para fornecer um aquífero infinito equivalente? Esboce possíveis configurações de poços de bombeamento, imagens de poços e fronteiras, e note

t (min)	$h_0 - h (m)$	t	$h_0 - h$	t	$h_0 - h$	t	$h_0 - h$
11 14 18	2.13 2.27 2.44	21 28 35	2.50 2.68 2.80	52 60 74	3.11 3.29 3.41	88 100 112 130	3.70 3.86 4.01 4.14

se as imagens de poços são de bombeamento ou de recarga.

- **10.** A porção retilínea de um gráfico semi-log de rebaixamento versus tempo obtida de um poço de observação 200 ft distante de um poço de bombeamento (Q = 500 U.S. gal/min) em um aquífero confinado passa pelos pontos ($t = 4 \ge 10^{-4}$ dias, $h_0 h = 1,6$ ft) e ($t = 2 \ge 10^{-2}$ dias e $h_0 h = 9,4$ ft).
 - (a) Calcule *T* e *S* para o aquífero;
 - (b) Calcule o rebaixamento que deverá ocorrer 400 ft de distância do poço de bombeamento, 10 h após o início do bombeamento.
- **11.** (a) A condutividade hidráulica de um aquífero confinado de 30 metros de espessura é conhecida por testes de laboratório e possui o valor de 4,7 x 10^{-4} m/s. Se a porção reta do gráfico semi-log de Jacob passa pelos pontos ($t = 10^{-3}$ dias, $h_0 h = 0,3$ m) e (t = 10 2 dias, $h_0 h = 0,6$ m) para um poço de observação a 30 metros do poço de bombeamento, calcule a transmissividade e o coeficiente de armazenamento do aquífero.
 - (b) Em qual intervalo de valores de tempo o método de análise de Jacob é válido para este poço de observação neste aquífero?
- **12.** Você é contratado para projetar um teste de bombeamento em um aquífero confinado onde espera-se uma transmissividade de aproximadamente 1,4 x 10⁻⁴ m²/s e coeficiente de armazenamento de aproximadamente 1 x 10⁻⁴. Qual taxa de bombeamento você recomendaria para o teste, se é desejável um rebaixamento facilmente medido de ao menos 1m durante as primeiras 6 h de teste em um poço de observação distando 150 m do poço de bombeamento?
- 13. (a) Veneza, Itália, subsidiu 20 cm em 35 anos; São José, Califórnia, subsidiu 20 ft em 35 anos. Liste as condições hidrogeológicas que essas duas cidades devem ter em comum (pelas quais ambas sofreram subsidências) e comente como essas condições podem diferir (para levar em conta a grande diferença na subsidência total).
 - (b) Os dados a seguir foram obtidos por um teste de consolidação de laboratório em uma amostra testemunho com uma área de seção de 100 cm², extraída de uma camada confinante de argila em Veneza. Calcule a compressibilidade da amostra em m²/N que seria aplicada a uma tensão efetiva de 2,0 x 10⁶ N/m².

Load (N)	0	2000	5000	10,000	15,000	20,000	30,000
Void ratio	0.98	0.83	0.75	0.68	0.63	0.59	0.56

- (c) Calcule o coeficiente de compressibilidade, a_v , e o índice de compressão, C_c , para esses dados. Escolha um K representativo de argila e calcule o coeficiente de consolidação, c_v .
- 14. É proposto construir uma lagoa artificial sem impermeabilização próximo à beira de um penhasco. Os depósitos geológicos são de areia e argila não-consolidadas e interestratificadas. Sabe-se que o nível d'água é bastante profundo.
 - (a) Quais são os possíveis impactos negativos da lagoa proposta?
 - (b) Liste em ordem e descreva brevemente quais métodos de investigação seriam recomendáveis para esclarecer a geologia e hidrogeologia do local.
 - (c) Liste quatro métodos possíveis que poderiam ser usados para determinar a condutividade hidráulica. Quais métodos seriam mais razoáveis para se usar? E o menos razoável? Por que?
- **15.** Uma amostra indeformada cilíndrica de solo com 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro pesa 350 g. Calcule a porosidade.
- 16. Se o nível d'água em um piezômetro de tubo de 5 cm de diâmetro recupera 90% do rebaixamento inicial em 20 h, calcule *K*. A entrada de filtro tem 0,5 m de comprimento e o mesmo diâmetro do tubo. Assuma que as premissas que baseiam o método de Hvorslev são atendidas.
- **17.** Assuma que a curva granulométrica da Figura 8.25(a) é deslocada uma unidade de ϕ para a esquerda. Calcule a condutividade hidráulica para o solo de acordo com a relação de Hazen e as curvas de Masch e Denny.
- **18.** (a) Desenvolva a equação de diferença-finita transiente para um nó interno em um grid nodal tridimensional, isotrópico e homogêneo, onde $\Delta x = \Delta y = \Delta z$.
 - (b) Desenvolva a equação de diferença-finita transiente para um nó adjacente a uma fronteira impermeável em um sistema bidimensional homogêneo, isotrópico, com $\Delta x = \Delta y$. Faça-o usando:
 - (1) a abordagem simples da Seção 8.8.
 - (2) a abordagem mais sofisticada do Apêndice IX.
- **19.** Assuma que resistores num intervalo de 10^{-4} a 10^{-5} Ohm e capacitores entre 10^{-12} e 10^{-11} *F* são disponíveis comercialmente. Escolha um conjunto de fatores de escala para a simulação análoga a um aquífero com $T \sim 10^5$ U.S. gal/dia/ft e S \cong 3 x 10^{-3} . O aquífero tem aproximadamente 10 milhas quadradas e rebaixamentos de dezenas de

pés são esperados em dezenas de anos em resposta a taxas de bombe
amentos totais de até $10^6\,\rm U.S.$ gal/dia.





Tradutores: Lorena Suede Miranda, Viviane Japiassú Viana, Brenda Borges Mendonça, Celia Surita, Paulo Ricardo Frade, Idayana Marinho, Daniel Nogawa, Diogo Duarte, Rodrigo Silveira, Marcell Delgado, Alexandre Ruiz Picchi, Marina Araujo, Paulo Takahama, Carlos Eduardo John, Willian Derek Ruiz, Guilherme Mandelo Oliveira, Danusa Mayara de Souza, Marcus Vinícios Andrade Silva, Leonardo Torres da Silva, Tays Lichs, Tirzah Siqueira, Lilian Puerta Machado Silveira e Marcio Alberto; Juliana Baitz Viviani Lima (líder de capítulo) e Paulo Lojkasek Lima (líder de capítulo); Ricardo Hirata (gerente); Diego Fernandes Nogueira (diagramador); Everton de Oliveira (coordenador)

Nos últimos anos muito da ênfase nas investigações de águas subterrâneas em países industrializados passou de problemas de abastecimento de água subterrânea para considerações de sua qualidade. Como resultado do nosso modo de vida baseado em consumo, a água subterrânea está sendo agredida por um número cada vez maior de produtos químicos solúveis. Os dados atuais indicam que nos Estados Unidos há pelo menos 17 milhões de aterros de resíduos que colocam mais de 6,5 bilhões de metros cúbicos de líquido no solo a cada ano (U.S. Environmental Protection Agency, 1977). Com o passar do tempo, o vasto reservatório subterrâneo de água doce, que há poucas décadas atrás era relativamente intocado pelas atividades humanas, está gradualmente se deteriorando.

O problema da degradação da qualidade da água dos rios e lagos tem sido evidente há muito tempo. Em geral, soluções para este problema têm sido encontradas na implementação de legislação efetiva para a interrupção das emissões de contaminantes. Em algumas partes do mundo, medidas efetivas de redução de emissões já propiciaram a melhoria na qualidade da água de superfície. Infelizmente, problemas de degradação da qualidade da água subterrânea são, em muitos aspectos, mais difíceis de serem superados. Devido às heterogeneidades inerentes aos sistemas subterrâneos, zonas degradadas de águas subterrâneas podem ser muito difíceis de serem detectadas. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (1977) relatou que quase todos os casos conhecidos de contaminação de aquífero foram descobertos somente depois que um poço de abastecimento de água foi afetado. Muitas vezes, quando a poluição do subsolo é identificada conclusivamente, é tarde demais para aplicar medidas corretivas que teriam sido muito benéficas. Do ponto de vista da qualidade da água, a degradação da água subterrânea muitas vezes requer longos períodos de tempo antes que a verdadeira extensão do problema seja detectável. Muitas vezes, longos períodos de fluxo de águas subterrâneas são necessários para que os poluentes sejam eliminados de aquíferos contaminados. A poluição das águas subterrâneas geralmente resulta em aquíferos ou partes de aquíferos degradados para além da reparação.

Enquanto o problema de obtenção de uma qualidade aceitável das águas superficiais foca principalmente na diminuição das emissões conhecidas de poluentes para estes sistemas, o problema enfrentado por cientistas e engenheiros envolvidos na proteção dos recursos hídricos subterrâneos consiste em identificar as áreas e mecanismos pelos quais os poluentes podem entrar nos sistemas de fluxo de águas subterrâneas e desenvolver previsões confiáveis do transporte de contaminantes dentro dos sistemas de fluxo. Isso é necessário como uma base para se minimizar o impacto das atividades industriais, agrícolas ou municipais, existentes ou propostas, sobre a qualidade das águas subterrâneas.

O objetivo deste capítulo é fornecer algumas informações sobre os fatores físicos e químicos que influenciam na migração subterrânea de contaminantes dissolvidos. Para tanto, considera-se o comportamento de solutos não reativos e de solutos que sofrem reações durante a migração subterrânea. Na sequência disso, problemas mais específicos de contaminação relacionados a atividades como agricultura, mineração, geração de energia nuclear e descarte de lixo, esgoto e resíduos industriais serão brevemente revisados.

Ao longo deste capítulo todos os solutos introduzidos no ambiente hidrológico, como resultado de atividades humanas, são referidos como *contaminantes*, independentemente das concentrações atingirem ou não níveis que causem degradação significativa da qualidade da água. O termo *poluição* é reservado para situações em que as concentrações de contaminantes atingem níveis que são considerados questionáveis.

A ênfase neste capítulo é sobre a ocorrência e os processos que controlam a migração de contaminantes *dissolvidos* em águas subterrâneas. As águas subterrâneas também podem ser contaminadas por substâncias oleosas que existem em estado líquido que em contato com a água não leva à mistura dos óleos numa forma dissolvida. O líquido oleoso é dito como *imiscível* na água. Os processos físicos que controlam o movimento de fluidos imiscíveis em sistemas subsuperficiais são descritos por Bear (1972) e são introduzidos na Seção 9.5.

9.1 Padrões de Qualidade da Água

Antes de prosseguir com as discussões sobre os princípios de comportamento dos contaminantes nos sistemas de fluxo de águas subterrâneas e de suas fontes de contaminação, examinaremos brevemente alguns dos mais importantes padrões de qualidade da água. Estes padrões servem como base para a avaliação dos resultados de análises químicas da água em termos de sua adequação para vários usos pretendidos. Os padrões mais importantes são aqueles estabelecidos para a potabilidade de água (Tabela 9.1). Os limites recomendados para as concentrações de constituintes inorgânicos na água potável existem há muitos anos. Limites para os constituintes orgânicos, como resíduos de pesticidas, são uma adição recente. Há controvérsia considerável em relação aos constituintes orgânicos específicos que devem ser incluídos nos padrões de água potável e os limites de concentração que devem ser estabelecidos para eles.

Na Tabela 9.1, os principais constituintes para os quais os limites permitidos recomendados estão listados são: sólidos dissolvidos totais (STD), sulfato e cloreto. O consumo por seres humanos de águas com concentrações ligeiramente superiores a estes limites geralmente não é prejudicial. Em muitas regiões, as águas subterrâneas utilizadas para abastecimento humano excedem os limites de um ou mais destes parâmetros. Várias centenas de miligramas por litro de cloreto devem estar presentes para que a salinidade seja detectada pelo sabor.

Constituinte	Limite de concentração recomendado* (mg/L)
Inorgânicos	
Sólidos Totais Dissolvidos	500
Cloreto (Cl)	250
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	250
Nitrato (NO ₃ -)	45 [!]
Ferro (Fe)	0,3
Manganês (Mn)	0,05
Cobre (Cu)	1,0
Zinco (Zn)	5,0
Boro (B)	1,0
Sulfeto de hidrogênio (H ₂ S)	0,05
	Concentração máxima permitida++
Arsênico (As)	0,05
Bário (Ba)	1,0
Cádmio (Cd)	0,01
Cromo (Cr ^{vi})	0,05

Tabela 9.1 Padrões de potabilidade da água

2 2 4& 12
2 4 ^{&} 12
2 4& 12
4& 4 12
4& 2
12
2
2
٨
4
5
1
na permitida L)
0
0 mL

FONTES: U.S. Environmental Protection Agency, 1975 e Organização Mundial da Saúde, Padrões Europeus, 1970.

*Limites de concentração recomendados para estes constituintes são principalmente para fornecer características estéticas e de sabor 'Limite para NO_3 ' expresso como N é 10 mg/L de acordo com padrões americanos e canadenses; de acordo com padrões da OMS europeus, é 11,3 mg/L como N e 50 mg/L como NO_3 '.

A dureza da água é definida como o seu conteúdo de íons metálicos que reagem com sabões de sódio para produzir sabões sólidos ou resíduo espumoso e que reagem com ânions, quando a água é evaporada em caldeiras, para produzir resíduos incrustantes (Camp, 1963). A dureza é normalmente expressa como a concentração total de Ca²⁺ e Mg²⁺ em miligramas por litro de equivalente CaCO₃. Pode ser determinada pela substituição da concentração de Ca²⁺ e Mg²⁺, expressa em miligramas por litro, na expressão

Dureza total =
$$2,5(Ca^{2+}) + 4,1(Mg^{2+})$$
 (9.1)

Cada concentração é multiplicada pela razão do peso da fórmula de CaCO₃ e o peso atômico do íon; daí os fatores 2,5 e 4,1 incluídos na relação de dureza. A água com valores de dureza superiores a 150 mg/L é designada como muito dura. A água macia tem valores inferiores a 60 mg/L. O amaciamento da água é uma prática comum em muitas comunidades onde o suprimento de água tem uma dureza maior do que cerca de 80-100 mg/L. A água utilizada para a alimentação da caldeira causará a formação de incrustação excessiva (carbonato-precipitação mineral) se a dureza for superior a cerca de 60-80 mg/L.

Dos limites recomendados especificados para constituintes inorgânicos menores e traços na água potável, muitos foram estabelecidos por outras razões que não o risco direto para a saúde humana. Por exemplo, o ferro e o manganês são ambos essenciais ao corpo humano. Sua ingestão através da água potável é normalmente uma parte insignificante da exigência do corpo. Os limites recomendados para estes metais são para evitar, no uso doméstico da água, problemas associados aos precipitados e manchas que se formam porque os óxidos destes metais são relativamente insolúveis (Camp, 1963). O limite recomendado para o zinco é fixado em 5 mg/L para evitar o sabor produzido pelo íon em concentrações mais elevadas. Concentrações tão elevadas quanto 40 mg/L podem ser toleradas sem aparente dano à saúde geral. Contudo, concentrações de zinco tão baixas quanto 0,02 mg/L são tóxicas para os peixes. A contaminação por zinco pode ser considerada como poluição grave em sistemas ecológicos em que os peixes são de interesse primário, mas pode ser de menor importância se o consumo humano for o principal uso da água.

O contaminante identificável mais comum nas águas subterrâneas é o nitrato (NO_3^{-1}) . O limite recomendado para nitrato na água potável é de 45 mg/L expresso em NO_3^{-1} ou 10 mg/L expresso em N. Na Europa, o limite recomendado pela Organização Mundial de Saúde é de 50 mg/L como NO_3^{-1} e 11,3 mg/L como N. Concentrações excessivas de NO_3^{-1} têm potencial para prejudicar os seres humanos na sua primeira infância e o gado se consumidas regularmente. Os adultos podem tolerar concentrações muito mais elevadas. A extensão em que NO_3^{-1} na água é visto como um grave poluente, portanto, depende do uso da água.

Os constituintes para os quais foram estabelecidos *limites máximos de concentração permitidos* nos padrões de água potável (Tabela 9.1) são considerados como tendo uma potencial nocividade para a saúde humana quando acima dos limites especificados. Esses limites não devem ser excedidos em abastecimentos públicos de água. Se os limites para um ou mais dos constituintes forem excedidos, a água é considerada imprópria para consumo humano. Os limites indicados na Tabela 9.1 são representativos dos padrões atuais nos Estados Unidos e no Canadá. Os limites são continuamente avaliados e modificações ocorrem de tempos em tempos. À medida que se aprende mais sobre o papel dos constituintes traço na saúde humana, a lista de

constituintes para os quais existem limites máximos permitidos pode aumentar, particularmente no caso das substâncias orgânicas.

Em muitas regiões, os usos mais importantes das águas subterrâneas são para a agricultura. Nestas situações, é apropriado avaliar a qualidade da água subterrânea em relação aos critérios ou diretrizes estabelecidos para o gado ou irrigação. Os limites de concentração recomendados para estes usos estão listados na Tabela 9.2. A lista de constituintes e os limites de concentração não são tão restritivos como para a água potável. Estes critérios de qualidade da água servem para indicar, no entanto, que os aumentos de concentração em uma variedade de constituintes devido às atividades humanas podem causar degradação grave da qualidade da água subterrânea mesmo se a água não for usada para consumo humano.

	Gado: Limites	Campos irrigados:
	Recomendados	Limites recomendados
	(mg/L)	(mg/L)
Sólidos Totais Dissolvidos		
Animais pequenos	3000	700
Aves	5000	
Outros animais	7000	
Nitrato	45	-
Arsênio	0,2	0,1
Boro	5	0,75
Cádmio	0,05	0,01
Cromo	1	0,1
Fluoreto	2	1
Chumbo	0,1	5
Mercúrio	0,01	-
Selênio	0,05	0,02

Tabela 9.2 Limites de Concentração Recomendados para ÁguaUtilizada para Gado e Irrigação de Campos de Produção

FONTE: U.S. Environmental Agency, 1973b.

9.2 Processos de Transporte

O ponto inicial no desenvolvimento de equações diferenciais para descrever o transporte de solutos em meios porosos é considerar o fluxo de massa que entra e sai do volume elementar fixo no domínio do escoamento. A conservação de massa para este volume elementar é

$$\begin{bmatrix} taxa \ de \\ mudança \\ de massa \\ de soluto \\ dentro \ do \\ elemento \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} fluxo \ de \\ soluto \\ que \ sai \ do \\ elemento \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} fluxo \ de \\ soluto \ que \\ entra \ no \\ elemento \end{bmatrix} \pm \begin{bmatrix} perda \ ou \\ ganho \ de \\ massa \\ devido \ a \\ reações \end{bmatrix}$$
(9.2)

Os processos físicos que controlam o fluxo de massa que entra e sai do volume elementar são a *advecção* e a *dispersão hidrodinâmica*. A perda ou ganho de massa de soluto no volume elementar pode ocorrer como resultado de processos químicos ou *reações* bioquímicas ou decaimento radioativo.

Advecção é o componente do movimento do soluto atribuído ao transporte pelo escoamento de água subterrânea. A taxa de transporte é igual à média linear da velocidade da água subterrânea, \bar{v} , onde, $\bar{v} = v/n$, sendo v a descarga específica e n a porosidade (Seção 2.12). O processo de advecção também é chamado de *convecção*, termo que neste texto é reservado para uso na discussão sobre fluxo de água subterrânea provocado termalmente, como descrito no Capítulo 11. O processo de dispersão hidrodinâmica, que é descrito na Seção 2.13, ocorre como resultado de mistura mecânica e da difusão molecular.

Descrições matemáticas de dispersão atualmente são limitadas aos materiais que são isotrópicos com relação às propriedades de dispersão do meio. A principal equação diferencial que descreve o transporte de constituintes reativos em meios porosos isotrópicos saturados é deduzida no Apêndice X. Esta equação é conhecida como *equação de advecção-dispersão*. Nosso propósito aqui é examinar a significância física dos termos desta equação (advecção, dispersão e reação). Começaremos com os processos físicos e depois voltaremos nossa atenção para os processos químicos.

Constituintes Não Reativos em Meio Homogêneo

A forma unidimensional da equação de advecção-dispersão para constituintes não reativos dissolvidos em materiais saturados, homogêneos, isotrópicos, em condições de estado estacionário, sob fluxo uniforme [Eq. (A10.11). Apêndice X] é

$$D_l \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} - \bar{v}_l \frac{\partial C}{\partial l} = \frac{\partial C}{\partial t}$$
(9.3)

onde *l* é uma direção de coordenada curvilínea tomada ao longo da linha de fluxo, \bar{v} é a velocidade média de água subterrânea linear, D_l é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica na direção longitudinal (isto é, ao longo da linha de fluxo), *C* é a concentração do soluto. Os efeitos das reações químicas, transformações biológicas e decaimento radioativo não estão incluídos nesta forma da equação de transporte.

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica pode ser expresso em termos de dois componentes,

$$D_l = \alpha_l \bar{v} + D^* \tag{9.4}$$

onde, α_l é uma propriedade característica do meio poroso conhecida como dispersividade dinâmica, ou simplesmente como dispersividade [L], e D^* é o coeficiente de difusão molecular para o soluto no meio poroso [L²/T]. A relação entre D^* e o coeficiente de difusão para as espécies de soluto na água é descrita na Seção 3.4. Alguns autores indicaram que uma forma mais precisa do componente mecânico do coeficiente de dispersão é $\alpha_l \bar{v}^m$, onde m é uma constante entre 1 e 2, empiricamente determinada.

Estudos de laboratório indicam que, para fins práticos, *m* geralmente pode ser tomado como unidade para materiais geológicos granulares.

O experimento clássico mostrado na Figura 9.1(a) é uma das maneiras mais diretas de ilustrar o significado físico da forma unidimensional da equação de dispersão de advecção. Neste experimento, um traçador não reativo à concentração C_0 é continuamente introduzido num regime de fluxo em estado estacionário na extremidade a montante de uma coluna com um meio granular homogêneo. Para fins ilustrativos, assume-se que a concentração de traçador na coluna antes da introdução do traçador é zero. É conveniente expressar a concentração de traçador na coluna como uma concentração relativa, definida como C/C_0 , onde C é a concentração na coluna ou na saída dela.



Figura 9.1 Dispersão longitudinal de um traçador passando por uma coluna de meio poroso. (a) Coluna com fluxo estacionário e contínua alimentação de traçador após tempo t0; (b) relação de introdução de traçador do tipo função escalonada; (c) concentração relativa de traçador na saída da coluna (linha tracejada indica condição de fluxo em pistão e a linha sólida ilustra o efeito de dispersão mecânica e difusão molecular); (d) perfil de concentração na coluna em tempos diversos.

A entrada do traçador pode, portanto, ser representada como uma função escalonada, como mostrado na Figura 9.1(b). A relação da concentração versus tempo do escoamento da coluna, conhecida como *curva de chegada*, é mostrada na Figura 9.1(c). Se assumirmos que o traçador se desloca através da coluna sem dispersão mecânica ou difusão molecular, a frente do traçador passará como um pistão e sairá da coluna como uma função degrau. Esta condição é mostrada como uma linha tracejada vertical na Figura 9.1(c). Em situações reais, no entanto, ocorrem dispersão mecânica e difusão molecular e a curva de chegada se dispersa, fazendo com que o traçador comece a

aparecer na saída da coluna (no tempo t_1) antes da chegada da água viajando à velocidade \bar{v} (tempo t_2). Isso é representado na Figura 9.1(c).

A Figura 9.1 mostra uma "fotos" instantâneas da interface de dispersão dentro da coluna em vários momentos antes da chegada. A frente do traçador está distribuída ao longo do percurso do fluxo. A dispersividade do perfil aumenta com a distância percorrida. As posições representadas pelos pontos 1 e 2 nas Figuras 9.1(d) correspondem aos tempos t_1 e t_2 na Figura 9.1(c). A dispersão mecânica e a difusão molecular fazem com que algumas das moléculas do traçador movam-se mais rapidamente do que a velocidade linear média da água e outras mais lentamente. A velocidade linear média da água na coluna é determinada pela divisão da taxa de entrada de água (Q) por nA, onde A é a área da seção transversal da coluna e n é a porosidade [Eq. (2.82)].

As condições de contorno representadas pela função degrau de entrada são descritas matematicamente como

$$C(l, 0) = 0 \qquad l \ge 0$$

$$C(0, t) = C_0 \qquad t \ge 0$$

$$C(\infty, t) = 0 \qquad t \ge 0$$

Para estas condições de contorno a solução para a Eq. (9.3) para um meio poroso homogêneo saturado é (Ogata, 1970)

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{l - \bar{\upsilon}t}{2\sqrt{D_l t}}\right) + \exp\left(\frac{\bar{\upsilon}l}{D_l}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{l + \bar{\upsilon}t}{2\sqrt{D_l t}}\right) \right]$$
(9.5)

Onde erfc representa a função erro complementar, que está tabulada no Apêndice V; *l* é a distância ao longo do percurso do fluxo; \bar{v} é a velocidade média linear da água. Para as condições em que a dispersividade do meio poroso é grande ou quando *l* ou *t* é grande, o segundo termo do lado direito da equação é desprezível. A equação (9.5) pode ser usada para calcular as formas das curvas de chegada e dos perfis de concentração ilustrados na Figura 9.1(c) e (d). Soluções analíticas para a Eq. (9.3) com outras condições de contorno são descritas por Rifai et al. (1956), Ebach e White (1958), Ogata e Banks (1961), Ogata (1970) e outros.

A dispersão do perfil de concentração e da curva de chegada de traçadores ou contaminantes que migram através de materiais porosos é causada tanto pela dispersão mecânica como pela difusão molecular. A Figura 9.2 mostra um perfil de concentração para as condições experimentais representadas na Figura 9.1(a).



Figura 9.2 Diagrama esquemático mostrando a contribuição da difusão molecular e dispersão mecânica no espalhamento da frente de concentração em uma coluna com uma entrada do tipo função escalonada.

Neste gráfico, a contribuição da difusão molecular para a propagação das curvas é indicada esquematicamente. Em baixa velocidade, a difusão é o importante contribuinte para a dispersão e, portanto, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica é igual ao coeficiente de difusão ($D_l = D^*$). Em alta velocidade, a mistura mecânica é o processo dispersivo dominante, nesse caso $D_l = \alpha_l \bar{v}$. Uma maior dispersividade do meio produz uma maior mistura da frente do soluto à medida que ele avança. Experimentos de laboratório sobre a migração de traçadores em materiais granulares homogêneos saturados estabeleceram relações entre a influência da difusão e a dispersão mecânica, conforme ilustrado na Figura 9.3. O parâmetro de dimensionamento $\underline{v}d/D^*$ é conhecido como número de Peclet, onde a média de diâmetro da partícula é determinada por *d*. A forma exata onde a relação entre o número de Peclet e D_1/D^* depende da natureza da porosidade média e do tipo de fluidos em experimentos. A forma geral ilustrada na Figura 9.3 tem sido estabelecida por diversos investigadores em bases de experimentos usando diferentes médias (Bear, 1972).



Figura 9.3 Relação entre o número de Peclet e a razão entre o coeficiente de dispersão longitudinal e o coeficiente de difusão molecular em uma areia com grãos de tamanho uniforme (conforme Perkins e Johnston, 1963).

Nas situações onde as condições de contorno especificadas pela equação (9.5) são aplicáveis e onde a velocidade da água subterrânea é tão baixa que a dispersão mecânica é desprezível em relação à difusão molecular, a Eq. (9.5) reduz-se à solução unidimensional para a segunda lei de Fick. Esta "lei" é descrita na seção 3.4. A taxa onde a difusão unidimensional ocorre é expressa graficamente na Figura 9.4, que mostra, para períodos de difusão entre 100 e 10.000 anos, distâncias de difusão em função da concentração relativa. A taxa de difusão foi obtida usando Eq. (3.47) com valores de coeficiente de difusão entre 1 x 10^{-10} e 1 x 10^{-11} m²/s.



Figura 9.4 Posições de uma frente de contaminação migrando por difusão molecular desde a fonte onde $C = C_0$ em t > 0. Tempos de migração são 100 anos e 10.000 anos.

Estes valores são representativos de uma gama típica de espécies químicas não reativas em depósitos geológicos argilosos. Os valores para materiais grosseiramentegranulados não consolidados podem ser um pouco maiores que 1×10^{-10} m²/s, mas são menores do que os coeficientes para as espécies químicas em água (ou seja, < 2×10^{-9} m²/s). A Figura 9.4 indica que, durante longos períodos, a difusão pode fazer com que os contaminantes se movam a distâncias consideráveis, mesmo através de materiais de baixa permeabilidade. Se a migração de contaminantes nesta escala de tempo é importante ou não, depende da natureza do problema. No caso de deposição subterrânea de resíduos radioativos ou compostos inorgânicos ou orgânicos altamente tóxicos, a difusão pode ser um processo importante.

Uma das características do processo dispersivo é que ele provoca o espalhamento do soluto, se houver oportunidade, em direções transversais ao percurso de fluxo, bem como na direção longitudinal do fluxo. Isto é ilustrado esquematicamente para um campo de fluxo horizontal bidimensional na Figura 9.5(a). Nesta caixa de areia

experimental, um traçador não-reativo é introduzido como uma entrada contínua estacionária para o campo de fluxo uniforme. A dispersão neste domínio de fluxo bidimensional é ilustrada de maneira diferente pelo experimento mostrado na Figura 9.5(b). Neste caso, o traçador é introduzido como uma fonte pontual instantânea (isto é, um pulso de traçador) no regime de fluxo uniforme. À medida que o traçador é transportado ao longo do caminho do fluxo, ele se espalha em todas as direções no plano horizontal. A massa total do traçador no regime de fluxo não muda, mas ocupa um volume crescente do meio poroso. O processo de dispersão mecânica é direcionalmente dependente mesmo que o meio poroso seja isotrópico em relação às propriedades texturais e à condutividade hidráulica. A Figura 9.5(b) mostra que a zona de rastreamento desenvolve uma forma elíptica à medida que o traçador é transportado através do sistema. Isso ocorre porque o *processo* de dispersão mecânica é anisotrópico. A dispersão é mais forte na direção do fluxo (a dispersão longitudinal) do que na direção normal da linha de fluxo (dispersão transversal).



Figura 9.5 Espalhamento de um traçador em um campo de fluxo uniforme bidimensional em uma areia isotrópica. (a) Alimentação contínua do traçador com condição inicial de função passo-a-passo; (b) fonte pontual instantânea.

Expressões unidimensionais para o transporte de constituintes dissolvidos, tais como a Eq. (9.5) são úteis na interpretação de experimentos laboratoriais de colunas, mas são de uso limitado para problemas de campo, pois a dispersão ocorre em direções transversais bem como na direção longitudinal. Como exemplo de uma solução para a equação de advecção-dispersão em três dimensões [Eq. (A10.9), Apêndice X], seguiremos uma abordagem descrita por Baetsle (1969). Como na Figura 9.5(b), assume-se que o contaminante se origine como uma fonte pontual instantânea em x = 0, y = 0, z = 0. A massa de contaminante é então levada da fonte por transporte em um campo de fluxo em estado estacionário movendo na direção x em um meio homogêneo isotrópico. Conforme a massa de contaminante é transportada pelo sistema de fluxo, a distribuição da massa de contaminante no tempo t é dada por

$$C(x, y, z, t) = \frac{M}{8(\pi t)^{\frac{3}{2}}\sqrt{D_x D_y D_z}} exp(-\frac{X^2}{4D_x t} - \frac{Y^2}{4D_y t} - \frac{Z^2}{4D_z t})$$
(9.6)

onde M é a massa de contaminante introduzida na fonte pontual, D_x , D_y e D_z são os coeficientes de dispersão nas direções $x, y, z \in X, Y \in Z$ são as distâncias nas direções $x, y \in z$ do centro de gravidade da massa contaminante. A posição do centro de gravidade da massa contaminante no tempo t estará ao longo do caminho de fluxo na direção x nas coordenadas (x_t, y_t, z_t) onde $y_t = z_t = 0$ e $x_t = \overline{v}t = vt/n$, onde \overline{v} é a velocidade linear média, v é a vazão específica, e n é a porosidade. Na Eq. (9.6), $X = x - \overline{v}t, Y = y \in Z = z$. Fica claro pela Eq. (9.6) que a concentração máxima está localizada no centro de massa da pluma de contaminante, onde X = 0, Y = 0 e Z = 0. A massa de contaminante introduzida na fonte é igual a C_0V_0 , onde C_0 é a concentração inicial e V_0 é o volume inicial. Na formulação matemática das condições iniciais, a entrada de contaminante ocorre em um ponto e, portanto, possui massa, mas não volume. Na prática, entretanto, é expressada pela quantidade C_0V_0 .

Da Eq. (9.6) segue que a concentração pico que ocorre no centro de massa da pluma contaminante é dada por

$$C_{max} = \frac{C_0 V_0}{8(\pi t)^{\frac{3}{2}} \sqrt{D_x D_y D_z}}$$
(9.7)

A zona na qual 99,7% da massa contaminante ocorre é descrita pela elipsóide com dimensões, medidas a partir do centro de massa, de $3\sigma_x = \sqrt[3]{2D_x t}$, $3\sigma_y = \sqrt[3]{2D_y t}$, $3\sigma_z = \sqrt[3]{2D_z t}$, onde σ é o desvio padrão da distribuição da concentração. Isto é ilustrado no plano *xy* na Figura 9.5(b). A baixas velocidades, a difusão molecular é o mecanismo de dispersão dominante, e neste caso a pluma de contaminante migratória é circular. Devido ao fato dessas equações serem baseadas em condições idealizadas, tais como fonte pontual instantânea e fluxo uniforme, elas têm uso limitado na maior parte das situações de campo. Em condições hidrogeológicas simples, entretanto, elas podem ser utilizadas para obter estimativas preliminares dos padrões de migração que podem ocorrer a partir de pequenos derrames de contaminantes ou de lixiviação a partir de resíduos enterrados (Baetsle, 1969). Uma variedade de outras soluções analíticas descrevendo a migração dos contaminantes em espaços bi ou tridimensionais são descritas por Fried (1975) e Codell e Schreiber (no prelo). A dispersão mecânica na direção transversal é um processo muito mais fraco que a dispersão na direção longitudinal, mas em baixas velocidades onde a difusão molecular é o mecanismo de dispersão dominante, os coeficientes de dispersão longitudinal e transversal são quase idênticos. Isto é ilustrado pelos resultados experimentais mostrados na Figura 9.6, que indica coeficientes de dispersão pequenos ao longo de uma série de baixas velocidades. Como a dispersão mecânica na direção transversal é muito mais fraca que na direção longitudinal, o coeficiente de dispersão transversal permanece controlado pela difusão, até que a velocidade de fluxo seja relativamente alta.



Figura 9.6 Coeficientes de dispersão longitudinal e transversal em arenito homogêneo a várias taxas de fluxo (conforme Crane e Gardner, 1961).

As formas da equação de transporte descritas acima são baseadas na suposição que não há contraste significativo de densidade entre o contaminante ou fluido traçador e a água subterrânea no domínio de fluxo circundante. As equações que consideram os contrastes de densidade são mais complexas. Como exemplo qualitativo do efeito de contrastes de densidade, considere a pluma de contaminação descendente em um campo de fluxo inicialmente uniforme, conforme ilustrado na Figura 9.7. Se a solução contaminante entrando neste regime de fluxo tem a mesma densidade da água, a pluma contaminante irá se espalhar na zona rasa, próxima ao nível d'água. Se a solução de contaminante é consideravelmente mais densa que a água subterrânea, a pluma se moverá significativamente para baixo no sistema de fluxo de água subterrânea. A predição dos padrões de migração do contaminante requer um conhecimento preciso da densidade da solução de contaminante, assim como a da água subterrânea.



Figura 9.7 Efeito da densidade na migração da solução contaminante em campo de fluxo uniforme. (a) Um pouco mais denso que a água subterrânea; (b) e (c) contrastes de densidade maiores.

Constituintes Não Reativos em Meio Heterogêneo

Não fosse pelos efeitos da heterogeneidade nos materiais geológicos naturais, o problema da previsão e detecção do comportamento de contaminantes nos sistemas de fluxo de água subterrânea seria facilmente resolvido. A advecção é o processo no qual os solutos são transportados através da massa do fluxo de fluido. Na escala macroscópica, esse processo é normalmente considerado em termos de padrões do fluxo de água subterrânea. Esses padrões são definidos pela distribuição espacial e temporal da velocidade linear média do fluido. Padrões de fluxo e redes de fluxo foram descritos extensivamente nos Capítulos 5 e 6. Nosso propósito é considerar com mais detalhe os efeitos nas linhas de fluxo e velocidades exercidos pelos vários tipos de heterogeneidades.

Para ilustrar o efeito das heterogeneidades em camadas simples nos padrões de transporte, é utilizada a seção transversal de um domínio de fluxo na Figura 9.8(a). Assume-se que ocorre fluxo de água subterrânea em estado estacionário através da seção transversal e que o domínio do fluxo é isotrópico em relação à condutividade hidráulica. Para ilustrar o efeito das variações estratigráficas nos padrões de transporte dos contaminantes que entram em uma área de recarga, uma zona de entrada para o contaminante é localizada na seção transversal. Em situações de campo, isso poderia representar uma infiltração causada por uma lagoa de resíduos, um aterro sanitário ou qualquer outra fonte perto ou na superfície. A Figura 9.8(b), (c), (d) e (e) mostra os padrões de transporte de um contaminante que poderiam ocorrer em diversas configurações estratigráficas hipotéticas. Assumiu-se que o fluido não é reativo e o efeito de dispersão é desprezível. As linhas de fluxo que caracterizam os limites dos padrões de migração do contaminante foram obtidas através da solução em forma bidimensional da equação do fluxo de água subterrânea em estado estacionário [Eq. (2.69)], utilizando o método de elementos finitos, como descrito por Pickens e Lennox (1976). A Figura 9.8(b) indica uma situação na qual o domínio do fluxo é homogêneo e o padrão de migração do contaminante seria simples e relativamente fácil de se monitorar. As condições desse sistema de fluxo demonstrado na Figura 9.8(c) são similares às do caso

anterior, exceto pela inclusão de uma camada horizontal fina e de alta condutividade que se estende por todo o domínio de fluxo. Isso provocaria que os contaminantes se movessem pelo sistema quase que completamente através dessa fina camada. O tempo total de migração do fluido seria um quinto (1/5) do da situação não-estratificada ilustrada na Figura 9.8(b). O acamamento fino possui uma condutividade 100 vezes maior que o restante do sistema e exerce forte influência nos padrões de migração e distribuição de velocidade. Se o meio com *K* mais baixo (K_1) representa uma areia de granulometria muito fina, o meio com *K* mais alto (K_2) poderia representar uma areia de granulometria média ou grosseira. Em estudos estratigráficos de locais com depósitos de resíduo, um acamamento fino de areia de granulometria média em um depósito de areias finas poderia passar facilmente despercebido, a menos que perfuração e técnicas de amostragem muito cuidadosas fossem utilizadas.



Figura 9.8 Efeito de camadas e lentes em caminhos de fluxo para sistemas rasos de fluxo estacionário de água subterrânea. (a) Condições de contorno; (b) caso homogêneo; (c) camada única de alta condutividade; (d) duas lentes de baixa condutividade; (e) duas lentes de alta condutividade.

A Figura 9.8(d) mostra uma camada descontínua de material com baixa condutividade na seção transversal. A zona de migração do contaminante move-se acima da primeira lente e abaixo da segunda. A fim de atingir a área de descarga, ela passa através da segunda lente já ao final do seu caminho de fluxo.

A Figura 9.8(e) mostra um padrão de migração do contaminante que existiria numa condição onde uma camada fina e de alta condutividade é descontínua através do centro da seção transversal. A descontinuidade causa uma grande distorção no padrão de migração do contaminante no meio da seção. A zona contaminada espalha-se na parte central do sistema de fluxo e estende-se até a zona do nível d'água. Em situações onde os contaminantes podem ser transferidos através da zona não-saturada por advecção, difusão ou absorção vegetativa, esta situação poderia levar ao espalhamento destes na biosfera. A Figura 9.8(e) também ilustra algumas das dificuldades que podem emergir em monitoramento de sistemas de fluxos contaminados. Se houvesse pouca informação disponível acerca da estratigrafia do sistema, não haveria razões para suspeitar que as distorções mostradas na Figura 9.8(e) pudessem ocorrer. A falta dessas informações poderiam resultar em um monitoramento inadequado do sistema. Na natureza, seções geológicas transversais tipicamente incluem muitas unidades estratigráficas com diferentes condutividades hidráulicas. Grandes contrastes de condutividade são comuns em descontinuidades acentuadas. Em comparação às situações reais, os efeitos da estratificação ilustrados na Figura 9.8 são muito simples.

Na discussão acima, foram consideradas heterogeneidades em camadas numa escala que, caso necessário, poderiam ser identificadas e mapeadas por perfurações, amostragem e registros geofísicos cuidadosos. Heterogeneidades em outra categoria também existem na maioria das configurações geológicas e são conhecidas como heterogeneidades de pequena escala. Elas não podem ser identificadas individualmente por métodos de campo convencionais. Mesmo se fosse possível identificá-las por meio de técnicas de amostragem especiais, estas heterogeneidades geralmente não podem ser correlacionadas de uma sondagem para outra. Em aquíferos granulares, heterogeneidades dessa natureza são onipresentes. Contrastes de condutividade hidráulica tão grandes quanto uma ordem de magnitude ou mais podem ocorrer como resultado de variações quase imperceptíveis nas características granulométricas. Por exemplo, uma pequena percentagem de mudança no conteúdo de silte ou argila em uma zona arenosa pode ter um grande efeito na condutividade hidráulica.

A Figura 9.9 mostra o efeito de dois tipos de heterogeneidades de pequena escala no padrão de migração de um traçador ou contaminante em um meio granular poroso. Na Figura 9.9(a), o padrão de dispersão é regular e previsível, utilizando os métodos descritos acima. Na Figura 9.9(b), as heterogeneidades lenticulares causam o avanço da frente do traçador em um padrão conhecido como interdigitação (*'fingering'*). Nesse caso, o traçador ou contaminante é transportado mais rapidamente nas lentes ou camadas de condutividade hidráulica mais alta. A Figura 9.9(c) ilustra os resultados obtidos por Skibitzke e Robertson (1963), que utilizaram corantes traçadores em um modelo-caixa preenchido com areia fina e longas lentes sinuosas de areia mais grosseira. Estes autores observaram que um grande ângulo de refração no limite entre as areias de permeabilidades contrastantes causou um espalhamento acelerado da zona de traçadores.

Em um dos poucos estudos tridimensionais detalhados sobre o movimento de contaminantes em depósitos arenosos, Childs et al. (1974) observou que as "plumas migram ao longo de zonas... que, mesmo sendo texturalmente similares, mostram diferenças sutis na matriz, resultando em leves variações de permeabilidade.

Bifurcações indicam que a detecção de uma pluma rasa não nega a existência de outras plumas de mesma constituição em profundidade" (p. 369).



Figura 9.9 Comparação do avanço de zonas contaminadas influenciadas pela dispersão hidrodinâmica. (a) meio homogêneo granular;
(b) interdigigtação (*'fingering'*) causado por lentes e camadas;
(c) espalhamento causado por lentes irregulares.

Praticamente todos os estudos de dispersividade mostrados na literatura envolvem materiais arenosos relativamente homogêneos sob condições controladas em laboratório. Esses estudos têm indicado que a dispersividade desses materiais é baixa. Valores de dispersividade longitudinal estão tipicamente em um intervalo de 0,1 a 10 mm, com dispersividade transversal normalmente mais baixa por um fator de 5-20. Se estes valores são ou não indicativos de dispersividades em sistemas no campo ainda está sujeito a considerável controvérsia hoje em dia. Muitos investigadores concluiram que os valores de dispersividade transversal e longitudinal em campo são significativamente maiores que os valores obtidos em laboratório para materiais homogêneos ou com heterogeneidades simples. Valores de dispersividade longitudinal tão elevados quanto 100 m e de dispersividade lateral de 50 m foram utilizados em estudos com simulações matemáticas da migração de grandes plumas de contaminantes em aquíferos arenosos (Pinder, 1973; Konikow e Bredehoeft, 1974; Robertson, 1974).

Para ilustrar o efeito das grandes dispersividades na migração de contaminantes em um sistema hipotético de fluxo de água subterrânea, uma seção transversal de um domínio de fluxo similar àquele demonstrado nas Figuras 9.8(a) e 9.8(b) será utilizado. A Figura 9.10 mostra o efeito da dispersividade no espalhamento de uma pluma de contaminantes que emana de uma fonte na área de recarga do sistema de fluxo. Embora as seções transversais mostradas na Figura 9.10 sejam homogêneas, assume-se que as dispersividades para o sistema sejam elevadas como resultado de heterogeneidades de pequena escala. Com valores de dispersividade atribuídos, os padrões de distribuição dos contaminantes podem ser simulados utilizando uma aproximação de elementos finitos para a equação de transporte, expressa em sua forma bidimensional para meios saturados heterogêneos isotrópicos [Eq. (A10.13), Apêndice X]:

$$\frac{\partial}{\partial s_l} (D_l \frac{\partial C}{\partial s_l}) + \frac{\partial}{\partial t} (D_t \frac{\partial C}{\partial s_t}) - \frac{\partial}{\partial s_l} (\overline{v}_l C) = \frac{\partial C}{\partial t}$$
(9.8)

onde s_l e s_t são, respectivamente, as direções das linhas de fluxo de água subterrânea e as normais a essas linhas. O modelo de elemento finito utilizado para obter as distribuições dos contaminantes mostradas na Figura 9.10 é descrito por Pickens e Lennox (1976).





Outros modelos numéricos foram desenvolvidos por Reddell e Sunada (1970), Bredehoeft e Pinder (1973), Pinder (1973) e Schwartz (1975). As simulações
apresentadas na Figura 9.10 indicam que se a dispersividade é alta, os contaminantes podem se espalhar ocupando uma porção do sistema de fluxo muitas vezes maior do que no caso onde ocorresse apenas o movimento de advecção. Se a dispersividade transversal é muito alta, como indicado na Figura 9.10, os contaminantes transportados ao longo de fluxos relativamente horizontais podem migrar em profundidade dentro do sistema de fluxo. As dispersividades longitudinal e transversal representadas em modelos de simulação de transporte de contaminantes vistos na Figura 9.10 indicam que se os valores de dispersividade são de ordens de grandeza maiores do que os valores obtidos em experimentos de laboratórios, a dispersão exercerá forte influência no transporte de contaminantes. Se as dispersividades em materiais geológicos não fraturados em condições de campo têm ou não magnitudes tão elevadas, isto resta ser estabelecido por experimentos de detalhes realizados em campo. Este tópico será discutido posteriormente na Seção 9.4.

Transporte de Constituintes Reativos

Nesta seção vamos considerar o transporte de solutos que se comportam como o descrito acima, mas com a influência de reações químicas. Alterações na concentração podem ocorrer devido às reações químicas que acontecem inteiramente na fase aquosa ou devido à transferência de soluto de ou para outras fases tais como para a matriz sólida do meio poroso ou para a fase gasosa na zona não saturada. A miríade de reações químicas e bioquímicas que podem alterar a concentração de contaminantes em sistemas de fluxos de águas subterrâneas pode ser agrupada em seis categorias: reações de adsorção-dessorção, reações ácido-base, reações de solução-precipitação, reações de oxidação-redução, emparelhamento iônico ou complexação e síntese microbiológica. Contaminantes radioativos podem ser influenciados pelo decaimento radioativo somados a processos não-radiogênicos. Na discussão a seguir focaremos na adsorção como mecanismo de alteração de concentração. Na Seção 9.3 outros tipos de reações serão considerados.

Para meio homogêneo saturado, com fluxo em estado estacionário, a equação de advecção-dispersão unidimensional que inclui a adsorção [Eq. (A10.14), Apêndice X] é:

$$D_l \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} - \overline{v}_l \frac{\partial C}{\partial l} + \frac{\rho_b}{n} \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t}$$
(9.9)

onde ρ_b é a densidade de massa volumétrica do meio poroso, n é a porosidade, e S é a massa do constituinte químico adsorvido na parte sólida do meio poroso por unidade de massa dos sólidos. $\partial S/\partial t$ representa a taxa que o constituinte é adsorvido [M/MT], e $(\rho_b/n)(\partial S/\partial t)$ representa a variação na concentração do fluido causado por adsorção ou dessorção.

$$\frac{M}{L^3}\,\frac{M}{MT}=\,\frac{M}{L^3}\,\frac{1}{T}$$

Reações de adsorção de contaminantes em águas subterrâneas são normalmente consideradas como sendo muito rápidas em relação à velocidade de fluxo. A quantidade de contaminante que é adsorvida pelos sólidos (i.e. o grau de adsorção) é geralmente uma função da concentração em solução S = f(C). Segue que

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S}{\partial C} \cdot \frac{\partial C}{\partial t}$$
(9.10)

e

$$-\frac{\rho_b}{n} \cdot \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\rho_b}{n} \cdot \frac{\partial S}{\partial C} \cdot \frac{\partial C}{\partial t}$$
(9.11)

onde o termo $\partial S/\partial C$ representa a partição do contaminante entre a solução e os sólidos.

A partição de solutos entre as fases líquida e sólida no meio poroso, tal como determinada em experimentos de laboratórios, é comumente expressa na forma gráfica em duas ordenadas, onde a massa adsorvida por unidade de massa de sólido seco é plotada versus a concentração do constituinte em solução. Essa relação gráfica de *S* versus *C* e suas expressões matemáticas equivalentes são conhecidas como isotermas. Este termo deriva-se do fato de que os experimentos de adsorção são normalmente conduzidos a temperaturas constantes.

Resultados experimentais de adsorção são geralmente plotados em gráficos bilog. Para solutos em baixa ou moderada concentrações, relações gráficas lineares são comumente obtidas para um amplo intervalo de concentrações. Esta condição pode ser expressa como

$$\log S = b \log C + \log K_d$$

ou

$$S = K_d C^b \tag{9.12}$$

onde *S* é a massa de soluto adsorvida ou precipitada nos sólidos por unidade de volume de massa seca do meio poroso, *C* é a concentração do soluto, e K_d e *b* são coeficientes que dependem da espécie de soluto, natureza do meio poroso e outras condições do sistema. A Equação (9.12) é conhecida como *isoterma de Freundlich*. A inclinação da reta log-log é representada pelo termo *b* na Eq (9.12). Se *b* = 1 (i.e., se a relação linear entre *S* e *C* no plot log-log tem inclinação de 45°), então os dados S versus *C* também podem ser plotados como uma linha reta num diagrama aritmético. Tal isoterma é denominada *linear*, e da Eq (9.12) com *b* = 1,

$$\frac{dS}{dC} = K_d \tag{9.13}$$

onde K_d é conhecido como *coeficiente de distribuição*. Este parâmetro é amplamente usado em estudos de contaminação de água subterrânea. K_d é uma representação válida da partição entre líquido e sólidos somente se as reações que causam partição são rápidas e reversíveis e somente se a isoterma é linear. Felizmente muitos contaminantes de interesse em estudos de águas subterrâneas apresentam estes requisitos. Um tratamento abrangente sobre isotermas de adsorção é apresentado por Helfferich (1962), que fornece informação detalhada sobre muitos tipos de isotermas, além da isoterma de Freundlich.

A transferência por adsorção ou outro processo químico da massa de contaminante da água dos poros para a parte sólida do meio poroso, enquanto o fluxo ocorre, faz com que a taxa de avanço da frente contaminante seja retardada. Para ilustrar este conceito, o clássico experimento com colunas apresentado na Figura 9.1 (a), será novamente considerado. Assume-se que dois traçadores são adicionados à água que passa pela coluna. Um traçador não é absorvido e, portanto, move-se com a água. O outro traçador sofre adsorção e, durante seu trajeto através da coluna, parte de sua massa é tomada pelo meio poroso. Os dois traçadores são adicionados instantaneamente à água na entrada da coluna [função degrau, como visto na Figura 9.1(b)]. Durante o transporte os dois traçadores são distribuídos na coluna da maneira representada esquematicamente na Figura 9.11. A massa de água transportadora, representada pelo traçador não adsorvido espalha-se como resultado da dispersão. O perfil de concentração do traçador não adsorvido espalha-se como resultado da dispersão. O perfil de concentração do traçador não reativo. É dito então que o traçador adsorvido é *retardado*.



Figura 9.11 Avanço de solutos adsorvidos e não adsorvidos através de uma coluna com material poroso. A partição de espécies adsorvidas é representada por *Kd*. Velocidade relativa = $1/[1+(\rho_{b}(n)k_{d}]]$. Entrada de solutos com concentração C_{0} em t>0.

Para casos onde a partição dos contaminantes seja adequadamente descrita pelo coeficiente de distribuição (i.e., adsorção rapidamente reversível com isoterma linear), o retardamento da frente relativa à massa de água é descrita pela relação

$$\frac{\bar{\upsilon}}{\bar{\upsilon}_c} = 1 + \frac{\rho_b}{n} \cdot K_d \tag{9.14}$$

onde \bar{v} é a velocidade média linear da água subterrânea e \bar{v}_c é a velocidade do ponto $C/C_0 = 0,5$ do perfil de concentração do constituinte retardado. A Equação (9.14) é comumente conhecida como *equação de retardamento*. O termo $1+(\rho_b/(n)\cdot K_d \text{ é o } fator de retardamento$. O recíproco do fator de retardamento é conhecido como velocidade relativa (\bar{v}_c/\bar{v}). A Equação (9.14) foi originalmente desenvolvida com base empírica

para uso em engenharia química por Vermeulen e Hiester (1952). Foi primeiramente aplicada aos problemas de água subterrânea por Higgins (1959) e Baestle (1967, 1969). Baestle indicou que ela podia ser usada para determinar o retardamento do centro de massa de um contaminante que se move a partir de uma fonte pontual enquanto sofre adsorção.

Para se obter uma apreciação mais quantitativa dos efeitos do retardamento químico na migração de contaminantes, alguns valores representativos de parâmetros serão usados em conjunto com a Eq. (9.14). Para depósitos granulares não consolidados, a porosidade, expressa como uma fração, está geralmente na faixa entre 0,2-0,4. A densidade de massa média dos minerais que constituem depósitos não consolidados é de aproximadamente 2,65. A faixa de densidades de massa bruta, ρ_b , que corresponde à faixa de porosidade anterior é de 1,6-2,1 g/cm³. Para estas faixas de porosidade e densidade de massa bruta, os valores ρ_b/n variam entre 4 a 10 g/cm³. Uma aproximação à Eq. (9.14) é, portanto,

$$\frac{1}{c} = (1 + 4K_d) a (1 + 10K_d)$$
(9.15)

A única grande incógnita na Eq. (9.15) é o coeficiente de distribuição K_d . O coeficiente de distribuição pode ser expresso por

$$K_{d} = \frac{massa \ do \ soluto \ na \ fase \ solida \ por \ unidade \ de \ massa \ da \ fase \ solida \ concetração \ do \ soluto \ na \ solução$$

As dimensões para esta expressão reduzem-se a L^3/M . Os valores de K_d medidos são normalmente relatados como mililitros por grama (mL/g).

Os coeficientes de distribuição para solutos reativos variam de valores próximos a zero a 10^3 mL/g, ou maiores. Da Eq. (9.15) é evidente que, se $K_d = 1$ mL/g, o ponto de concentração média do soluto seria retardado em relação ao fluxo de água subterrânea por um fator entre 5 e 11. Para valores de K_d que são ordens de grandeza maiores que 1, o soluto é essencialmente imóvel.

Para ilustrar mais o efeito do particionamento entre fase líquida e fase sólida, é utilizado um domínio de fluxo em seção transversal semelhante ao representado nas Figuras 9.8 e 9.10. O padrão de contaminação nesta seção transversal causado por um influxo de água com espécies contaminantes de diferentes coeficientes de distribuição é mostrado na Figura 9.12. Os padrões foram obtidos por Pickens e Lennox (1976) utilizando uma solução de elementos finitos para a equação de transporte, com o termo de reação descrito pela Eq. (9.11). O caso em que $K_d = 0$ mostra a zona ocupada por uma espécie contaminante que não é afetada por reações químicas. Sob esta condição, os processos de advecção e dispersão fazem com que o contaminante ocupe gradualmente uma grande parte do domínio de fluxo. O padrão de transporte é controlado pelo histórico de entrada de contaminantes, pela distribuição de velocidade e por dispersão. As espécies contaminantes com valores de K_d superiores a zero ocupam uma porção muito menor do domínio de fluxo. Se $K_d = 10$ mL/g, a maior parte da massa contaminante migra apenas uma distância muito curta a partir da zona de entrada

durante o período de migração especificado. Esta situação pode ser antecipada a partir da consideração da magnitude deste valor de K_d na Eq. (9.15). Existe uma zona extensa além dos contornos de $C/C_0 = 0,1$ mostrados na Figura 9.12 nos quais o contaminante ocorre em concentrações muito baixas. Se o contaminante for prejudicial em baixas concentrações, esta zona pode ser extremamente importante, embora inclua apenas uma pequena porção da massa total de contaminantes no sistema de fluxo.



Figura 9.12 Efeito do coeficiente de distribuição na retardação do contaminante durante o transporte no sistema de fluxo subterrâneo. Porosidade 0,3; condutividade hidráulica 0,5 m/dia; $\alpha_l = 10$ m; $\alpha_t = 0,5$ m; tempo de transporte 60 anos; contornos de concentração em $C/C_0 = 0,9$; 0,7; 0,5; 0,3 e 0,1 (conforme Pickens e Lennox, 1976).

Quando uma mistura de contaminantes reativos entrarem na zona de águas subterrâneas, cada espécie percorrerá a uma taxa dependendo da sua velocidade relativa, \bar{v}_c/\bar{v} . Após um determinado tempo *t*, a nuvem contaminante original terá se segregado em zonas diferentes, cada uma avançando na mesma direção em velocidades diferentes. Considerando o exemplo de ponto de origem instantâneo descrito pelas Eqs. (9.6) e (9.7), a posição do centro de massa da nuvem migratória é obtida a partir da velocidade relativa definida pelo recíproco de \bar{v}/\bar{v}_c calculado a partir da Eq. (9.14). A Equação (9.6) pode ser usada para calcular a distribuição de concentração das espécies reativas dissolvidas, com substituição de τ por *t*, onde $\tau = t$ (\bar{v}_c/\bar{v}). Como o desvio padrão total de uma dada distribuição é função do tempo e da distância percorrida, ambos os parâmetros influenciam o padrão de dispersão de cada espécie retardada (Baetsle, 1969).



Figura 9.13 Migração de um contaminante reativo através de um sistema de fluxo de água subterrânea raso. (a) Relação de concentração versus tempo para a fonte contaminante; (b) distribuições de concentração após 20, 35 e 50 anos. Porosidade 0,3; condutividade hidráulica 0,5 m/dia; ; α_l = 10 m; α_t = 0,5 m; contornos de concentração em C/C0 = 0,9; 0,7; 0,5; 0,3 e 0,1 (conforme Pickens e Lennox, 1976).

A abordagem do coeficiente de distribuição para a representação da divisão química de contaminantes em sistemas de fluxo de água subterrânea, baseia-se no pressuposto de que as reações que dividem os contaminantes entre as fases líquida e sólida são completamente reversíveis. À medida que uma pluma contaminante avança ao longo de caminhos de fluxo, a frente é retardada como resultado da transferência de parte da massa contaminante para a fase sólida. Se a entrada de massa contaminante para o sistema for interrompida, os contaminantes serão transferidos de volta para a fase líquida à medida que a água com concentrações inferiores flui através da zona previamente contaminada. Nesta situação o contaminante move-se como uma nuvem ou enclave através do sistema de fluxo. Isto está ilustrado na Figura 9.13, a qual mostra a migração de um enclave de contaminante através da seção transversal ilustrada nas Figuras 9.10 e 9.12. Inicialmente, a zona contaminada é localizada abaixo da área de entrada. Depois que a entrada de água contaminada é interrompida, a massa contaminante se move ao longo dos caminhos de fluxo, deixando uma zona de água menos contaminada sob a área de entrada. À medida que o tempo passa, os contaminantes são levados para fora do sistema de fluxo. Se as reações de partição

forem completamente reversíveis, todas as evidências de contaminação são eventualmente removidas do sistema à medida que ocorre a completa dessorção. Portanto, se as reações forem reversíveis, os contaminantes não podem ser permanentemente isolados na zona subsuperficial, mesmo que, o retardamento da frente de concentração possa ser grande. Em algumas situações, uma porção da massa de contaminante transferida para a parte sólida do material poroso, por adsorção ou precipitação, é fixada de forma irreversível em relação à escala de tempo de interesse. Esta porção não é transferida de volta para a água presente nos poros à medida que a nova água passa através do sistema e é, portanto, isolada no ambiente subsuperficial.



Figura 9.14 Avanço de contaminantes reativos e não-reativos através de uma coluna. (a) Frente dispersa de um soluto não-retardado; (b)frente de soluto que sofre particionamento de equilíbrio entre líquidos e sólidos; (c) frente de soluto que sofre taxa mais lenta de transferência para os sólidos.

Quando o coeficiente de distribuição é usado para determinar o retardamento do contaminante, presume-se que as reações de partição são muito rápidas em relação à taxa de movimentação da água subterrânea. No entanto, muitas substâncias não reagem suficientemente rápido com o meio poroso para que esta suposição seja válida. Quando contaminantes deste tipo se movem através de meios porosos, eles avançam mais rapidamente do que seria o caso se as reações produzissem as relações de partição do tipo *K_d*. Isto está ilustrado na Figura 9.14, que mostra a frente de não-equilíbrio em uma posição entre a frente de um traçador não retardado e a frente de um traçador retardado descrito pela relação K_d . A análise do movimento de contaminantes que sofrem segmentação de uma maneira que não pode ser descrita por relações de equilíbrio requer informação sobre as taxas de reação entre o contaminante e o meio poroso. Esta informação é difícil de se obter. Em estudos de campo a equação de retardamento descrita acima é frequentemente usada por causa de sua simplicidade ou por falta de informação sobre as taxas de reação. Isto pode levar a erros graves na previsão de taxas de migração de contaminantes em sistemas onde fatores cinéticos são importantes.

Transporte em Meio Fraturado

Embora o transporte de contaminantes em materiais geológicos fraturados seja governado pelos mesmos processos que nos meios granulares - designadamente, advecção, dispersão mecânica, difusão molecular e reações químicas - os efeitos em meios fraturados podem ser bastante diferentes. A porosidade efetiva de fraturas de rochas fraturadas e de materiais coesivos consolidados fraturados, tais como *till* (depósitos de sedimentos finos), silte ou argila, é normalmente muito pequena. Os valores na ordem de 1-0,001%, ou 10⁻²-10⁻⁵ expressos como uma fração, não são incomuns. Embora as porosidades sejam pequenas, as velocidades das águas subterrâneas podem ser grandes. A razão para isso pode ser deduzida da relação de Darcy modificada (Seção 2.12)

$$= -\frac{K}{n_f} \frac{dh}{dl} \tag{9.16}$$

onde \bar{v} é a velocidade linear média da água nas fissuras, *K* a condutividade hidráulica bruta do meio fraturado, n_f a porosidade da fratura e dh/dl o gradiente hidráulico. Essa relação trata o meio fraturado como um meio poroso equivalente. Os parâmetros nas equações referem-se a um segmento de volume do meio que é suficientemente grande para ser descrito por condutividade hidráulica e porosidade média da massa bruta. Nesta abordagem cada abertura de fissura é considerada muito pequena em relação ao volume bruto do domínio sobre o qual *K* é medido. Portanto, o número de fraturas neste domínio deve ser grande.

Para fins ilustrativos consideraremos um meio que tem uma condutividade hidráulica bruta de 10⁻⁵ m/s e uma porosidade de fraturas de 10⁻⁴. Estes valores poderiam representar condições em um granito ligeiramente fraturado. Usando um gradiente hidráulico de 10⁻², que está dentro do intervalo comumente observado em situações de campo, a velocidade da água subterrânea calculada a partir da Eq. (9,16) é de 10 m/ano. Em comparação com as velocidades em materiais granulares não fraturados com granulação fina, esta velocidade é muito grande. Por exemplo, um meio granular não fraturado, tal como um depósito de silte, com esta condutividade hidráulica e gradiente e uma porosidade intergranular de 0,3 teria uma velocidade da água subterrânea de cerca de 0,003 m/ano. O fluxo de água (volume de água por unidade de tempo que passa através de uma área de seção transversal especificada) nestes dois casos é o mesmo e é extremamente pequeno. Embora, a Eq. (9.16) possa ser usada para calcular velocidades médias em meios fraturados, não fornece nenhuma indicação das velocidades em fraturas individuais. Dependendo da abertura da fratura e da rugosidade da parede, a velocidade da água subterrânea pode desviar-se da média por ordens de grandeza.

Indicou-se acima que na análise matemática da dispersão mecânica para um meio granular, assume-se que este meio seja isotrópico com respeito à dispersividade. Isto é, a dispersividade longitudinal em um ponto do meio granular tem um valor único, independentemente da direção do vetor velocidade. Cada dispersividade transversa tem um valor único relativo à dispersividade longitudinal. As diferenças entre as dispersividades longitudinal e transversal estão relacionadas ao mecanismo de dispersão ao invés de às propriedades direcionais do meio. No entanto, os materiais geológicos fraturados são notoriamente anisotrópicos em relação à orientação e à frequência das fraturas. Pode ser esperado que a dispersão dos solutos durante o trajeto através de muitos tipos de rochas fraturadas não possa ser descrito pelas equações desenvolvidas para materiais homogêneos granulares. Pouco se conhece sobre a dispersão no meio fraturado. Uma abordagem comum em investigações de campo para a migração de contaminantes em rochas fraturadas é tratar matematicamente o problema da mesma forma como um meio poroso granular. A escala na qual esta abordagem tem validade na análise de situações de campo não é conhecida. Como comentário conclusivo deste tópico, a seguinte afirmação de Castillo et al. (1972) é apropriada:

Embora os aspectos teóricos e básicos da (...) dispersão (...) tenham sido tratados extensivamente para o caso onde o estrato permeável é composto por materiais granulares, o conceito clássico de fluxo através de um meio poroso é geralmente inadequado para descrever o comportamento do fluxo na rocha fraturada e torna-se crescentemente inadequado para análise de dispersão. Apesar destas limitações, pouco esforço tem sido feito para estender estas ideias para se abordar o fluxo em formações com rochas fraturadas. (p. 778).

Uma modificação na abordagem é necessária no conceito do coeficiente de distribuição ou de isoterma para ser aplicado na análise de migração dos contaminantes reativos através do meio fraturado. Para materiais granulares a quantidade adsorvida de soluto na parte sólida do meio poroso é expressa por unidade de massa bruta do meio no estado seco. Por conveniência, a unidade de massa do meio poroso é usada como uma quantidade de referência. Uma abordagem mais mecânica, porém menos conveniente, poderia ser usar uma unidade de área de superfície do meio poroso como uma quantidade de referência. Este poderia ser uma técnica razoável, pois as reações de adsorção são mais proximamente relacionadas à área superficial do meio sólido que à massa do meio. No entanto, para materiais granulares, tais como areia, sedimentos e argilas, o uso da densidade de massa, na definição do coeficiente de distribuição normalmente produz resultados aceitáveis. Com esta técnica, medidas da área efetiva de superfície não serão necessárias.

No caso da migração do contaminante através de materiais fraturados, é mais apropriado, como sugerido por Burkholder (1976), expressar o coeficiente de distribuição K_a por unidade de superfície.

Portanto, é definida como:

 $K_a = \frac{\text{massa de soluto na fase sólida por unidade de área da fase sólida}}{\text{concentração de soluto em solução}}$

As dimensões para esta expressão são $[M/L^2 \cdot L^3/M]$ ou [L]. Geralmente, as unidades usadas são mililitros por centímetro quadrado.

Portanto, a equação de retardamento torna-se:

$$\frac{1}{c} = 1 + AK_a \tag{9.17}$$

onde A é a razão entre a área superficial e os espaços vazios (volume) [1/L] para abertura da fratura através da qual o soluto está sendo transportado. A partir desta relação é evidente que fraturas com aberturas menores produzem maior retardamento para solutos reativos. O coeficiente de distribuição na expressão de retardamento tem as mesmas inerentes suposições da Equação (9.14), ou seja: as reações de partição são reversíveis e rápidas em relação à velocidade de fluxo.

Em termos conceituais a Equação (9.17) é simples, mas ela é difícil de ser aplicada aos sistemas naturais. Se puderem ser obtidas informações sobre a abertura de uma fratura e se a sua superfície é assumida como sendo planar, A = 2/b, onde *b* é a largura da abertura (Seção 2.12). As superfícies das fraturas têm irregularidades de pequena escala e, portanto, podem ter áreas superficiais muito maiores que superfícies planares. Na determinação da isoterma de adsorção ou do coeficiente de distribuição para a fratura, é medida a partição do contaminante entre o fluido em contato com a fratura e a superfície da fratura. Se a superfície da fratura é irregular ou contém uma cobertura de material intemperizado ou de um precipitado químico, a área superficial real com a qual o contaminante reage é desconhecida. Sem um esforço experimental elaborado, não pode ser determinada. Uma abordagem prática é expressar K_a relativa à área de uma superfície de fratura planar assumida para a qual a relação de retardamento torna-se:

$$\frac{1}{c} = 1 + \frac{2K_a}{b} \tag{9.18}$$

Deve ser lembrado que a Eq. (9.17) só é válida para materiais fraturados nos quais a porosidade da massa do sólido entre as fraturas seja insignificante. Quando os contaminantes ocorrem nas fraturas, há um gradiente de concentração do contaminante entre o fluido da fratura e o fluido no material não fraturado adjacente à fratura. Se a matriz do sólido é porosa, uma fração da massa do contaminante será movida pela difusão molecular a partir da fratura para o interior da matriz. Esta massa é, portanto, removida, ao menos temporariamente, do regime de fluxo da fratura aberta.

A Figura 9.15 mostra o efeito de difusão da matriz sobre a distribuição de concentração de contaminantes reativos e não reativos migrando através de uma fratura em um meio com uma matriz porosa. A título de ilustração, assume-se que a dispersão dentro da fratura é insignificante. Uma comparação entre as Figuras 9.15(a) e 9.15 (b) indica que a difusão para o interior da matriz faz com que a concentração na fratura diminua gradativamente em direção à frente da zona do contaminante que avança. A massa bruta da zona de contaminante que avança na fratura parece ser retardada por causa da fração de massa do contaminante que é transferida para a matriz. O formato geral do perfil longitudinal é um pouco similar àquele produzido pela dispersão longitudinal em materiais granulares. Se o contaminante sofre adsorção, o efeito da

difusão é fazer com que a adsorção ocorra em uma área superficial muito maior do que seria o caso se a massa do contaminante permanecesse inteiramente no interior da fratura. Uma fração do contaminante é adsorvida na superfície da fratura e durante a difusão uma porção é adsorvida na matriz. O efeito combinado da adsorção na superfície da fratura e a adsorção na matriz faz com que a massa do contaminante na fratura seja retardada em relação ao avanço que ocorreria na ausência da adsorção [Figura 9.15(c)].

A distribuição do contaminante em um aquífero poroso fraturado que recebe resíduos de uma fonte superficial é ilustrada esquematicamente na Figura 9.16. Conforme o tempo passa, a zona de contaminação difundirá mais adiante para o interior da matriz porosa. Se a fonte de contaminação é interrompida, a massa do contaminante na matriz porosa eventualmente se difundirá de volta para as aberturas da fratura durante o fluxo de nova água através da rede de fraturas.



Figura 9.15 Efeito da difusão sobre a migração do contaminante no meio poroso fraturado. (a) Transporte hidráulico unidirecional na fratura em um meio não poroso; (b) Transporte hidráulico unidirecional com migração para o interior da matriz como resultado da difusão molecular; (c) Transporte hidráulico unidirecional com difusão molecular e adsorção (perfis da concentração de contaminantes reativos dentro da fratura mostrado no tempo t₁).

A difusão molecular é um processo que ocorre a uma taxa suficientemente rápida para exercer uma forte influência no comportamento do contaminante em muitos tipos de materiais fraturados. Mesmo o granito tem uma considerável porosidade primária e permeabilidade, com valores de porosidade tão altos quanto 0,05-1,0% e condutividade hidráulica da ordem de 10⁻¹² m/s. No principal aquífero de rocha calcária da Grã Bretanha, estudos detalhados mostram que as distribuições subsuperficiais do trítio e do nitrato no calcário são fortemente influenciadas pela difusão destes constituintes a partir das fraturas, onde ocorre fluxo rápido, para o interior da matriz da rocha porosa (Foster, 1975). Na Região das Planícies da América do Norte, depósitos de *till* glacial e argila glacio-lacustre são comumente fraturados (Secção 4.4). Grisak et al. (1976) indicaram que, embora as fraturas sejam geralmente uma avenida para o fluxo de água subterrânea, a evolução química da água subterrânea é controlada pela difusão dos produtos de reação dissolvidos provenientes da matriz argilosa para o interior da rede de fraturas.



Figura 9.16 Representação esquemática da migração do contaminante de uma fonte de água superficial através do calcário poroso fraturado.

9.3 Comportamento Hidroquímico de Contaminantes

Nesta seção será discutido o comportamento hidroquímico de contaminantes de água subterrânea. Não é viável que todos os processos hidroquímicos que afetam os contaminantes em água subterrânea sejam considerados neste texto. Nossa proposta é ilustrar alguns dos processos mais importantes que controlam o comportamento de vários grupos de contaminantes com diferentes propriedades hidroquímicas. As origens e causas de contaminações de águas subterrâneas estão discutidas na Seção 9.4.

Nitrogênio

O contaminante mais comum identificado em água subterrânea é o nitrogênio dissolvido na forma de nitrato (NO₃⁻). Este contaminante está se alastrando cada vez mais em virtude das atividades agrícolas e lançamento de esgoto na superfície ou abaixo do nível do solo. Sua presença em concentrações indesejáveis está ameaçando grandes sistemas de aquíferos em muitas partes do mundo. Embora o NO₃⁻ seja a principal forma em que o nitrogênio ocorre na água subterrânea, o nitrogênio dissolvido também ocorre na forma de amônio (NH₄⁺), amônia (NH₃), nitrito (NO₂⁻), nitrogênio (N₂), óxido nitroso (N₂O) e nitrogênio orgânico. O nitrogênio orgânico é aquele incorporado em substâncias orgânicas. Em geral, o nitrato encontrado em água subterrânea é proveniente de fontes de nitrato localizadas na superfície do solo, no horizonte do solo ou em horizontes subsuperficiais rasos, onde resíduos ricos em nitrogênio encontram-se enterrados (Figura 9.17). Em algumas situações em que NO_3^- se infiltra no sistema de águas subterrâneas, o mesmo decorre de resíduos ou fertilizantes aplicados na superfície do solo. Estes são designados como fontes diretas de nitrato na Figura 9.18. Em outros casos, o NO_3^- origina-se por conversão de nitrogênio orgânico, que ocorre naturalmente, ou é introduzido no horizonte do solo por atividades antrópicas. Os processos de conversão de nitrogênio orgânico para NH_4^+ é conhecido como *amonificação*. Por meio do processo de *nitrificação*, o NH_4^+ é convertido para NO_3^- por oxidação. A amonificação e a nitrificação são processos que ocorrem normalmente acima do nível d'água, em geral na zona de solo, onde a matéria orgânica e o oxigênio são abundantes. Assim, na Figura 9.18, esses processos são representados como geradores de NO_3^- , fora dos limites do sistema de fluxo de água subterrânea.



Figura 9.17 Fontes e caminhos de nitrogênio em ambiente de subsuperfície.

Concentrações de NO₃- na faixa comumente reportada para águas subterrâneas não são limitadas por restrições de solubilidade. Em virtude disso e por sua forma aniônica, o NO_3^- é muito móvel em água subterrânea. Em águas subterrâneas fortemente oxidantes, o NO_3^- é a forma estável de nitrogênio dissolvido. Este se move com a água subterrânea sem transformação e com pouco ou nenhum retardamento. As águas subterrâneas muito rasas em sedimentos altamente permeáveis ou em rochas fraturadas, normalmente contêm valores elevados de O_2 . É nesses ambientes hidrogeológicos que o NO_3^- comumente migra por grandes distâncias a partir das áreas fontes de contaminação.

Em algumas situações, uma diminuição do potencial redox das águas subterrâneas pode causar desnitrificação, processo que o NO_3^- se reduz a N_2O ou N_2 (Figura 9.17). Este processo está representado quimicamente na Tabela 3.11. Em um sistema ideal, que pode ser descrito por termodinâmica reversível, a desnitrificação ocorreria a um potencial redox de aproximadamente 4,2 como Eh (ou +250 mV, como *Eh*) em água com pH 7 a 25°C. Neste potencial redox, a água seria desprovida de O_2 dissolvido (isto é, abaixo do limite de detecção). O NO_3^- é reduzido a N_2O e, subsequentemente, se o potencial redox diminuir ainda mais, o N_2O é reduzido a N_2 . Estes produtos de reação se encontram como espécies dissolvidas em água subterrânea. Se a água se move para a zona não saturada, parte do N_2O ou N_2 pode ser perdida por perda de gás para o ar no solo (Figura 9.18).



Figura 9.18 Entradas e transformações de nitrogênio em sistemas de aquíferos.

A Figura 9.18 indica que, adicionalmente à via de desnitrificação pela redução do NO_{3} , há uma via que conduz à NH_{4} . Por razões bioquímicas, apenas uma pequena fração do NO_{3} que sofre redução segue por este percurso. Se NH_{4} for produzido na água subterrânea por este processo, a maior parte do mesmo seria eventualmente adsorvida nos materiais geológicos, em partículas de granulometrias de argila ou silte.

Do ponto de vista da qualidade da água, a desnitrificação em água subterrânea é um processo desejável. Concentrações acrescidas de N_2 e N_2O dissolvidos não são prejudiciais para a água potável. Em contraste, o NO_3 , em concentrações acima de 45 mg/L, torna a água imprópria para consumo por bebês humanos. Se a água apresentar concentrações de NO_3 - acima de 450 mg/L, é imprópria para o consumo pelo gado.

A desnitrificação é um processo que tem sido observado em inúmeras investigações de solo em laboratório e em campo. Dados uma fonte de matéria orgânica e abundante NO₃-, os sistemas bacterianos no solo são capazes de desnitrificar grandes quantidades de NO₃-. No entanto, a desnitrificação na zona de águas subterrâneas é um processo sobre o qual pouco se conhece. Aparentemente, a falta de tipos adequados ou de quantidades de matéria orgânica na zona de águas subterrâneas costuma inibir o crescimento de bactérias desnitrificantes nas águas subterrâneas. Isto limita a taxa de desnitrificação, mesmo se o sistema redox tenha evoluído para condições redutoras. Contudo, uma vez que a água subterrânea normalmente flui a uma baixa velocidade, uma taxa lenta de desnitrificação pode ser significativa em relação à quantidade de nitrato presente no ambiente subsuperficial. Para discussões de situações de campo em que são apresentadas evidências de desnitrificação em aquíferos, sugere-se a leitura de Edmunds (1973) e Gillham e Cherry (1978).

Metais-Traço

Nos últimos anos, a mobilidade de metais-traço nas águas subterrâneas tem recebido uma atenção especial. São de importância especial os metais-traço, para os quais limites máximos permitidos ou recomendados foram estabelecidos nos padrões de potabilidade. Estes incluem Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, Fe, Mn e Zn (ver Tabela 9.1). Na próxima década, esta lista pode aumentar à medida que se obtém um maior conhecimento sobre o papel dos metais-traço na saúde humana e na ecologia. Embora estes elementos raramente ocorram na água subterrânea em concentrações suficientes para constituir uma porcentagem significativa dos sólidos totais dissolvidos, suas concentrações podem, dependendo da fonte e do ambiente hidroquímico, estar acima dos limites especificados nos padrões de potabilidade. A maioria dos elementos listados acima estão em um grupo elementar, denominado pelos químicos como *elementos de transição*. Muitos destes elementos são também conhecidos como *metais pesados*.

Metais-traço em águas subterrâneas naturais ou contaminadas, com exceção do ferro, quase invariavelmente ocorrem em concentrações bem abaixo de 1 mg/L,. As concentrações são baixas devido a restrições impostas pela solubilidade de minerais ou substâncias amorfas e adsorção em minerais argilosos ou em óxidos hidratados de ferro e manganês ou matéria orgânica. A substituição isomorfa ou a co-precipitação com minerais ou sólidos amorfos também podem ser importantes.

Uma característica da maior parte dos metais-traço em água é a sua tendência para formar espécies hidrolisadas e espécies complexadas pela combinação com ânions inorgânicos, tais como HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, F⁻ e NO₃⁻. Em ambientes de águas subterrâneas contaminados por compostos orgânicos dissolvidos, os complexos orgânicos também podem ser importantes. Expressa em termos de produtos de hidrólise, a concentração total de um metal traço M_T , que na forma não hidrolisada, existe como M^{n+} é:

$$M_T = (M^{n+}) + (MOH^{(n-1)+}) + (M(OH)_2^{(n-2)+}) + \dots$$

Se a concentração total, M_T é conhecida, as concentrações das outras espécies podem ser calculadas utilizando-se equações de ação de massa com constantes de equilíbrio derivadas de dados termodinâmicos (Leckie e James, 1974). Usando o zinco como exemplo, as espécies hidrolisadas e os complexos inorgânicos que se formariam incluem ZnOH⁺, Zn(OH)₂⁰, Zn(OH)₄²⁻, ZnCl⁻, ZnSO₄⁰, e ZnCO₃⁰. A ocorrência e a mobilidade do zinco nas águas subterrâneas requerem a consideração dessas e de outras espécies dissolvidas. As análises químicas de zinco em água subterrânea fornecem informações diretas apenas sobre o teor total de zinco na água. A porcentagem da concentração total existente como espécies hidrolisadas aumenta com a elevação do pH da água. Os complexos de zinco com Cl⁻, SO₄²⁻, e HCO₃⁻ aumentam com a elevação das concentrações destes ânions em solução. Na Seção 3.3, foi demonstrado que as espécies dissolvidas nas águas subterrâneas, resultantes da formação de complexos com íons maiores, podem ser calculadas a partir de análises de concentrações totais dos constituintes principais. Do mesmo modo, a concentração de complexos de metais-traço pode ser calculada a partir de concentrações obtidas com análises de laboratório. A capacidade de se prever a mobilidade de metais-traço na água subterrânea pode depender da capacidade de se prever as concentrações dos complexos mais importantes formados pelo elemento na água. Embora a informação sobre as formas livres e complexadas seja frequentemente necessária para a compreensão da mobilidade de metais-traço, os valores de concentração presentes nas normas de qualidade da água referem-se às concentrações totais.

Quase todos os metais-traço de interesse verificados em problemas na água subterrânea são influenciados pelas condições redox, o que é resultado das mudanças no estado de oxidação dos metais-traço ou elementos não metálicos com o qual formam complexos. O ambiente redox também pode influenciar indiretamente as concentrações de metais-traço como resultado de alterações na fase sólida no meio poroso que causam a adsorção destes metais. Na discussão a seguir, o mercúrio é utilizado para ilustração da influência das condições redox e complexantes. Diagramas de Eh-pH para o mercúrio (Hg), na água que contém cloro (Cl⁻) e espécies de enxofre dissolvido, são exibidos na Figura 9.19. A Figura 9.19(a) indica os principais compostos sólidos de mercúrio que ocorrem em vários campos de estabilidade de pH-Eh, e o campo no qual ocorre o mercúrio líquido. A espécie de mercúrio aquosa dominante, em equilíbrio com essas fases sólidas, contém concentrações apreciáveis de Sulfato (SO₄²⁻) e Cloro (Cl⁻), as quais são mostradas na figura 9.19(b). Em águas com elevadas concentrações de Cl⁻, o HgCl₂^o é a espécie dissolvida dominante do mercúrio na faixa normal de pH das águas subterrâneas sob condições oxidantes. Em baixas concentrações de Cl⁻, HgO é a fase

sólida de equilíbrio e $Hg(OH)_{2^0}$ é a espécie dominante dissolvida em alto potencial redox. A reação de equilíbrio principal neste ambiente de pH-Eh, é:



$$HgO + H_2O = Hg(OH)_2^{\circ}$$
 (9.19)

Figura 9.19 Campos de estabilidade de fases sólidas e espécies aquosas de mercúrio em função do pH e Eh a 1 bar de pressão total. (a) Fases sólidas calculadas para condições de 10⁻³ molal de Cl⁻ e SO₄²⁻ em solução; (b) Espécies aquosas calculadas para condições de 10⁻³ molal de SO₄²⁻ e 10⁻³ e 10⁻¹ molal de Cl⁻. A linha tracejada fina indica o limite expandido do campo de HgCl₂^o (aq.) a uma concentração de Cl⁻ mais elevada (segundo Leckie e James, 1974).

A 25 °C, o log *K* para esta reação é -3,7. A concentração de equilíbrio do $Hg(OH)_{2^0}$ a partir desta reação é, portanto, de 47 mg/L. Esta concentração é 4 ordens de grandeza acima do nível máximo permitido para potabilidade. Na maior parte do domínio pH-Eh e abaixo do campo de estabilidade do HgO(s), as restrições de solubilidade produzem concentrações de equilíbrio de mercúrio dissolvido total consideravelmente abaixo deste nível. Em grande parte do domínio redox as concentrações de equilíbrio estão abaixo dos níveis máximos permitidos para potabilidade.

Alguns dos outros metais-traço também têm grandes concentrações de equilíbrio em águas com alto potencial redox. Nas águas subterrâneas anaeróbias, a relativa insolubilidade dos minerais de sulfetos pode limitar os metais-traço a concentrações extremamente baixas. Em águas subterrâneas não ácidas com altas concentrações de carbono inorgânico dissolvido, a solubilidade de materiais carbonatados, caso o equilíbrio seja alcançado, manterá concentrações de metais como cádmio, chumbo e ferro em níveis muito baixos. Este é o caso desde que quantidades excessivas de substâncias inorgânicas ou orgânicas complexantes não estejam presentes na água.

Em adição às restrições exercidas pelas solubilidades de substâncias sólidas e os efeitos sobre elas causadas pela formação de complexos dissolvidos, a ocorrência e a

mobilidade de metais-traço em águas subterrâneas, podem ser fortemente influenciados por processos de adsorção. Em algumas águas subterrâneas, muitos dos metais-traço são mantidos, por adsorção, em concentrações muito inferiores às que existiriam apenas como resultado de restrições de solubilidade. A adsorção de metais-traço nos sistemas subterrâneos ocorre devido à presença de minerais argilosos, matéria orgânica e outras substâncias cristalinas e amorfas que compõem o meio poroso. Em alguns materiais geológicos, a adsorção de metais-traço é controlada por substâncias cristalinas ou amorfas que estão presentes apenas em pequenas quantidades. Por exemplo, Jenne (1968) indica que os óxidos hidratados de Fe e Mn fornecem o principal controle na fixação de Co, Ni, Cu e Zn em solos e sedimentos de água doce. Em ambientes oxidantes, estes óxidos revestem os grãos do solo, sendo que podem aumentar a capacidade de adsorção do meio muito fora de proporção com a sua percentagem de ocorrência em relação a outros sólidos. Os revestimentos de óxido hidratado podem atuar como removedores de metais-traço e outros constituintes tóxicos.

Os precipitados de óxido de manganês e de ferro hidratados são normalmente o $Fe(OH)_3(s)$ e o $MnO_2(s)$. FeOOH(s) é algumas vezes usado para designar precipitados de óxido de ferro. Os óxidos de ferro e manganês podem ser amorfos ao raio-X (i.e., não-cristalinos) ou cristalinos. Na forma cristalina, o óxido de ferro hidratado é conhecido como goethita, ou se sua composição for Fe_2O_3 , como hematita. Precipitados de óxido de ferro hidratados em geral são misturas de diferentes fases. Formas cristalinas como a goethita e a hematita são o resultado do envelhecimento em longo prazo de precipitados amorfos (Langmuir e Whittemore, 1971).

O diagrama de pH-Eh, para o ferro em água, que contém carbonos inorgânicos e espécies de enxofre dissolvidos, é apresentado na Figura 9.20. Dentro do intervalo de pH típico para a água subterrânea, o Fe(OH)₃(s) é termodinamicamente estável para valores de Eh moderados a elevados. Nas águas subterrâneas com apreciável quantidade de carbono inorgânico e enxofre dissolvidos, FeCo₃(s) (siderita), e FeS2 (pirita ou mascassita) são estáveis com baixos valores de Eh. Na Figura 9.20 os limites do campo de Fe(OH)₃(s) tem considerável incerteza devido à incerteza nos dados de energia livre para o Fe(OH)₃(s). Contudo, o diagrama pH-Eh serve para ilustrar que a existência do Fe(OH)₃(s) é dependente das condições redox. Disto, resulta-se que a capacidade de adsorção dos metais-traço em sistemas de água subterrânea pode variar muito de uma zona para outra. Se as atividades humanas causarem distúrbios ao regime pH-Eh, uma zona que inicialmente tem uma forte capacidade para adsorver metais pode perder esta capacidade, ou a situação inversa pode ocorrer.

Em resumo, pode-se concluir que a química ambiental dos metais-traço é complexa. É difícil prever o seu comportamento de transporte dentro dos sistemas de fluxo das águas subterrâneas. Em muitos ambientes subterrâneos, as reações de adsorção e precipitação provocam uma migração muito lenta das frentes de transporte desses elementos em relação à velocidade da água subterrânea. Não é de surpreender, portanto, que tenham sido relatados relativamente poucos casos de poluição por metais-

traço em águas subterrâneas (Kaufman, 1974). Em situações onde contaminações por metais ocorrem, no entanto, as consequências podem ser graves.



Figura 9.20 Campos de estabilidade para as principais fases sólidas e espécies aquosas de ferro na água, em função do pH e do *E*h, a temperatura de 25°C e pressão de 1 bar. A linha tracejada representa a solubilidade do ferro. Campos de estabilidade e solubilidade do ferro são calculados por condições de enxofre dissolvido total = 10⁻⁴ mol/L e bicarbonato = 10⁻² mol/L (Hem, 1967).

Revisões mais abrangentes do comportamento de metais-traço no sistema aquoso foram realizadas por Leckie e James (1974) e Leckie e Nelson (1977). A ocorrência e o controle de metais-traço em águas subterrâneas naturais e contaminadas foram revistos por Matthess (1974).

Não Metais

Dos muitos não metais listados na tabela periódica dos elementos, apenas alguns têm recebido atenção suficiente em investigações de água subterrânea. Estes incluem: o carbono, o cloreto, o enxofre, o nitrogênio, o flúor, o arsênio, o selênio, o fósforo, e o boro. Formas dissolvidas de carbono (HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂, H₂CO₃), de cloreto (Cl⁻), ou enxofre (SO₄²⁻, HS⁻, H₂S) ocorrem em abundância na maioria das águas subterrâneas naturais e contaminadas. A origem e o comportamento geoquímico desses constituintes

são descritos nos Capítulos 3 e 7 e não precisa mencionados aqui. O nitrogênio nas águas subterrâneas foi previamente discutido neste capítulo. Nosso objetivo aqui é rever brevemente o comportamento hidroquímico de outros importantes constituintes inorgânicos não metálicos que ocorrem como contaminantes ou como constituintes naturais tóxicos nas águas subterrâneas. Os seguintes constituintes serão considerados: arsênio, fluoreto, selênio, boro e fosfato. Estes constituintes raramente estão presentes em águas subterrâneas naturais ou contaminadas em concentrações superiores a 1 mg/L. Os limites para os primeiros quatro constituintes listados estão inclusos nos padrões de qualidade para a água potável (Tabela 9.1).

O arsênio e seus compostos têm sido amplamente utilizados na fabricação de pigmentos, inseticidas e herbicidas, ligas metálicas e agentes de guerra química (Ferguson e Gavis, 1972). Compostos orgânicos sintéticos têm atualmente substituído o arsênio na maioria dessas utilidades, mas devido ao seu uso passado e contribuições de resíduos de processamento de minério e de fontes naturais, o arsênio é ainda um elemento de interesse em termos de qualidade ambiental. Com base numa análise dos dados de arsénio dos sistemas de abastecimento de água e de águas superficiais, Ferguson e Gavis (1972) concluíram que as concentrações de arsênio em águas naturais frequentemente se aproximam ou excedem os limites especificados nos padrões de potabilidade de água.

A geoquímica do Arsênio foi descrita por Onish & Sandell (1955). Fergusson & Gavis (1972) revisaram o ciclo do arsênio nas águas naturais. O arsênio ocorre em quatro estados de oxidação, +V, +III, 0 e -III. O estado -III é estável apenas em valores de Eh extremamente baixos. Na faixa de pH típico de águas subterrâneas, as formas sólidas de arsênio estáveis são As₂O₅(s) e As₂O₃(s). Esses sólidos são suficientemente solúveis para que as espécies de arsênio dissolvido existam em concentrações bem acima dos valores admissíveis em água potável. Sob condições oxidantes, as seguintes espécies de arsênio dissolvido são estáveis: H₃AsO₄⁰, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ e AsO₄³⁻. Sob condições fracamente redutoras H₃AsO₃⁰, H₂AsO₃⁻ e HAsO₃²⁻ são predominantes. Em baixos valores Eh nas águas com moderada ou ampla concentrações de espécies dissolvidas de enxofre, os sulfetos As₂S₃ e AsS são estáveis. Nestas condições, o arsênio dissolvido total é limitado pelas restrições de solubilidade com concentrações bastante abaixo do limite de potabilidade. Em condições mais elevadas de Eh, entretanto, as espécies dissolvidas do arsênio podem ocorrer em concentrações de equilíbrio muito acima do limite admissível de potabilidade. O fato de as espécies dissolvidas dominantes serem descarregadas ou carregadas negativamente sugere que a adsorção e a troca iônica causam pouco retardamento à medida que estas espécies são transportadas ao longo dos caminhos de fluxo da água subterrânea.

Dos vários não-metais para os quais os limites máximos admissíveis são estabelecidos nos padrões de água potável, dois deles, flúor e selênio, são de interesse principalmente por causa de contribuições de fontes naturais e não de fontes derivadas de ações antrópicas. Embora dentro do uso rigoroso do termo, estes constituintes derivados a partir de fontes naturais não são *contaminantes* mesmo ocorrendo em níveis tóxicos, sua ocorrência será discutida nesta seção.

Selênio é um elemento não metálico que possui algumas propriedades geoquímicas semelhantes ao enxofre. O selênio pode existir nos estados de oxidação +VI, +IV e –II, e ocorre em concentrações apreciáveis em rochas tais como xisto, em carvão, em minerais de urânio, e em alguns solos (Lewis, 1976). As solubilidades dos sais de selênio são em geral maiores do que as dos sais de sulfato. Na forma dissolvida em água subterrânea, o selênio está presente principalmente como íons SeO₃²⁻ e SeO₄⁴⁻. Estudos experimentais de Moran (1976) indicam que as concentrações de selênio em água subterrânea podem ser controladas por adsorção em revestimentos ou partículas coloidais de óxido de ferro hidratado. Em muitos sistemas de águas subterrâneas, no entanto, há tão pouco selênio presente nas rochas ou solos que a disponibilidade é o principal fator limitante. Existem, no entanto, exceções a esta generalização. Por exemplo, Moran (1976) descreveu uma área no Colorado em que as águas de vários poços tiveram concentrações de selênio que excederam os limites permitidos para a água potável.

O fluoreto, por causa dos efeitos benéficos sobre a saúde bucal que foram reivindicados para ele e consequentemente por sua utilização como um aditivo municipal de abastecimento de água em muitas cidades, é um componente que tem recebido muita atenção nas últimas décadas. Fluoreto é um constituinte natural presente na água subterrânea em concentrações variando de menos do que 0,1 mg/L para valores tão elevados quanto 10-20 mg/L. Limites máximos admissíveis especificados para potabilidade variam de 1,2 para 2,4 mg/L (Tabela 9.1), dependendo da temperatura da região. As concentrações recomendadas para ótima saúde dentária estão próximas de 1,0 mg/L, mas também variam ligeiramente, dependendo da temperatura da região. Concentrações naturais de F- nas águas subterrâneas dependem da disponibilidade de F- nas rochas ou minerais encontrados pela água que flui ao longo dos caminhos preferenciais e nas restrições de solubilidade impostas pela fluorita (CaF₂) ou fluorapatita, Ca₃(PO₄)₂·CaF₂. Relações de equilíbrio dissolução-precipitação para estes minerais em água são:

$$K_{\text{flourite}} = [Ca^{2+}][F^{-}]^2$$
 log $K_{25^{\circ}C} = -9.8$ Eq. (9.20)

$$K_{\text{flourapatite}} = [Ca^{2+}]^5 [F^-] [PO_4^{3-}]^3 \quad \log K_{25^{\circ}C} = -80 \quad \text{Eq. (9.21)}$$

Por causa da falta de PO_4^{3-} na maioria dos ambientes de águas subterrâneas, CaF_2 é provavelmente a fase mineral que exerce a restrição de solubilidade em situações onde F⁻ está disponível a partir da rocha hospedeira. No entanto, como pode ser determinado pela substituição de valores na Eq. (9.20), concentrações de muitas centenas de miligramas por litro de Ca²+ são necessárias para esta restrição de solubilidade para limitar as concentrações F- para níveis abaixo dos padrões de potabilidade. O fato de

que quase todas as águas subterrâneas são não-saturadas com respeito à fluorita e fluorapatita sugere que o teor de F- de águas subterrâneas é geralmente limitado pela disponibilidade de F- nas rochas e sedimentos através do qual as águas subterrâneas se movem, em vez de pela solubilidade destes minerais. As águas subterrâneas com teores de F- que excedem os padrões de potabilidade são comuns na região das Grandes Planícies da América do Norte e em partes do sudoeste dos Estados Unidos. Isto sugere que F- está mais prontamente disponível a partir das rochas destas regiões do que dentre a maioria de outras áreas da América do Norte.

Embora o fósforo não seja um componente prejudicial na água potável, a sua presença na água subterrânea pode ser de considerável significância ao meio ambiente. As adições de fósforo em corpos de água superficial em quantidades ainda pequenas podem, em algumas circunstâncias, produzir crescimento acelerado de algas e vegetação aquática, causando assim eutrofização do sistema aquático. Devido a isso, o fósforo é considerado como um poluente quando migra para lagoas, lagos, reservatórios e riachos. A ocorrência e a mobilidade do fósforo nas águas subterrâneas são importantes em situações onde há potencial para que as águas subterrâneas possam alimentar de fósforo os ambientes de águas superficiais. Através do uso generalizado de fertilizantes e disposição de esgotos no solo, o potencial de fluxo de fósforo para os sistemas de águas superficiais como resultado do transporte através da zona de águas subterrâneas está aumentando.

O fósforo inorgânico dissolvido em água ocorre principalmente como H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ e PO₄³⁻. Uma vez que H₃PO₄ é um ácido poliprótico [ver discussão na Seção 3.3 e Figura 3.5 (b)], a ocorrência relativa de cada uma dessas formas de dissolução de fósforo é dependente do pH. Na faixa de pH normal das águas subterrâneas, as espécies dominantes são H₂PO₄⁻ e HPO₄²⁻. Como essas espécies são carregadas negativamente, a mobilidade do fósforo dissolvido em águas subterrâneas abaixo dos horizontes ricos em matéria orgânica da zona do solo não é fortemente limitada pela adsorção. O controle dominante sobre o fósforo na zona de águas subterrâneas é a solubilidade de minerais fosfatados ligeiramente solúveis.

O controle da solubilidade é geralmente atribuído a um ou mais dos seguintes minerais: hidroxilapatita, $Ca_5(OH)(PO_4)_3$; strengita, $FePO_4 \cdot 2H_2O$; e varisita, $AIPO_4 \cdot 2H_2O$. Da lei da ação das massas, as expressões de equilíbrio para as reações de precipitaçãodissolução destes minerais em água podem ser expressas como:

$$K_n = [Ca^{2+15}[OH^{-1}]PO_A^{3-13}] \quad loa K_n = -58.5 \quad (9.22)$$

$$K_c = [Fe^{3+}][H_2PO_{\star}^{-}][OH^{-}]^2$$
 loa $K_c = -34.9$ (9.23)

$$K_{\nu} = [A|^{3+}][H_{2}PO_{*}^{-}][OH^{-}]^{2}$$
 loa $K_{\nu} = -30.5$ (9.24)

onde K_n , K_s e K_v são as constantes equilíbrio para hidroxilapatita, strengita e varisita, respectivamente. Os valores de log K são para 25°C e 1 bar. Estas relações de solubilidade indicam que as concentrações de Ca²⁺, Fe³⁺ e Al³⁺ podem controlar a concentração de equilíbrio de fósforo dissolvido em solução. As concentrações de

equilíbrio do fósforo dissolvido total calculado a partir das relações de solubilidade acima são mostradas na Figura 9.21. Uma vez que que as solubilidades da hidroxilapatita, strengita, e varisita dependem das concentrações de Ca^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} , respectivamente, cada linha de solubilidade é válida somente para uma concentração especificada destes íons. Duas linhas de solubilidade para hidroxilapatita (linhas c e d) são mostradas para ilustrar a influência de Ca^{2+} sobre a concentração de fosfato no equilíbrio. A linha de solubilidade da varisita (linha a) baseia-se no pressuposto de que a concentração de Al^{3+} é regida pela solubilidade da gibbsita, $Al(OH)^{3}(s)$. Para a solubilidade da strengita (linha b), assume-se que $Fe(OH)_{3}(s)$ limita a concentração de Fe^{3+} .



Figura 9.21 Solubilidade total de fosfato como função do pH. Fosfato dissolvido em equiíbrio com (a) varisita; (b) strengita; (c) e (d) hidroxilapatita em duas atividades de cálcio.

A partir da Figura 9.21 é evidente que as concentrações de equilíbrio do fosfato dissolvido total são mais elevadas em águas com baixas concentrações de Ca²⁺ e valores de pH próximos ou inferiores a 7. Em água subterrânea anaeróbica, Fe²⁺ em vez de Fe³⁺ é a forma dominante de ferro dissolvido. Nessa situação, a solubilidade da strengita não é um fator limitante na ocorrência de fosfato. As águas subterrâneas com estas características, ou seja, baixas concentrações de Ca²⁺ e condições redox reduzidas, ocorrem em muitas regiões onde subjazem rochas ígneas cristalinas ou depósitos derivados dessas rochas. Em regiões como o Escudo Pré-cambriano de Michigan, Minnesota e partes do Canadá, a migração de fósforo dissolvido a partir de sistemas sépticos através de regimes de águas subterrâneas rasas em lagos de águas claras representa um problema significativo de qualidade da água. Pequenos aumentos no fluxo de fósforo para muitos desses lagos podem causar o crescimento extensivo de algas e vegetação aquática indesejável. A mobilidade do fósforo nas águas subterrâneas pode ser um fator significativo no impacto ambiental do desenvolvimento de casas de campo e áreas recreativas perto de lagos.

Para uma revisão mais ampla dos controles hidroquímicos sobre o fósforo em sistemas aquosos e solos, o leitor deve buscar referência em Stumm e Morgan (1970) e Beek e De Haan (1974).

Substâncias Orgânicas

No Capítulo 3 foi indicado que toda água subterrânea normalmente contém pequenas quantidades de substâncias orgânicas dissolvidas de origem natural. Estas substâncias, conhecidas como ácidos fúlvicos e húmicos, são de pouca preocupação do ponto de vista da qualidade da água. Substâncias orgânicas produzidas pelo homem, no entanto, representam uma grande preocupação. O número total de compostos orgânicos criados pelo homem e identificados até o momento é de aproximadamente 2 milhões, os quais estão crescendo a uma taxa próxima de 250.000 novas formulações anualmente, das quais 300 a 500 atingem a produção comercial (Giger e Roberts, 1977).

Quantidadess crescentes destas substâncias são relativamente resistentes à degradação biológica. Muitas resistem à remoção em estações de tratamento de esgoto. Estima-se que mais de um terço da produção total dos compostos orgânicos sintéticos atuais eventualmente entrem na biosfera (Iliff, 1973). Mais de 1200 substâncias orgânicas individuais criadas pelo homem foram identificadas em sistemas de abastecimento de água (Shackelford e Keith, 1976). Este número está crescendo rapidamente uma vez que intensificam-se as investigações de compostos orgânicos nos sistemas de abastecimento de água.

A pergunta que deveria ser feita aqui é: até que ponto e sob que circunstâncias os compostos orgânicos estão causando a degradação da qualidade da água subterrânea? Infelizmente, esta questão não pode ser respondida este momento. Como existem poucas investigações de compostos orgânicos em água subterrânea, atualmente não é possível tirar nenhuma conclusão geral. Nosso propósito aqui é revisar brevemente alguns dos fatores que possam desempenhar um papel fundamental na migração dos compostos orgânicos para os sistemas de água subterrânea.

Compostos químicos orgânicos alcançam com frequência a superfície dos terrenos devido ao uso de pesticidas, uso da terra para disposição de esgoto, aterros sanitários ou aterros para disposição de compostos orgânicos, tanques de compostos orgânicos enterrados em locais determinados, vazamentos de resíduo líquido em tanques de armazenamento, e derrames acidentais ao longo de estradas ou em outras vias de transporte. Existem centenas de milhares de locais na América do Norte e Europa onde os compostos orgânicos podem ser uma ameaça à qualidade da água subterrânea.

Felizmente, existem vários mecanismos que tendem a prevenir ou retardar a migração da maioria das substâncias orgânicas da superfície do solo até partes mais profundas do meio ambiente subsuperficial. Estes mecanismos incluem a precipitação química, degradação química, volatilização, degradação biológica, absorção biológica, e adsorção.

Muitas substâncias orgânicas possuem solubilidade extremamente baixa em água. Isto geralmente limita a possibilidade de uma migração apreciável de grande quantidade destes compostos na água subterrânea. Entretanto, devido a muitas destas substâncias serem tóxicas mesmo em concentrações muito baixas, a restrição da solubilidade não é frequentemente capaz de impedir totalmente a migração em níveis de significativos de concentrações. Por exemplo, a comparação das solubilidades e as máximas concentrações permissíveis na água potável de alguns pesticidas comuns (Tabela 9.3) indicam que as solubilidades geralmente excedem as concentrações permissíveis destes pesticidas. Uma descrição mais abrangente da composição e solubilidade dos pesticidas é apresentada por Oregon State University (1974).

Composto	Concentração máxima permitida (mg/L)	Solubilidade em água (mg/L)	
Endrina	0,0002	0,2	
Lindano	0,004	7	
Metoxicloro	0,1	0,1	
Toxafeno	0,005	3	
2,4-D	0,1	620	
2,4,5-TP Silvex	0,01		

Tabela 9.3 Comparação dos limites máximos de concentração permitidos em água potável e assolubilidades de seis pesticidas.

NOTA: Solubilidades de Oregon State University, 1974.

Muitas substâncias orgânicas são perdidas da zona do solo devido à volatilização (i.e., conversão para o estado de vapor). Quando as substâncias se transformam da fase sólida ou da fase dissolvida para a fase de vapor, elas são perdidas por difusão para a atmosfera. Este processo pode reduzir bastante as concentrações disponíveis para o transporte na água subsuperficial. No entanto, para que ocorra a volatilização, uma fase gasosa deve estar presente. Portanto, este processo não pode ser efetivo se os compostos migrarem abaixo do nível da água, onde as espécies ocorrem somente na forma dissolvida.

Praticamente todos pesticidas e muitas outras substâncias orgânicas encontradas frequentemente na superfície, e consequentemente no horizonte do solo, passam por uma degradação bioquímica. O horizonte do solo contém uma multitude de bactérias que podem converter e consumir um incontável número de compostos orgânicos. Se não fosse por estes organismos, a biosfera haveria se tornado há muito tempo intoleravelmente poluída por compostos orgânicos. Em termos de contaminação ambiental, a principal preocupação está focada naquelas substâncias orgânicas que não são facilmente degradadas por bactérias, tanto no horizonte do solo como em estações de tratamento de esgotos. Estas substâncias são conhecidas como *compostos refratários (*Nota do Editor: hoje utiliza-se o termo *recalcitrante)*. Sua presença no ambiente superficial está se tornando cada vez mais disseminada.

As substâncias orgânicas que apresentam maior ameaça à qualidade dos recursos da água subterrânea são aquelas relativamente solúveis, não-voláteis e refratárias. O principal mecanismo que impede a maioria destes compostos de migrarem facilmente da superfície para os aquíferos é a adsorção. Minerais e substâncias amorfas inorgânicas e orgânicas existentes no horizonte do solo e em todo material geológico profundo fornecem superfície para adsorção de compostos orgânicos. Infelizmente, as isotermas de adsorção estão disponíveis para apenas uma pequena porcentagem dos compostos químicos existentes que estão entrando na biosfera. Estas isotermas estão relacionadas a um pequeno número de materiais geológicos permeáveis sob uma gama limitada de condições hidroquímicas. Devido a esta escassez de dados de adsorção, não é possível chegar a nenhuma conclusão geral sobre a magnitude potencial do risco para os recursos de água subterrânea representados pelo aumento do uso e dependência aos compostos químicos orgânicos.

Para leitores interessados em obter mais informação sobre a ocorrência, classificação e movimento das substâncias orgânicas na água subterrânea e superficial, introdução à literatura a seguir pode ser útil. Giger e Roberts (1977) descrevem os problemas associados à caracterização de compostos orgânicos refratários em águas contaminadas. Um esquema de classificação para compostos orgânicos em água é apresentado por Leenheer e Huffman (1977). As propriedades químicas, ecológicas e de adsorção de uma grande variedade de inseticidas e herbicidas são descritas por Oregon State University (1974). Malcolm e Leenheer (1973) mostraram a utilidade da mensuração do carbono orgânico dissolvido como indicador da contaminação em investigações na água subterrânea e superficial. Baseados em uma extensa revisão de literatura, Shackelford e Keith (1976) resumiram as ocorrências relatadas de compostos orgânicos na água subterrânea e outras águas utilizadas para o abastecimento de água potável. O comportamento de substâncias derivadas do petróleo, como óleo e gasolina, é descrito por McKee (1956). Isotermas de adsorção para diversos compostos orgânicos em solos selecionados são descritas por Kay e Elrick (1967), Hamaker e Thompson (1972), Davidson et al. (1976), e Hague et al. (1974).

9.4 Medição de Parâmetros

Determinação da Velocidade

Existem três grupos de métodos para determinação da velocidade da água subterrânea. O primeiro grupo inclui todas as técnicas que dependem do uso direto da equação de Darcy. O segundo grupo envolve o uso de traçadores artificiais. O terceiro grupo consiste nos métodos de datação da água subterrânea utilizando isótopos ambientais como o Trítio e o Carbono 14. As técnicas baseadas em Darcy exigem informação sobre a condutividade hidráulica, gradiente hidráulico e porosidade na porção do campo onde o fluxo e a estimativa da velocidade são desejados. A partir destes dados a velocidade linear média \bar{v} pode ser calculada utilizando a Equação (2.82). Os métodos pelos quais os valores de campo de condutividade hidráulica, gradiente hidráulico e porosidade são determinados estão descritos nos Capítulos 2, 6 e 8. Eles não precisam ser abordados aqui, somente salientar que velocidades estimadas utilizando como base os parâmetros da equação de Darcy possuem grandes incertezas inerentes que geralmente não podem ser evitadas. Em certas situações de campo a determinação da condutividade hidráulica frequentemente possui grandes incertezas. Erros na medição da condutividade hidráulica e hidráulica combinados com erros na determinação do gradiente e da porosidade resultam em um considerável erro sendo associado à velocidade calculada. Em algumas situações uma melhor precisão normalmente pode ser atingida pela utilização de traçadores artificiais na água subterrânea, embora isso possa envolver maiores custos.

O método mais direto na determinação da velocidade de água subterrânea consiste na introdução de um traçador em um ponto do fluxo subterrâneo e na observação da sua chegada em outros pontos. Depois dos ajustes necessários devido ao efeito da dispersão, a velocidade da água subterrânea pode ser calculada pelo tempo e distância da viagem do traçador. A literatura é repleta de descrições de experimentos deste tipo. Muitos tipos de traçadores não-radioativos e radioativos foram utilizados, desde traçadores simples como o sal (NaCl ou CaCl₂), que pode ser convenientemente monitorado pela medição da condutividade elétrica, até radioisótopos como os ³H, ¹³¹I, ²⁹Br e ⁵¹Cr-EDTA (um complexo orgânico com o ⁵¹Cr), os quais podem ser precisamente monitorados utilizando detectores de radioatividade. Radioisótopos possuem a desvantagem de necessitarem licenças governamentais para sua utilização e por serem perigosos quando usados por trabalhadores não cautelosos. Corantes fluorescentes (fluoresceína e compostos de rodamina) foram utilizados por muitos investigadores. Em testes de campo, a detecção visual de um corante pode, às vezes, fornecer resultados adequados. Os corantes podem ser quantificados em concentrações muito baixas quando necessário. Um trabalho recente sugere que Freon (Cl₃CF) pode ser um dos melhores traçadores artificiais para utilização em testes de velocidade da água subterrânea (Thompson et al., 1974). Ele não reage com materiais geológicos e pode ser utilizado em concentrações tão baixas que não oferece perigo para as águas públicas. Para revisão de técnicas de traçadores em investigações da água subterrânea, o leitor deve usar as referências Knutson (1966), Brown et al. (1972) e Gaspar e Oncescu (1972).

O método direto utilizando traçador para determinar a velocidade da água subterrânea descrito anteriormente possui quatro desvantagens principais: (1) uma vez que as velocidades das águas subterrâneas são raramente elevadas sob condições naturais, normalmente são necessários indesejáveis longos períodos de tempo para os traçadores se moverem a distâncias significativas através do sistema de fluxo; (2) como materiais geológicos tipicamente são bastante heterogêneos, são geralmente necessários numerosos pontos de observação (piezômetros, poços, ou outros dispositivos de amostragem) para monitorar adequadamente a passagem do traçador através da porção do fluxo subterrâneo sob investigação; (3) por causa de (1), somente uma amostra pequena e possivelmente não representativa do fluxo de campo é testada;

e (4) devido a (2), o campo de fluxo pode ser distorcido significativamente pelos dispositivos de medição. Como resultado destes fatores, experimentos com traçadores deste tipo comumente requerem esforço considerável por extensos períodos de tempo e são raramente realizados.

Uma técnica de traçador que evita essas desvantagens foi desenvolvida na USSR no final da década de 1940. Esta técnica, que ficou conhecida como diluição de poço ou método de diluição pontual é agora amplamente utilizada na Europa. Os testes de diluição em poço podem ser realizados em períodos de tempo relativamente curtos em um único poço ou piezômetro. O teste fornece uma estimativa da velocidade linear média horizontal das águas subterrâneas na formação perto da seção filtrante. Uma representação esquemática de um teste de diluição de poço é mostrada na Figura 9.22(a). O teste é realizado em um segmento de uma seção filtrante que é isolada por obturadores das porções sobrejacentes e subjacentes do poço. Neste segmento de poço isolado, um marcador é introduzido rapidamente e, então, submetido a uma mistura contínua, pois o fluxo lateral de água subterrânea remove gradualmente o marcador do interior daquela seção do poço. O efeito combinado de fluxo de água subterrânea através do poço e de mistura dentro do segmento de poço isolado produz uma relação de diluição em relação ao tempo, conforme ilustrado na Figura 9.22(b). A partir desta relação, a velocidade média horizontal da água subterrânea na formação para além da areia ou cascalho, mas perto da seção filtrante, é calculada. A teoria em que os métodos computacionais são baseados é descrita abaixo.



Tempo após a injeção do traçador

Figura 9.22 Teste de diluição de furo de sondagem (a) diagrama esquemático do aparato; (b) diluição do traçador com o tempo.

Embora os ajustes na técnica de campo e nos métodos analíticos possam ser feitos levando em consideração os efeitos de fluxo com um componente vertical significativo, o método de diluição do poço é mais adequado para a determinação da velocidade em regimes de fluxo lateral em estado estacionário. Seguiremos com esta base e com a premissa adicional de que a mistura completa do marcador no segmento da seção filtrante é mantida sem interferência significativa das condições de fluxo na formação.



Figura 9.23 Distorção do padrão de fluxo causado pela presença do filtro do poço e pré-filtro.

O efeito do poço e do pré-filtro de areia num regime de fluxo lateral é mostrado na Figura 9.23. A velocidade linear média das águas subterrâneas na formação para além da zona de interferência é denominada \bar{v} . A velocidade média através do centro do poço é indicada por \bar{v}^* . Será assumido que o traçador é não-reativo e que é introduzido instantaneamente à concentração C_0 dentro do segmento isolado da seção filtrante. A área de seção transversal vertical através do centro do segmento isolado é denominada A. O volume desse segmento de poço é W. No tempo t > 0, a concentração C no poço diminui a uma taxa

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{A \cdot \bar{v}^* \cdot C}{W} \tag{9.25}$$

que, após rearranjo, produz

$$\frac{dC}{C} = -\frac{A \cdot \bar{v}^* \cdot dt}{W}$$
(9.26)

Integração e uso da condição inicial, $C = C_0$ em t = 0, leva a

$$\bar{v}^* = -\frac{W}{A \cdot t} ln(\frac{C}{C_0}) \tag{9.27}$$

Assim, a partir dos dados de concentração em função do tempo obtidos durante os testes de diluição do poço, os valores de \bar{v}^* podem ser calculados. O objetivo do teste, no entanto, é obter estimativas de \bar{v} . Isto é conseguido usando a relação:

$$\bar{v}^* = \frac{\bar{v}^*}{n\,\bar{\alpha}} \tag{9.28}$$

onde *n* é a porosidade e $\overline{\propto}$ é um fator de ajuste que depende da geometria da seção filtrante do poço, do raio e da condutividade hidráulica do pré-filtro de areia ou cascalho ao redor seção filtrante. A faixa usual de $\overline{\propto}$ para testes em aqüíferos de areia ou cascalho é de 0,5 a 4 (Drost et al., 1968).

Os testes de diluição de poço realizados em vários intervalos dentro da seção filtrante do poço podem ser usados para identificar zonas de maior velocidade do aquífero. Essas zonas são frequentemente de interesse primordial porque os contaminantes podem se deslocar através delas com velocidades muito superiores às de outras partes do sistema. A identificação das zonas de alta velocidade, que podem ocorrer em apenas um delgado segmento de um sistema aquífero, pode proporcionar um design eficiente das redes de monitoramento para a qualidade das águas subterrâneas.

O método do teste de diluição de poço é descrito em detalhes por Halevy et al. (1967) e Drost et al. (1968). Na maioria dos testes de diluição de poço descritos na literatura foi utilizado traçadores radioativos. A recente disponibilidade comercial de eletrodos, utilizados nos medidores de pH portáteis para a medição rápida de íons Cl⁻ ou F⁻, tornou viável a realização de testes de diluição de poço com esses traçadores prontamente disponíveis de forma uma mais conveniente do que a utilizada anteriormente (traçadores radioativos). Um exemplo é descrito por Grisak et al. (1977). Uma abordagem ainda mais simples envolve o uso de sal como o traçador com a medição da condutividade elétrica no interior do poço à medida que o sal é diluído na seção filtrante do poço. Os testes de diluição de poço, como muitos outros tipos de testes de campo utilizados em estudos de águas subterrâneas, podem ser realizados usando equipamentos simples e baratos ou instrumentação mais elaborada. A escolha do método depende de fatores como a hidrogeologia avaliada, a disponibilidade de instrumentação e a precisão experimental e reprodutibilidade que se deseja.

Dispersividade

Do ponto de vista da medição, o mais elusivo dos parâmetros de transporte de soluto é a dispersividade. A dispersividade longitudinal pode ser medida no laboratório passando um traçador não-reativo através de amostras cilíndricas coletadas em perfurações ou escavações. Esses experimentos produzem curvas de chegada como ilustrado na Figura 9.1(c). A dispersividade da amostra pode ser calculada ajustando as soluções da equação

advecção-dispersão à curva de chegada determinada experimentalmente. Se a curva de chegada for obtida a partir de um teste de coluna com entrada do traçador na função degrau, a Eq. (9.5) pode ser usada nas análises da curva. A velocidade é obtida dividindo a descarga específica de água através da coluna pela porosidade. A dispersividade é então obtida como a incógnita restante da equação. Os valores de dispersividade obtidos a partir de testes de colunas em amostras perturbadas ou não perturbadas de materiais geológicos não consolidados invariavelmente produzem valores na faixa de 0,01-2 cm. Com base em 2.500 testes de dispersão em coluna deste tipo, Klotz e Moser (1974) observaram que os valores de dispersividade longitudinal dependem da granulometria e da distribuição granulométrica e são independentes da forma do grão, rugosidade e angularidade.

Os valores de dispersividade longitudinal determinados por testes de coluna são geralmente vistos como fornecendo pouca indicação da dispersividade *in situ* dos materiais geológicos. A dispersão tem a distinção de ser um parâmetro para o qual os valores determinados em amostras da escala de uma amostra de sondagem são comumente considerados como tendo pouca relevância na análise de problemas na escala de campo.

É geralmente aceito que as dispersividades longitudinais e transversais em condições de campo são maiores do que as indicadas por testes em amostras de sondagens. Em outras palavras, o espalhamento de traçadores ou de contaminantes no campo como resultado da dispersão é maior que o indicado por medidas de laboratório. Essa diferença é normalmente atribuída aos efeitos de heterogeneidades no campo macroscópico de fluxo. Uma vez que a maioria das heterogeneidades na geologia ocorrem em uma escala maior do que pode ser incluída em amostras de sondagens, os valores de dispersividade de testes em pequenas amostras podem ser vistos como representando uma propriedade do meio, mas em uma escala de tamanho insuficiente para uso geral na previsão de dispersão no campo.

Estudos de migração de contaminantes em condições de campo exigem medições de dispersividade no campo. Embora esta premissa seja geralmente aceita, há pouca concordância sobre os tipos de testes de dispersividade de campo ou métodos para análise que sejam bem apropriados. Esta situação pode ser resultado do fato de que foram conduzidos relativamente poucos testes detalhados de dispersividade de campo e não de dificuldades excessivas dessa tarefa. Somente nos últimos anos a dispersividade na escala de campo recebeu muita atenção. Em comparação com os muitos milhares de testes de condutividade e transmissividade hidráulicas de campo que foram realizados nos tipos comuns de geologia, apenas algumas dezenas de testes de dispersividade em campo estão relatados na literatura.

Existem quatro tipos principais de testes de dispersividade de campo. Estes são (1) testes de injeção e retirada em um único poço, (2) testes de traçadores em gradiente natural, (3) testes de injeção e retirada com recirculação em dois poços e (4) testes de pulso em dois poços. Em cada um desses testes, um traçador não-reativo é introduzido no aquífero. No teste de um único poço, o traçador é injetado por um período de tempo

definido, seguido de bombeamento do poço e monitoramento dos níveis de concentração. A dispersividade da formação próxima à seção filtrante do poço é calculada a partir dos dados da resposta da concentração (Percious, 1969; Fried et al., 1974). No teste de gradiente natural, o traçador é introduzido no sistema sem muita perturbação do regime de fluxo. Sua migração é então monitorada em um ou mais pontos de amostragem (Fried, 1976). No teste de recirculação em dois poços, o traçador é injetado no regime de fluxo em um poço. Então é bombeado de um segundo poço e depois recirculado através do sistema de extração-injeção. A resposta de concentração versus tempo no poço de extração serve como base para o cálculo da dispersividade usando modelos analíticos ou numéricos (Grove e Beetem, 1971; Pickens et al., no prelo). No teste de pulso em dois poços, um traçador é introduzido em um poço situado dentro do cone de rebaixamento causado pelo bombeamento de um segundo poço. Os dados de concentração do poço de bombeamento são utilizados para o cálculo de um valor de dispersividade para o segmento da formação entre os dois poços (Zuber, 1974).

Fried (1975) apresenta um esboço dos métodos de teste e a base matemática para análise de dados dos três primeiros tipos de testes indicados acima. Em cada caso, os valores de dispersividade são obtidos ajustando um modelo analítico ou numérico aos dados experimentais. Zuber (1974) enfatiza que o valor de dispersividade obtido a partir de um determinado experimento de campo é dependente, às vezes em alto grau, do modelo matemático utilizado na análise e da escala do experimento. Aquíferos são geralmente estratificados e os traçadores viajam a diferentes taxas através das diferentes camadas. Muito embora as diferenças na condutividade hidráulica entre as camadas possam ser quase imperceptíveis, o projeto dos poços utilizados para a amostragem pode exercer uma influência dominante sobre os valores de dispersividade calculados a partir dos dados de concentração obtidos. Os testes em que os poços de monitoramento com grandes seções filtrantes são utilizados podem produzir grandes dispersividades aparentes devido à mistura na seção filtrante do poço. Pickens et al. (no prelo) descrevem um dispositivo de amostragem de ponto multinível que é adequado para uso em testes de dispersão em aquíferos arenosos. Castillo et al. (1972) mostram que a natureza dispersiva das rochas fraturadas pode apresentar grandes complexidades em comparação com a esperada para materiais granulares.

Particionamento Químico

Os contaminantes transportados pelas águas subterrâneas estão distribuídos entre a fase dissolvida e outras fases. As reações entre as espécies dissolvidas e os componentes da geologia do meio podem fazer com que uma porção das espécies dissolvidas seja transferida para os sólidos como resultado de adsorção ou troca iônica. As reações, principalmente entre o contaminante, outros constituintes dissolvidos e os componentes da geologia, podem fazer com que uma porção da concentração do contaminante seja incorporada numa forma sólida como resultado da precipitação química. Acima da franja capilar, onde normalmente existe uma fase gasosa contínua

preenchendo os vazios do meio, as reações podem fazer com que parte da massa contaminante seja transferida da fase dissolvida para a fase gasosa, tal como ocorre durante a desnitrificação na zona não saturada. Em cada um destes processos o contaminante é particionado entre a fase dissolvida e outras fases. O destino final do contaminante na zona subterrânea pode depender do grau de irreversibilidade das reações. A previsão da taxa e das concentrações nas quais um contaminante será transportado nas águas subterrâneas requer o conhecimento das taxas e da extensão em que este particionamento ocorrerá.

Nesta breve discussão deste amplo tópico, vamos nos concentrar na partição dos contaminantes entre as fases líquida e sólida. Existem quatro abordagens principais para a determinação deste tipo de particionamento. Elas incluem (1) utilização de modelos computacionais baseados primeiramente em constantes termodinamicamente derivadas ou coeficientes para sistemas em equilíbrio, (2) experimentos laboratoriais em que o contaminante em solução reage sob condições controladas com amostras dos materiais geológicos de interesse, (3) experimentos de campo na qual o grau de particionamento é determinado durante a passagem de soluções contaminadas através de um pequeno trecho do sistema de água subterrânea e (4) estudos de locais reais onde a contaminação já havia ocorrido.

Uma visão da abordagem computacional baseada no equilíbrio termodinâmico pode ser adquirida nos Capítulos 3 e 7. Se é esperada que a concentração do contaminante em solução seja controlada por reações de dissolução-precipitação e se os necessários dados termodinâmicos dos componentes aquosos e sólidos do sistema estiverem disponíveis, a concentração de equilíbrio do contaminante em solução sob condições específicas pode ser calculada. Embora as técnicas computacionais necessárias estejam bem desenvolvidas, este método tem aplicação limitada para muitos tipos de contaminantes devido às incertezas quanto à composição química e às energias livres que controlam as fases sólidas ou devido às lentas taxas das reações dominantes. Em muitos casos, as espécies contaminantes de interesse são transportadas em soluções que são muito complexas quimicamente. A presença de compostos orgânicos pode fazer com que a mobilidade de contaminantes seja aumentada consideravelmente para além da prevista com base apenas em considerações inorgânicas.

No laboratório, o grau de particionamento dos contaminantes é determinado em *experimentos de colunas* e naqueles conhecidos por *testes de bancada*. Nas experiências em coluna (Figura 9.1), soluções preparadas ou águas naturais com adição de contaminante são circuladas pelo cilindro contendo em seu interior os materiais geológicos de interesse. Se a taxa de fluxo e a química da água de entrada forem ajustadas para se aproximar das condições de campo e se a perturbação da amostra antes da colocação na coluna não tiver feito com que o material adquira propriedades que se desviem significativamente das condições de campo, o grau de particionamento e o retardamento obtido neste tipo de experimento fornecem uma indicação do que ocorrerá no campo. Contudo, as experiências com colunas raramente são conduzidas com o atendimento a todos estes requisitos. Existe uma incerteza considerável,

portanto, na aplicação dos resultados às situações de campo. Experiências em coluna são descritas por Rovers e Farquhar (1974) e Griffin et al. (1976) usando chorume de aterro sanitário, por Routson e Serne (1972) usando concentrações traço de radionuclídeos, por Kay e Elrick (1967) e Huggenberger et al. (1972) usando lindano (um pesticida), por Doner e McLaren (1976) usando ureia, e por muitos outros pesquisadores usando vários constituintes químicos.

Nos testes de bancada, a solução contaminada e o material geológico num estado desagregado são colocados em contato num recipiente de reação. Após um período de tempo que normalmente varia de horas a dias, o grau de particionamento do contaminante entre a solução e os materiais geológicos é determinado. Para que os dados de particionamento desses experimentos sejam aplicados com confiança na análise de situações de campo, são necessárias comparações com os resultados de testes de coluna ou de campo. Os testes de bancada têm a vantagem de serem relativamente rápidos e baratos de realizar. Para alguns contaminantes, o teste de bancada é um método padrão para estabelecer isotermas de adsorção ou coeficientes de seletividade nas reações de troca iónica. A perturbação da amostra e a falta de representatividade das condições de fluxo de campo podem desvirtuar a validade dos resultados da análise para situações de campo. As amostras utilizadas em ensaios de bancada são normalmente expostas a condições oxidantes (isto é, ao oxigênio do ar) durante a preparação da amostra e durante os testes. Uma vez que as capacidades de adsorção de materiais oxidados podem ser muito diferentes dos materiais reduzidos, os resultados do teste podem ser inválidos para a análise do comportamento de contaminantes em sistemas de campo.

O método mais direto, mas raramente o mais conveniente, para determinar o particionamento e o retardamento do contaminante é realizar ensaios de campo. A injeção de uma solução de composição conhecida num pequeno trecho do aquífero, seguida do monitoramento do seu comportamento pode proporcionar, em circunstâncias favoráveis, uma base para a previsão do comportamento de contaminantes noutras partes do aquífero. Testes de campo deste tipo podem ser demorados e caros. Para obter informações adequadas, podem ser necessários numerosos testes. Em algumas situações, a necessidade de obter informações confiáveis sobre o comportamento dos contaminantes é grande o suficiente para justificar esse esforço.

Outra abordagem para a obtenção de informações sobre o particionamento e o retardamento dos contaminantes durante o transporte em águas subterrâneas consiste na realização de investigações em locais onde a contaminação das águas subterrâneas já ocorreu. Para que os resultados destas investigações tenham mais do que a significância específica local, não só devem ser determinadas as distribuições dos contaminantes na água e nos meios porosos, como também os fatores que influenciam essas distribuições. Nos últimos anos, um número considerável de estudos detalhados de locais com contaminação em subsuperfície foi relatado na literatura. Alguns dos exemplos mais

notáveis são os de McKee et al. (1972), Childs et al. (1974), Suarez (1974), Ku et al. (1978), Goodall e Quigley (1977) e Gillham e Cherry (1978).

9.5 Fontes de Contaminação

Descarte de Resíduos Sólidos

Na América do Norte, cerca de 3 kg de resíduos per capita é produzido diariamente. Mais de 20.000 aterros em todo o continente acomodam mais de 90% dos resíduos sólidos produzidos pelas atividades municipais e industriais. De acordo com Yen e Scanlon (1975), uma cidade de 1 milhão de pessoas gera lixo com um volume anual equivalente a uma área de 80 hectares com 5 metros de profundidade. Embora a recuperação de materiais e a incineração possam eventualmente diminuir a quantidade de resíduos que são dispostos em aterro, os aterros continuarão a ser o principal método de disposição final destes resíduos durante pelo menos algumas das próximas décadas.

O projeto, construção e aspectos operacionais de locais de disposição de resíduos são descritos por Mantell (1975). Para fins desta discussão esta informação não é necessária, serve apenas para reconhecer que grande parte dos resíduos sólidos que agora é descartada no solo é colocado em sistemas de descarte projetados por engenharia conhecidos como *aterros sanitários*. Em aterros sanitários, os resíduos sólidos são reduzidos em volume por compactação e, em seguida, são cobertos com terra. Idealmente, a cobertura com terra é colocada sobre o lixo na conclusão da operação de cada dia, mas na prática é comum que a colocação de terra seja menos frequente. O aterro, constituído por sucessivas camadas de resíduos compactados e terra, pode ser construído na superfície do solo ou em escavações. Na América do Norte, um grande número de locais mais antigos que recebem resíduos municipais são valas abertas ou aterros sanitários mal operados. Os locais mais novos são geralmente melhor situados e melhor operados. Estima-se que 90% dos resíduos industriais que são considerados perigosos são depositados em aterros, principalmente porque é a opção de gerenciamento de resíduos mais barata.

Nosso propósito aqui é considerar alguns dos efeitos que a disposição de resíduos pode ter para com as águas subterrâneas. Com exceção das áreas áridas, os resíduos enterrados em aterros sanitários e lixões estão sujeitos a lixiviação por percolação de água derivada da chuva ou proveniente de derretimento da neve. O líquido que é derivado deste processo é conhecido como *chorume*. A Tabela 9.4 indica que o chorume contém grande número de contaminantes inorgânicos e que o total de sólidos dissolvidos pode ser muito alto. O chorume também contém muitos contaminantes orgânicos. Por exemplo, Robertson et al. (1974) identificaram mais de 40 compostos orgânicos em águas subterrâneas contaminadas com chorume em um aquífero arenoso localizado em Oklahoma (EUA). Tais autores concluíram que muitos destes compostos foram produzidos por lixiviação de plásticos e outros itens

manufaturados descartados presentes no montante de resíduos. Os lixiviados provenientes de aterros não somente contêm contaminantes derivados de resíduos sólidos, como também muitos desses lixiviados contêm componentes tóxicos de resíduos industriais líquidos colocados no aterro.

Há uma preocupação crescente nos últimos anos no que diz respeito ao efeito dos aterros sobre a qualidade dos recursos hídricos subterrâneos. Garland e Mosher (1975) citam vários exemplos em que a poluição das águas subterrâneas foi causada por aterros sanitários. Um caso em que a migração de chorume causou séria poluição de um grande aquífero usado como fonte de abastecimento de água da cidade é descrito por Apgar e Satherthwaite (1975). Espera-se que o custo de retificar esta situação irá eventualmente totalizar muitos milhões de dólares.

Parâmetro	Intervalo representativo (mg/L)			
\mathbf{K}^+	200-1.000			
Na^+	200-1.200			
Ca^{2+}	100-3.000			
Mg^+	100-1.500			
Cl	300-3.000			
SO_4^{2-}	10-1.000			
Alcalinidade	500-10.000			
Fe (total)	1-1.000			
Mn	0,01-100			
Cu	<10			
Ni	0,01-1			
Zn	0,1-100			
Pb	<5			
Hg	<0,2			
NO ₃ ⁻	0,1-10			
$\mathrm{NH_4}^+$	10-1.000			
$P \text{ como } PO_4$	1-100			
Nitrogênio orgânico	10-1.000			
Carbono orgânico total dissolvido	200-30.000			
DQO (demanda química de oxigênio)	1.000-90.000			
Sólidos totais dissolvidos	5.000-40.000			
pH	4-8			

Tabela	9.4	Intervalos	representativos	para	vários	constituintes		
inorgânicos em lixiviado de aterros sanitários.								

FONTES: Griffin et al., 1976; Leckie et al., 1975

Numerosas investigações na América do Norte e na Europa mostraram que, nas regiões não-áridas, a infiltração de água pelos resíduos faz com que o nível d'água se eleve dentro ou abaixo do aterro sanitário. O processo de elevação é semelhante ao descrito na Seção 8.11. A elevação do nível d'água faz o chorume fluir para baixo e para fora do aterro, como ilustrado na Figura 9.24. O fluxo descendente de lixiviados pode ameaçar os recursos hídricos subterrâneos. O escoamento para fora gera normalmente nascentes de chorume na periferia do aterro ou ainda infiltração em córregos ou outros corpos d'água superficiais. Se os caminhos de migração de chorume não levam a
aquíferos que contenham água potável, o movimento descendente de lixiviado não representará uma ameaça para os recursos hídricos subterrâneos.



Figura 9.24 Elevação de água subterrânea abaixo de um aterro, causando afloramento de lixiviado e migração de contaminantes mais profundamente para as águas subterrâneas.

Em situações onde os aterros estão localizados sobre materiais relativamente permeáveis como areia, cascalho ou rochas fraturadas, a migração de chorume pode causar contaminação em áreas muitas vezes maiores do que as áreas ocupadas pelos aterros. Um exemplo de tal caso é mostrado na Figura 9.25. Neste aterro, sobre areia glacio-deltaica moderadamente permeável, uma grande pluma de água contaminada por chorume, representada na Figura 9.25 pela distribuição do Cl⁻, penetrou profundamente no aquífero e se moveu lateralmente várias centenas de metros ao longo dos caminhos do fluxo de água subterrânea. Esta contaminação desenvolveu-se durante um período de 35 anos. A infiltração de água através do aterro continuará produzindo lixiviados por muitas décadas. O transporte pelo fluxo da água subterrânea na areia fará com que a zona de contaminação se expanda acentuadamente. Neste caso particular, no entanto, o aquífero não é utilizado para abastecimento de água. A pluma contaminante dispersa não é, portanto, considerada um problema significativo. Em um aterro sobre areia e cascalho em Long Island, N.Y., Kimmel e Braids (1974) delimitaram uma pluma de chorume com mais de 3.000 m de comprimento e mais de 50 m de profundidade. Estes dois exemplos e outros descritos na literatura indicam que se o chorume tiver acesso a regimes ativos de fluxo de águas subterrâneas, a poluição pode dispersar-se por zonas muito extensas em subsuperfície. Os processos físicos e químicos são por vezes incapazes de causar uma atenuação apreciável de muitas das substâncias tóxicas contidas na pluma de chorume.

Se os aterros sanitários estiverem situados em locais hidrogeologicamente adequados, tanto a poluição de águas subterrâneas como superficiais pode ser evitada. Contudo, geralmente não é possível escolher locais com características hidrogeológicas ideais. Em muitas regiões, este tipo de área não está disponível dentro de distâncias aceitáveis para o transporte, ou pode não estar situado em uma área publicamente aceitável para aterrar. Por estas e outras razões, a maioria dos aterros estão localizados em terrenos que apresentam pelo menos algumas características hidrogeológicas desfavoráveis.



Figura 9.25 Pluma de lixiviado migrando de um aterro sanitário em um aquífero arenoso; a zona contaminada é representada por contornos de concentração de Cl⁻ em água subterrânea.

Embora esteja bem estabelecido que os aterros em regiões não-áridas produzem o chorume durante, pelo menos, as primeiras décadas de sua existência, pouco se sabe sobre as capacidades de produção de lixiviados durante períodos muito mais longos. Em alguns casos, a produção de chorume pode continuar por muitas décadas ou mesmo por centenas de anos. Foi observado, por exemplo, que alguns aterros da época do Império Romano ainda estão produzindo chorume. Muitos pesquisadores concluíram que, na atualidade, houveram pouquíssimas ocorrências de contaminação por chorume em aquíferos que são usados para abastecimento de água. Resta saber se será ou não possível tirar conclusões semelhantes dentro de muitos anos.

Farvolden e Hughes (1976) concluíram que os resíduos sólidos podem ser aterrados em quase todos os locais sem criar um risco indevido de poluição para as águas subterrâneas, desde que o local seja adequadamente projetado e operado. Um programa de ensaios é essencial para se definir hidrogeologicamente o local. Esses autores indicam que, se a migração incontrolada de chorume for inaceitável, ele deve ser coletado e tratado como um efluente líquido. Uma maneira viável de assegurar que nenhum lixiviado saia do local é estabelecer um gradiente hidráulico em direção ao local, talvez por bombeamento. Os revestimentos em aterros sanitários estão atualmente sendo avaliados como um método de controle, mas ainda não foram estabelecidos na prática. Alguns exemplos de controles sobre a migração de chorume usando drenos ou poços são mostrados na Figura 9.26. Esses tipos de medidas de controle exigem que o chorume coletado seja tratado ou gerenciado de maneira apropriada. Além da produção de lixiviado, a infiltração de água no resíduo faz com que gases sejam gerados à medida que a decomposição bioquímica da matéria orgânica ocorre. Gases como CO₂, CH₄, H₂S, H₂ e N₂ são comumente observados. CO₂ e CH₄ são quase invariavelmente os mais abundantes destes gases. CH₄ (metano) tem baixa solubilidade em água, é inodoro e geralmente tem pouca influência sobre a qualidade da água subterrânea. No impacto ambiental dos aterros, no entanto, ele pode ser de grande importância devido à sua ocorrência em forma gasosa na zona acima do nível d'água. Não é raro que o CH₄ atinja níveis de explosividade no ar do solo. Em algumas situações, o CH₄ a níveis de combustão pode se mover por difusão gasosa do aterro através da zona não saturada até um terreno adjacente. A migração de CH₄ em níveis de explosividade através de solos a partir de aterros para residências ocorreu em áreas urbanas. Nos



Além dos perigos causados pelo potencial de explosão de metano, a migração gasosa a partir de aterros pode resultar em danos extensivos à vegetação e problemas de odor. Estudos de casos de migração de gás dos aterros foram descritas por Flower (1976). Mohsen (1975) apresentou uma análise teórica da migração de gás subterrâneo proveniente de fontes de aterro. As interações dos vários fatores que influenciam a produção de gás em aterros foram descritas por Farquhar e Rovers (1973).

Disposição de Esgoto em Superfície

Esgoto é colocado sobre ou sob a superfície do solo de diversas maneiras. O uso generalizado de fossas sépticas e drenos em áreas rurais, recreativas e suburbanas contribui com a infiltração de efluentes de esgotos diretamente para o solo. As fossas sépticas e fossas negras constitutem o maior de todos os contribuintes de efluentes para o solo e são as fontes de contaminação de águas subterrâneas mais frequentemente relatadas nos Estados Unidos (U.S. Environmental Protection Agency, 1977). Vinte e nove por cento da população dos EUA destina seus resíduos domésticos através de sistemas de disposição residencial. Uma percentagem crescente dos esgotos municipais nos países industrializados está sendo processada em estações de tratamento de esgotos primárias e secundárias. Embora isso diminua a poluição das águas superficiais, produz grandes volumes de materiais residuais sólidos conhecidos como lodo de esgoto. Em muitas áreas, este lodo, que contém um grande número de contaminantes potenciais, é espalhado em terras agrícolas ou florestais. Em algumas regiões, o esgoto líquido que não foi tratado ou submetido a tratamento parcial é pulverizado na superfície do terreno. Aplicação de esgoto líquido e lodo de esgoto na superfície fornece nutrientes como nitrogênio, fósforo e metais pesados para o solo. Isso pode estimular o crescimento de gramíneas, árvores e culturas agrícolas. Solo que é infértil pode se tornar fértil através desta prática. Um dos potenciais impactos negativos desse tipo de disposição de esgoto é a degradação da qualidade da água subterrânea.

Os esgotos tratados primário e secundário estão sendo espalhados em terras florestais e terras cultivadas em um número crescente de áreas na Europa e América do Norte. Por exemplo, em Muskegon County, Michigan, mais de 130 milhões de litros por dia de efluente de esgoto são pulverizados na superfície (Bauer, 1974). Por muitas décadas cidades como Berlim, Paris, Milão, Melbourne, Fresno, e muitas outras têm usado o esgoto para a irrigação das culturas. Não só os nutrientes no efluente de esgoto são valiosos, mas a água em si é um recurso valioso em muitas regiões. Em algumas situações, o efluente de esgoto intensamente tratado pode ser usado como fonte de recarga artificial para aquíferos que servem para abastecimento de água municipal. A injeção de esgotos tratados em aquíferos costeiros pode servir como um meio de controlar a intrusão de água salina.

Figura 9.26 Controle de lixiviado num aterro sanitário por (a) dreno ou trincheira e (b) poço em bombeamento (conforme Hughes et al., 1971).

Considerando as muitas formas pelas quais os constituintes líquidos e sólidos provenientes dos esgotos atingem as áreas superficiais e subsuperficiais, é razoável esperar que, a longo prazo, a qualidade dos recursos hídricos subterrâneos em muitas áreas vai refletir até que ponto os fatores hidrogeológicos são considerados no planejamento geral e operação de sistemas de gerenciamento de esgoto. Em um livro didático deste tipo, não é viável examinar especificamente os fatores hidrogeológicos e geoquímicos que são importantes em cada uma das opções de aplicação no solo ou disposição de esgoto que estão em uso. Antes de prosseguir para outros tópicos, no entanto, iremos fornecer um breve guia para alguns dos estudos mais importantes que foram realizados. Para um guia detalhado da literatura nesta área, indicamos ao leitor a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (1974a).

Durante os anos de 1950 e início de 1960, observou-se que uma das consequências mais graves da disposição de esgoto por meio de sistemas sépticos era a contaminação das águas subterrâneas pelo alquilbenzeno sulfonato (ABS), que era o principal componente dos detergentes domésticos. O ABS é relativamente não biodegradável e na água encontra-se na forma aniônica. Na década de 1960, foram relatados numerosos casos de contaminação superficial de aquíferos de areia e cascalho. O problema foi mais acentuado nas áreas onde os sistemas sépticos drenavam para os aquíferos não confinados nos quais havia numerosos poços rasos de abastecimento de água. Histórias de casos deste tipo de problema em Long Island e no Sul da Califórnia são descritas por Perlmutter et al. (1964) e Klein (1964).

Em meados da década de 1960, a indústria de detergentes substituiu o ABS por alquil benzeno sulfonato linear (LAS), um composto facilmente biodegradável em ambientes aeróbios. Os casos de contaminação de poços por LAS e ABS têm sido uma ocorrência rara desde que o LAS teve seu uso generalizado, uma situação um pouco surpreendente considerando que muitos sistemas sépticos drenam para ambientes de água subterrânea anaeróbicos, onde os efeitos da biodegradação são provavelmente mínimos. O LAS pode sofrer um retardamento considerável como resultado da adsorção.

Os efluentes dos sistemas sépticos incluem muitos outros tipos de contaminantes. Um dos contaminantes mais frequentemente relatados nas águas subterrâneas é o nitrato. Conforme indicado na Seção 9.3, o nitrato geralmente não sofre redução bioquímica completa para N_2 mesmo se o sistema de água subterrânea for anaeróbio. O nitrato que emana dos sistemas sépticos para a água subterrânea é transportado ao longo dos caminhos de fluxo da água subterrânea. Um caso detalhado da migração de nitrato e outros contaminantes na água subterrânea como resultado da descarga de sistemas sépticos foi apresentado por Childs et al. (1974).

Em algumas áreas, a principal preocupação com relação à migração de contaminantes de sistemas sépticos é a qualidade da água superficial ao invés da qualidade da água subterrânea. Este é particularmente o caso em áreas de lagoas de recreação onde chalés e instalações turísticas usam sistemas sépticos localizados perto de lagos. O transporte de nitrogênio e fósforo através da zona de águas subterrâneas para lagos pode causar a eutrofização do lago manifestada pelo crescimento acelerado

de algas e diminuição da transparência da água. Alguns exemplos de investigações hidrogeológicas em ambientes de lagoas de recreação são descritos por Dudley e Stephenson (1973) e Lee (1976).

Outra preocupação associada com a disposição de esgotos tratados ou não tratados sobre ou abaixo da superfície terrestre gira em torno da questão de quão longe e quão rápido bactérias patogênicas e vírus podem se mover em sistemas de fluxo subterrâneo. Este problema também é crucial no desenvolvimento de abastecimento de água municipal por extração de água de poços localizados adjacentes a rios poluídos. A literatura está repleta de investigações de movimentação de bactérias através de solos ou materiais geológicos granulares. À medida que as bactérias são transportadas pela água que flui através de meios porosos, elas são removidas por filtração, mortalidade e adsorção. A migração da frente de bactérias é bastante retardada em relação à velocidade do fluxo da água subterrânea. Embora as bactérias possam viver em um estado adsorvido ou em aglomerados que obstruem partes do meio poroso, seu tempo de vida é geralmente curto em relação à velocidade do fluxo da água subterrânea. Em areia de grãos médios ou materiais mais finos, os organismos patogênicos e coliformes geralmente não penetram mais do que vários metros (Krone et al., 1958). Estudos de campo mostraram, no entanto, que em aquíferos heterogêneos de areia ou cascalho, as bactérias derivadas de esgotos podem ser transportadas dezenas ou centenas de metros ao longo dos caminhos de fluxo das águas subterrâneas (Krone et al., 1957; Wesner e Baier, 1970).

Os vírus são partículas orgânicas muito pequenas (0,07 - 0,7 µm de diâmetro) que possuem carga superficial. Há provas consideráveis de investigações laboratoriais que indicam que os vírus são relativamente imóveis em materiais geológicos granulares (Drewry e Eliassen, 1968, Robeck, 1969, Gerba et al., 1975, Lance et al., 1977). A adsorção é um mecanismo de retardamento mais importante do que a filtragem em depósitos granulares altamente permeáveis. Os problemas associados à amostragem e identificação de vírus em sistemas de águas subterrâneas restringiram a compreensão do comportamento dos vírus em condições de campo. Os avanços na tecnologia de amostragem (Wallis et al., 1972, Sweet e Ellender, 1972) podem levar a uma melhor compreensão do comportamento dos vírus em aquíferos recarregados com efluentes de esgoto.

Embora existam evidências consideráveis de que as bactérias e os vírus de esgoto possuem pequenas distâncias de penetração quando transportadas por água subterrânea através de materiais geológicos granulares, generalizações semelhantes não podem ser feitas para o transporte em rochas fraturadas. Sabe-se que estes microorganismos podem viver durante muitos dias ou mesmo meses abaixo do nível d'água. Nas rochas fraturadas, onde as velocidades das águas subterrâneas podem ser elevadas, este é o tempo suficiente para produzir distâncias de transporte de muitos quilômetros.

À medida que o homem se baseia mais na aplicação no solo como meio de eliminação dos efluentes e lodo de esgotos municipais, talvez a maior preocupação com

a contaminação das águas subterrâneas seja a mobilidade da matéria orgânica dissolvida. O efluente de esgoto contém muitas centenas de compostos orgânicos dissolvidos, dos quais muito pouco se sabe sobre sua toxicidade e mobilidade. Alguns destes compostos podem eventualmente mostrar-se mais significativos em termos de degradação da qualidade das águas subterrâneas do que nitrato, metais-traço, bactérias ou vírus.

Atividades Agrícolas

De todas as atividades do homem que influenciam a qualidade das águas subterrâneas, a agricultura é provavelmente a mais importante. Dentre as principais atividades agrícolas que podem causar degradação da qualidade das águas subterrâneas estão o uso de fertilizantes e pesticidas e o armazenamento ou disposição de resíduos de atividades de pecuária e de avicultura no solo. Os efeitos mais difundidos são resultado do uso de fertilizantes. Em países industrializados, a maioria dos fertilizantes são produzidos quimicamente. Este tipo de fertilizante é conhecido como fertilizante inorgânico. Em países em desenvolvimento, resíduos animais e humanos são largamente utilizados como fertilizante orgânico.

Fertilizantes são caracterizados conforme os teores de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K). Esses são os três principais nutrientes requeridos para cultivo. As taxas anuais de aplicação dos fertilizantes variam muito de região para região e de cultivo para cultivo. Aplicações de nitrogênio (expressas como N), geralmente variam entre 100 e 500 kg/ha·ano. Devido ao uso de fertilizantes ano após ano, é esperado que em muitas áreas alguns dos nutrientes N, P ou K sejam carreados pela infiltração de água para baixo do nível d'água, onde podem migrar para o regime de fluxo de águas subterrâneas. Por razões abordadas na Seção 9.3, nitrogênio na forma de NO₃- (nitrato) é geralmente muito mais móvel em sistema de fluxo subsuperficial que espécies dissolvidas de fósforo. A troca de cátions faz com que o K⁺ tem baixa mobilidade na maioria dos materiais geológicos não fraturados.

Dos três principais nutrientes presentes nos fertilizantes, N na forma de NO_3^- (nitrato) é o que mais comumente causa contaminação das águas subterrâneas em terras agrícolas. Altas concentrações de NO_3^- foram delimitadas em extensas áreas em muitas partes do mundo, incluindo Israel (Saliternik, 1972), Inglaterra (Foster and Crease, 1972), Alemanha (Groba and Hahn, 1972; Ayers and Branson, 1973), Nebraska (Spalding et al., 1978), região sul de Ontário e região sul de Alberta. Muitos poços nestas áreas têm concentrações de NO_3^- acima do limite recomendado para água potável. Em áreas onde a contaminação de NO_3^- é realmente extensa, fertilizantes são normalmente identificados como a fonte primária de nitrogênio, ao invés dos resíduos de animais de confinamento ou lagoas ou campos sépticos de infiltração. Nitrato é o principal componente do nitrogênio dissolvido, com amônio e nitrogênio orgânico presente em concentrações mais baixas. Embora em muitos aquíferos contaminados por NO_3^- , as concentrações estejam abaixo dos limites recomendados para água potável, é preocupante o aumento gradual de NO₃⁻ que tem sido observado. O uso difundido de fertilizantes orgânicos começou após a Segunda Guerra Mundial. O maior impacto na qualidade da água subterrânea resultante desta alteração nas práticas agrícolas provavelmente ainda não está totalmente desenvolvido. Contaminação por nitrato é raramente reportada a profundidades maiores que 10–100 m abaixo do nível d'água. A medida que o tempo passa, no entanto, a contaminação por NO₃⁻ pode se estender a maiores profundidades em áreas onde há componentes significativos de fluxo descendente. Por exemplo, NO₃⁻ em poços profundos da Califórnia, variando de 240 a 400 m de profundidade abaixo do nível do solo, aumentou de aproximadamente 1 mg/L em 1950 para 10–17 mg/L em 1962 (Broadbent, 1971). O grau de desnitrificação que ocorre conforme a água se move ao longo dos caminhos de fluxo regionais é uma grande incerteza inerente às previsões de aumento de NO₃⁻ nos aquíferos a longo prazo.

Na Inglaterra, a contaminação por NO_3^- em um grande aquífero calcário regional é muito extensa. A análise da ocorrência e movimento de NO_3^- neste aquífero é complicada pelo fato do NO_3^- ser carreado pelo fluxo da água subterrânea em uma rede de fraturas e canais de dissolução, enquanto parte do NO_3^- é perdida para o fluxo do regime ativo como resultado da difusão para o interior da matriz porosa do calcário (Young et al., 1977). Se em algum momento no futuro a concentração de NO_3^- no fluxo da rede diminui, o NO_3^- irá se difundir a partir da matriz de volta para o regime de fluxo.

Embora contaminação extensiva de NO_3^- em águas subterrâneas rasas possa ser frequentemente atribuída à lixiviação de fertilizantes, o NO_3^- em águas subterrâneas rasas em grandes áreas na região sul de Alberta (Grisak, 1975), região sul de Saskatchewan, Montana (Custer, 1976) e no Texas (Kreitler and Jones, 1975) não é causado pelo uso de fertilizantes. Nestas áreas a maioria do NO_3^- que aparece é proveniente da oxidação e lixiviação de nitrogênio orgânico natural do solo. A grande abundância e profundidade de penetração do oxigênio no solo ocorreu como resultado do plantio. Em algumas áreas, o revolvimento inicial do solo conforme os colonos se mudaram para a terra foi provavelmente o fator principal. Em outras áreas, o cultivo mais profundo contínuo durante a era moderna da agricultura tem sido a principal influência.

Em muitas áreas agrícolas, águas subterrâneas rasas tornaram-se contaminadas localmente como resultado da lixiviação do NO_3^- proveniente dos resíduos de atividades de pecuária e avicultura. A conversão do nitrogênio orgânico a NO_3^- nestes resíduos se dá através de processos bioquímicos. Áreas-fonte relativamente pequenas em fazendas como pilhas de estrume, lagoas de dejetos de aves e de animais em confinamento contribuem com NO_3^- para a água subterrânea, mas se estas fontes de contaminação não são diretamente sobrejacentes a aquíferos, a contaminação raramente é muito significativa. Casos específicos de contaminação de água subterrânea a partir de resíduos animais são reportados por Hedlin (1972) e por Gillham and Webber (1969). Em áreas agrícolas com poços rasos construídos de forma inadequada. Se os poços não forem selados adequadamente com argila ou argamassa ao longo do furo do poço acima

do filtro, a drenagem contaminada pode facilmente atingir a zona do aquífero próxima ao filtro do poço.

Concomitante ao aumento generalizado do uso de fertilizantes químicos desde a Segunda Guerra Mundial tem sido o rápido desenvolvimento e uso de uma multiplicidade de pesticidas e herbicidas orgânicos. Em um relatório sobre a poluição da água subterrânea no sudoeste dos Estados Unidos, Fuhriman e Barton (1971) concluíram que a poluição por pesticidas deve ser listada como um risco potencial importante. Contudo, eles não obtiveram evidências diretas indicando contaminação significativa por pesticidas nas águas subterrâneas. Kaufman (1974), em uma revisão sobre o status da contaminação das águas subterrâneas nos Estados Unidos, indica que esta conclusão parece caracterizar uma situação de hoje – a de um problema potencial, mas ainda não realizado. Baseado na revisão bibliográfica e estudos de campo em Kent, Inglaterra, Croll (1972) chegou a conclusão similar. É bem conhecido a partir de experiências em laboratório que muitos pesticidas e herbicidas com considerável solubilidade em água têm mobilidade significativa em alguns tipos de materiais geológicos, particularmente areia limpa e cascalho (Burns and Mclaren, 1975; Adams, 1973). É razoável esperar que o uso destes produtos químicos na agricultura irá eventualmente causar que parte de alguns aquíferos tornem-se contaminados. Davidson et. al. (1976) salientaram que devido ao imenso crescimento da indústria de pesticidas, o problema associado à disposição de materiais excedentes e resíduos de pesticidas e embalagens vazias ou parcialmente vazias de pesticidas tornou-se agudo. Altas concentrações de pesticidas nas águas subterrâneas podem resultar em uma mobilidade maior que em baixas concentrações. Em altas concentrações, os locais de troca são mais rapidamente saturados com os pesticidas, ou a capacidade de biodegradação do meio pode ser excedida.

Vazamentos e Derramamentos de Petróleo

Em países industrializados, centenas de milhares de tanques de aço de estocagem de gasolina estão enterrados em postos de abastecimento. Muitos milhares de quilômetros de tubulações enterradas transportam produtos de petróleo através dos continentes. Caminhões tanque com óleo e gasolina estão circulam continuamente. Assim sendo, não é de se surpreender que derramamentos e vazamentos destas fontes sejam uma ameaça crescente à qualidade das águas subterrâneas. A maioria dos tanques de armazenamento enterrados nos postos de abastecimento foi instalada no solo desde a Segunda Guerra Mundial. Como exigências restritivas para testes e substituição de tanques estão apenas começando a serem implantados na maioria dos países, são comuns os problemas causados por vazamentos em tanques antigos, particularmente em regiões com nível d'água subterrânea raso e frequentes infiltrações.

A contaminação de água subterrânea por produtos de petróleo a partir de tanques com vazamento, tubulações ou de derramamentos é um tipo de problema muito diferente do descrito em outras partes deste capítulo. A principal diferença reside no

fato que óleo e gasolina são menos densos que a água e são imiscíveis em água. Como consequência disso, óleo e gasolina provenientes de vazamentos ou derramamentos migram quase que exclusivamente para a zona não-saturada. Os processos de movimento do petróleo na zona não-saturada foram descritos em detalhes por Schwille (1967), van Dam (1967), e Dietz (1971). As discussões a seguir foram baseadas principalmente nestas referências.

A Figura 9.27 ilustra o principal estágio de migração subsuperficial que ocorre quando o óleo infiltra no solo. Neste caso, as condições hidrogeológicas são simples. Existe uma profundidade considerável da zona não-saturada abaixo do nível de entrada de óleo no sistema. O termo "óleo" é usado aqui para referir tanto o óleo bruto propriamente dito e seus derivados líquidos, como a gasolina.

No primeiro estágio de migração, o movimento do óleo é principalmente para baixo sob influência das forças gravitacionais. Durante o estágio de infiltração, as forças capilares produzem alguma migração lateral. Isto faz com que uma zona, identificada como zona de *imbibição* do óleo, em torno do núcleo do corpo de infiltração. É comparável a origem da franja capilar natural do nível d'água. Na zona de imbibição de óleo, o grau de saturação do óleo decresce do interior para as bordas e as forças capilares (tensão superficial) são dominantes. Na principal zona de infiltração, só existem forças gravitacionais.



Figura 9.27 Etapas da migração do vazamento de óleo que escorre a partir uma fonte na superfície (conforme Schwille, 1967).

A infiltração descendente de óleo cessa quando a frente de infiltração atinge o nível d'água. Embora possa ser esperado que o óleo se espalhe lateralmente no topo da franja capilar ao invés de ao longo do nível d'água, experimentos e evidências de campo indicam que ocorre uma migração considerável dentro da franja capilar ou muito próxima ao nível d'água. Uma vez que o óleo é imiscível e menos denso que a água, ele pode deprimir ligeiramente o nível d'água. Exceto por pequenas porções de hidrocarbonetos que entram em solução, os óleos não podem penetrar abaixo do nível d'água. Conforme o óleo acumula sobre o nível d'água, a zona de óleo se espalha lateralmente, inicialmente sobre a influência de gradientes causados pela gravidade e depois em resposta principalmente às forças capilares. O espalhamento capilar torna-se muito lento e eventualmente uma condição relativamente estável é atingida. Em teoria, a estabilidade ocorre quando a condição conhecida como saturação residual do óleo ou saturação imóvel é atingida. A experiência dos engenheiros de produção de petróleo é que abaixo de um certo grau de saturação, o óleo é mantido em um estado relativamente imóvel nos espaços dos poros. Se o percentual de saturação é reduzido ainda mais, ilhas isoladas ou glóbulos de óleo tornam-se o modo dominante na ocorrência de óleo. Ao longo da faixa de gradientes de pressão que podem ocorrer, estas ilhas são estáveis. À medida que a massa de óleo se espalha lateralmente devido às forças capilares, a condição de saturação residual de óleo deve eventualmente ser atingida, desde que a afluência de óleo proveniente da fonte cesse. Isto é o que se chama estágio estável.

Quando o volume de derramamento ou vazamento de óleo é pequeno em relação à superfície disponível para contato, à medida que o óleo se move através da zona acima do nível d'água, a zona de migração de óleo pode atingir a saturação residual e se tornar imóvel antes de penetrar no nível d'água. O volume de meio poroso necessário para imobilizar uma determinada quantidade de óleo, depende de dois fatores: a porosidade e a natureza dos hidrocarbonetos que compõem o óleo. O volume *B* de materiais geológicos porosos que é necessário para imobilizar um derramamento ou volume de vazamento pode ser estimado a partir da relação

$$B = \frac{B_0}{nS_0} \tag{9.29}$$

onde B_0 é o volume de óleo que entra no sistema, n a porosidade, e S_0 a saturação residual de óleo. Se a profundidade para o nível d'água e os valores de n e S_0 forem conhecidos, esta relação pode ser usada para estimar a probabilidade que o óleo derramado penetrará no nível d'água. (American Petroleum Institute, 1972). Van Dam (1967) apresenta equações que descrevem a forma da camada estável de óleo se ocorrer penetração no nível d'água. Na prática, contudo, geralmente não é possível em situações de campo obter dados suficientes sobre a distribuição de permeabilidades relativas para que seja feita mais do que uma análise qualitativa (Dietz, 1971). Modelos de experimentos de laboratório por Schwille (1967) demonstraram que pequenas diferenças nas permeabilidades lateralmente ou verticalmente podem causar fortes distorções na forma da zona de migração do óleo.

Porque vazamentos de óleo ou derramamentos geralmente não envolvem grandes volumes de óleo fluido, e porque a migração é limitada pela saturação residual de óleo, poderia se esperar que o óleo não fosse uma ameaça significativa à qualidade da água subterrânea. Infelizmente não é esse o caso. O petróleo bruto e seus derivados contêm componentes de hidrocarbonetos que têm solubilidade significativa em água. Em geral, quanto mais leve o derivado de petróleo, maior a solubilidade. A gasolina comercial, por exemplo, tem solubilidade de 20-80 mg/L. Isso pode ser detectado por gosto e odor em concentrações inferiores a 0,005 mg/L (Ineson e Packham, 1967). Como a solubilidade dos hidrocarbonetos mais leves ultrapassa em muito os níveis de concentrações em que o efeito da dissolução de hidrocarbonetos é muito mais preocupante em termos de qualidade das águas subterrâneas do que a zona imobilizada localizada de hidrocarbonetos imiscíveis sobre e acima do nível d'água. Por exemplo, na situação representada na Figura 9.28, o fluxo lateral de água subterrânea abaixo da zona de óleo imobilizado pode fazer com que hidrocarbonetos solúveis sejam transportados a grandes distâncias ao longo dos caminhos de fluxo da água subterrânea.



Figura 9.28 Migração de hidrocarbonetos dissolvidos e gasosos de uma zona de óleo acima do nível d'água (conforme Schwille, 1967).

Em situações onde o óleo penetra na zona do nível d'água e, em seguida, se espalha para se tornar relativamente imóvel, o efeito das flutuações na água pode ser importante. Se o nível d'água cair, grande parte do óleo permanece na zona recémcriada como um revestimento fino na superfície do meio poroso. Este filme fino não é removido pela lavagem por água ou por ventilação. O problema pode ser melhorado pelo efeito de bactérias. Existem espécies de bactérias aeróbias e anaeróbias que crescem rapidamente na presença de óleo ou gasolina se outros nutrientes necessários também estão disponíveis. Em circunstâncias favoráveis, a oxidação bacteriana pode consumir grande parte do óleo ou gasolina que se acumula acima do nível d'água como resultado de vazamentos ou derramamentos. Acredita-se que uma oscilação do nível d'água promova os processos de biodegradação.

Dos muitos exemplos de contaminação por petróleo de águas subterrâneas que foram relatados, o caso histórico descrito por McKee et al. (1972) é particularmente ilustrativo dos problemas e processos envolvidos e medidas corretivas que podem ser usadas para minimizar os danos à qualidade da água subterrânea. Os procedimentos de controle e remediação são descritos pela American Petroleum Institute (1972).

Disposição de Resíduos Radioativos

Há várias décadas que engenheiros nucleares e cientistas de uma estação de pesquisa de Idaho assistiram quatro lâmpadas domésticas piscarem para a vida como resultado da primeira geração de eletricidade a partir da energia atômica pelo homem. A partir deste modesto início, as instalações de geração de energia nuclear têm crescido a ponto de produzir agora mais de 15% da eletricidade nos Estados Unidos e Canadá e maiores percentuais em alguns países europeus. Até a virada deste século, espera-se que na América do Norte e Europa as porcentagens serão muito maiores. Temido por muitos como uma ameaça para o futuro da humanidade e saudado por outros como a resposta aos problemas energéticos do mundo, a geração nuclear de eletricidade provocou controvérsia em todo o mundo. Atualmente, existem várias incertezas inerentes às atividades associadas à geração de energia nuclear. Uma delas é a capacidade do homem para isolar com segurança os resíduos radioativos da biosfera por longos períodos de tempo. Devido à sua natureza hidrogeológica, este tema relacionado com a energia nuclear merece ser discutido neste texto.

Os aspectos hidrogeológicos da indústria nuclear serão considerados no âmbito do *ciclo do combustível nuclear*. Esta expressão refere-se a todas as etapas da indústria de energia nuclear em que o combustível nuclear é desenvolvido e utilizado e no qual resíduos radioativos são gerados. Isso inclui mineração de urânio, moagem, refino, enriquecimento de urânio, fabricação de combustível, consumo de combustível em reatores, reprocessamento de combustível, solidificação de resíduos e enterramento de resíduos solidificados ou combustível irradiado não processado em repositórios geológicos profundos. A "dianteira" do ciclo do combustível nuclear envolve mineração e moagem de minério de urânio. Um subproduto indesejável dessas atividades é a produção de grandes volumes (centenas de milhões de metros cúbicos por ano na América do Norte) de resíduos de rochas provenientes de mineração e rejeitos de moagem. Os resíduos de rocha e rejeitos são geralmente colocados em pilhas na superfície terrestre ou como material de enchimento em depressões topográficas confinadas por aterros de terra pequenos ou barragens. Por conterem isótopos de urânio, tório e rádio, os resíduos de rochas e rejeitos são uma forma sólida de baixo nível de resíduos radioativos. Radium 226 (226Ra), com meia-vida de 1.620 anos, representa o maior perigo ambiental. A Tabela 9.1 indica que a concentração máxima permitida de ²²⁶Ra no consumo de água é de 3 pCi/L, o que equivale a 10⁻⁹ mg/L. Esta concentração é tão pequena que é ordens de grandeza abaixo das concentrações máximas permitidas para metais-traço tais como chumbo, mercúrio ou cádmio (Tabela 9.1). Quantidades extremamente pequenas de ²²⁶Ra lixiviadas a partir de rochas ou rejeitos em águas subterrâneas podem, consequentemente, fazer com que a água fique imprópria para consumo humano. A mineração de urânio na América do Norte geralmente ocorre em áreas distantes dos centros populacionais e de desenvolvimentos industriais ou agrícolas. Nestas áreas, a qualidade da água subterrânea não tem sido, até recentemente, um assunto de preocupação significativa. Desconhece-se até que ponto ²²⁶Ra e outros constituintes perigosos de rochas ou rejeitos entram nas águas subterrâneas e o seu destino dentro dos sistemas de fluxo de águas subterrâneas. Contudo, podemos esperar que na próxima década os fatores hidrogeológicos desempenhem um papel muito maior na concepção e avaliação dos locais de descarte de minérios e resíduos de usinagem de urânio do que anteriormente.

A etapa seguinte do ciclo de combustível nuclear é o refinamento de urânio, processo no qual o produto da usina é melhorado na preparação para o enriquecimento de urânio em combustível nuclear (abordagem americana e européia) ou fabricação de combustível não enriquecido (abordagem canadense). No processo de refino, são geradas pequenas quantidades de resíduos sólidos ou semi-sólidos, de baixo nível radioativo. A natureza química destes resíduos varia de refinaria para refinaria, mas os resíduos geralmente contêm ²²⁶Ra, ²³⁰Th e ²³⁸U em concentrações normalmente pequenas, porém significativas. Como no caso dos resíduos de mineração e de moagem, o ²²⁶Ra é o isótopo de maior preocupação. Os resíduos da refinaria são atribuídos ao enterramento perto da superfície localizados próximos de refinarias. Após mais de 20 anos de uso, descobriu-se que o aterro da principal refinaria de urânio no Canadá (Port Hope, Ontário), em meados da década de 1970, emitia lixiviados com ²²⁶Ra, bem como outros contaminantes não radioativos. Embora nenhum aquífero esteja em perigo, as medidas corretivas incluem a escavação dos resíduos a longo prazo da biosfera.

A próxima grande fase de geração de resíduos no ciclo do combustível nuclear é a operação de reatores nucleares para produção de energia, produção de armas ou pesquisa. Nesta fase, são produzidos resíduos sólidos radioativos de baixo nível sob a forma de equipamentos descartados, lixos ligeiramente radioativos variados e materiais de troca de íons provenientes de instalações de descontaminação. Estes resíduos são conhecidos como *resíduos de reatores*. O termo "baixo nível" é aqui usado num sentido qualitativo para distinguir estes resíduos dos materiais altamente radioativos no combustível nuclear usado ou material derivado diretamente do combustível usado.

Desde o início da produção de energia nuclear em bases comerciais na América do Norte, o volume total de resíduos de reator acumulados atingiu cerca de 40.000 m³ (até 1975). Estes resíduos foram colocados em locais de aterro rasos em 11 locais principais nos Estados Unidos e em quatro locais principais no Canadá. Nos Estados Unidos, espera-se que o volume suba para 50.000 m³ em 1980 e depois para mais de 300.000 m³ até o ano 2000 (Nuclear News, 1976). Com o uso da tecnologia existente e economicamente viável, os volumes projetados podem ser reduzidos em um fator de 2 ou 3. Espera-se, contudo, que novos métodos de processamento de resíduos sejam desenvolvidos para proporcionar mais redução de volume.

Apesar das melhorias que se pode desenvolver, espera-se que os volumes de resíduos de reatores sejam enormes em comparação com os volumes que foram tratados no passado. Uma vez que o método padrão de gestão de resíduos de reatores é a disposição em aterros pouco profundos, estes volumes de resíduos de montagem podem ser vistos como uma fonte potencial de contaminação para águas subterrâneas e outros ambientes. A história passada da disposição superficial de resíduos de baixonível de radiatividade nos Estados Unidos não é satisfatória. Dos 11 locais em que foram dispostos os resíduos radioativos resultantes da produção de energia comercial, três estão vazando constituintes radioativos para o meio ambiente (Ground Water Newsletter, 5, nº 3, 1976). Embora neste momento, esta fuga para sistemas de fluxo subterrâneo não apresente um perigo para o abastecimento de água potável, é notável que as consequências indesejáveis de estudos hidrogeológicos inadequados para locais de gerenciamento de resíduos podem se tornar evidentes muitos anos ou décadas após o início da utilização do local. Há agora poucas dúvidas de que na época em que a maioria desses locais foram estabelecidos, há muitos anos, foi dada mais atenção à economia no manuseio dos resíduos, à pronta disponibilidade de terra para o aterro e à proximidade das rotas de transporte ao destino final dos resíduos. Com essas lições, o problema que os hidrogeólogos enfrentam agora é assegurar, através do uso de metodologias adequadas de busca e avaliação de áreas, que os locais futuros para o aterramento de resíduos sólidos de baixo nível tenham capacidades adequadas de contenção de radionuclídeos e que as instalações adequadas de monitoramento subterrâneo sejam instaladas e operadas.

Os resíduos de reatores contêm uma variedade de espécies de radionuclídeos, com meias-vidas que variam de segundos a muitas décadas ou mais. Destes nuclídeos, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr e ⁶⁰Co, com meias-vidas de 28, 33 e 6 anos, respectivamente, são geralmente considerados como sendo o perigo ambiental mais significativo. Os resíduos com estes radionuclídeos necessitam de várias centenas de anos para decair até níveis de radioatividade muito baixos.

A Figura 9.29 ilustra algumas opções para o aterro de resíduos. Apesar de existirem outras situações, essas servirão como base para a discussão de alguns dos principais conceitos no desenvolvimento de instalações de aterro. Na Figura 9.29(a), os resíduos são colocados em recipientes de alta resistência construídos de materiais como concreto e aço dispostos na superfície. Os resíduos podem ficar estocados nesses recipientes em áreas excluídas do público. A deterioração dos recipientes pode ser prontamente monitorada. Se problemas surgirem, eles podem ser reparados ou os resíduos colocados em novos recipientes, tendo em vista, obviamente, que uma organização de confiança fique responsável pelas instalações. As instalações apresentadas na Figura 9.29(b) são similares, exceto pelo fato de que os recipientes de armazenamento são cobertos com solo. Se esses materiais forem propriamente projetados, protegerão os recipientes das intempéries e, consequentemente, estenderão suas vidas úteis. Os solos podem ser pensados como ambientes hidrogeologicamente projetados. Na Figura 9.29(c) e (d), os resíduos são armazenados em recipientes situados a poucos metros abaixo da superfície, podendo ser acima ou abaixo do nível d'água. No caso mostrado na Figura 9.29(c), o solo proveniente da escavação é usado como preenchimento ao redor dos recipientes. Na Figura 9.29(d), parte do enchimento na escavação é projetado para proporcionar uma capacidade aprimorada para o sistema. Se os recipientes estiverem acima do nível d'água e se houver uma boa razão para acreditar que, durante períodos de flutuação de nível, a cota da água não invadirá a zona

do aterro, haverá uma pequena possibilidade de que radionuclídeos escapem para o ambiente. Se houver flutuação do nível da água dentro da zona de aterro, os recipientes estarão sujeitos a variações hidráulicas e condições geotérmicas. Suas expectativas de vida e o destino dos radionuclídeos, em um evento de falha do recipiente, são muito menos certos do que no caso do enterramento inteiramente acima do nível d'água.



Na figura 9.29(e) e (f), os recipientes são enterrados em grandes cavas aproximadamente 10 a 20 m mais profundas que nos exemplos anteriores. Em regiões não-áridas, o nível d'água permanente dessa configuração se situaria normalmente acima dos recipientes. No caso demonstrado na Figura 9.29(e), a cava é simplesmente preenchida com material originalmente removido do local. Na Figura 9.29(f), a zona escavada ao redor dos recipientes é preenchida com material geológico como bentonita, escolhida para melhorar a capacidade de contenção de longo prazo do aterro.

Praticamente todos os locais de aterros para resíduos de reatores nucleares nos Estados Unidos e Canadá estão na categoria representada pela Figura 9.29(c), com o nível d'água dentro ou pouco abaixo da zona de aterro. Alguns resíduos foram depositados diretamente no solo sem a proteção de recipientes impermeáveis. A maioria das instalações estão localizadas em configurações hidrogeológicas pobres. Não surpreende, portanto, que a migração subterrânea de radionuclídeos das zonas de aterro seja uma circunstância comum.

Para evitar problemas de migração subterrânea de radionuclídeos em instalações futuras, muitos pesquisadores propuseram que as futuras regiões sejam localizadas em ambientes hidrogeológicos que contenham uma capacidade de contenção de longo Para atingir essa capacidade, o local deve ter as seguintes características: prazo. estabilidade geomórfica e estrutural, isolamento de rochas fraturadas ou de outro regime de escoamento subterrâneo que seja muito complexo para o desenvolvimento de uma análise confiável de caminhos de percolação (i.e., o local deve ter uma estrutura hidrogeológica simples), ausência de linhas de fluxo que conduzam diretamente para a biosfera ou para zonas subterrâneas de água potável, e baixas velocidades previstas de radionuclídeos resultantes de uma combinação favorável da velocidade da água subterrânea e do retardamento químico. Além de critérios hidrogeológicos como estes, vários pesquisadores têm indicado que a flutuação do nível da água deve ser profunda o bastante para permitir que o aterramento de resíduos ocorra inteiramente na zona não saturada (Cherry et al., 1974). O topo da extensão da flutuação do nível d'água previsto por muitos séculos deve estar abaixo da zona de aterro. O critério delineado acima, se seguido, forneceria aterros de resíduos com uma contenção de longo prazo muito melhor do que as que existem. Infelizmente, na maioria das regiões úmidas e semi-

Figura 9.29 Diagramas esquemáticos ilustrando métodos de armazenamento ou disposição de resíduo de nível baixo de radioatividade em áreas de nível d'água subterrânea raso. (a) Armazenamento em recipiente acima da superfície; (b) armazenamento em recipiente acima da superfície com proteção por materiais geológicos; (c) enterramento raso em trincheira com preenchimento (aterro); (d) enterramento raso em trincheira com contenção adicional fornecida por zona projetada de materiais geológicos; (e) enterramento mais profundo com preenchimento (aterro); (f) enterramento mais profundo em furo de sondagem de grande diâmetro com proteção por um material geológico de alto retardamento.

úmidas da América do Norte, essa desejada combinação ideal de propriedades hidrogeológicas é rara, ou mesmo inexistente, em áreas que também atendem a critérios sociais e econômicos. A profundidade do nível d'água geralmente é rasa, o que impede o estabelecimento de zonas de aterro a significativas profundidades abaixo da superfície do solo. Resíduos que são enterrados a poucos metros, ou até mesmo de 5 a 10 m da superfície, geralmente não são considerados como isolados das futuras gerações durante as centenas de anos ou mais que serão necessários para o decaimento radioativo dos resíduos até níveis baixos.

Como uma abordagem alternativa para a escolha de um local para aterro de resíduos sólidos radioativos de baixo nível, Cherry et al. (no prelo) propuseram que em regiões úmidas e semi-úmidas, as zonas de aterro fossem localizadas em aquitardes de argila não fraturada, como representado na Figura 9.29(f). De acordo com esse esquema, os aterros iriam ocorrer no fundo de grandes furos de sondagem (2-5m de diâmetro) a mais de 15 m abaixo do nível d'água e da zona ativa de intempéries. Os resíduos estariam, portanto, isolados da biosfera em um ambiente hidrogeológico em que a velocidade da água subterrânea é extremamente baixa e o retardamento químico é ótimo. A denudação acidental do resíduo em gerações futuras seria bem menos provável do que no caso de um aterro raso, acima do nível freático. Para que essa abordagem seja avaliada em detalhes será necessária uma pesquisa direta visando as propriedades hidrogeológicas de camadas impermeáveis de argila, tais como depósitos glaciais argilosos, argilas glacio-lacustres e xisto macio.

Para mais informações sobre aspectos hidrogeológicos do gerenciamento de resíduos sólidos radioativos de baixo nível (resíduos primários de reatores), recomenda-se a leitura de Peckham & Belter (1962), Richardson (1962a, 1962b), Mawson & Russell (1971), Cherry et al. (1973), e Pferd et al (1977).

Nos reatores nucleares que estão sendo usados atualmente para a geração de energia, bastões de combustível compostos de óxido de urânio sólido passam por reações de fissão que liberam calor e partículas de decaimento. Após um certo período no reator, os bastões de combustível são substituídos. O *combustível gasto* contém uma grande variedade de isótopos radioativos tóxicos produzidos a partir do urânio e outros elementos. O destino final desses radionuclídeos produzidos pelo homem é o cerne do que ficou conhecido como o *problema da disposição de resíduos altamente radioativos*. Numerosas soluções propostas para esse problema têm sido sugeridas, cada uma delas com o objetivo de isolar os radionuclídeos da biosfera pela duração de suas radioatividades. Esse é o estágio final do ciclo do combustível nuclear.

Opções para disposição como o aterramento na calota de gelo Antártica, armazenagem no leito do oceano em locais onde acontecerão aterros naturais entre placas continentais que se deslocam e transporte por foguetes para além do campo gravitacional terrestre foram excluídas por causa da sua inviabilidade durante as próximas poucas décadas. No momento é geralmente esperado que uma solução satisfatória possa ser obtida armazenando o material radioativo em um depósito projetado em uma camada geológica na qual ele será isolado das zonas de fluxo de águas subterrâneas. Essa abordagem é comumente denominada como *armazenamento terminal*. Isso implica que por uma geração ou duas o ambiente do repositório será monitorado e, se tudo estiver em conformidade, os resíduos serão então considerados como permanentemente descartados.

Nos Estados Unidos, estão sendo investigadas quatro principais possibilidades hidrogeológicas para o desenvolvimento de um armazenamento adequado. Estes são (1) camadas profundas de sal, (2) rochas ígneas cristalinas profundas, (3) camada profunda de folhelho, e (4) zonas não saturadas espessas em regiões áridas. Por causa de diferenças climáticas, a opção (4) não está disponível no Canadá ou em países europeus. A questão mais crítica na avaliação dessas opções é se os resíduos estarão isolados da biosfera por períodos considerados aceitáveis ou não.

O resíduo terá várias espécies de radionuclídeos, mas até o ano 2020, 99% da acumulação radioativa prevista será devido à presença de ⁹⁰Sr e ¹³⁷Cs (Gera & Jacobs, 1972), que têm meias-vidas de 28 e 33 anos, respectivamente, e que decairão para níveis muito baixos em aproximadamente 1.000 anos. Períodos muito mais longos de tempo, porém, são necessários para o decaimento a baixos níveis de nuclídeos transurânicos de longa vida presentes nos resíduos, designadamente, ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am e ²⁴³Am, com meias-vidas variando de 89 anos para o ²³⁸Pu até 24.000 anos para o ²³⁹Pu. O decaimento radioativo desses elementos no resíduo produz outros radionuclídeos, conhecidos como produtos de segunda geração (²³⁷Np, ²²⁶Ra, ¹²⁹I, ⁹⁹Tc e outros). Se esses elementos forem levados em conta, o material permanecerá radioativo por milhões de anos, contudo em níveis muito menos radioativos do que os que ocorrem durante os primeiros mil anos.

Os radionuclídeos podem ser depositados no repositório em suas formas originais como combustível usado ou podem ser incorporados em outros materiais depois do combustível utilizado ter sido reprocessado. O reprocessamento é um tratamento químico em que o combustível utilizado é dissolvido em ácido e o plutônio é separado dos outros radionuclídeos. Plutônio é visto pela indústria de energia nuclear como uma valiosa mercadoria porque ele pode ser usado para produzir energia em reatores de reprodução rápida. Após a extração do plutônio, uma solução residual quente e altamente radioativa contendo espécies de radionuclídeos remanescentes e algumas sobras de plutônio permanecem como resíduo. Atualmente, é de comum acordo entre agências reguladoras de energia nuclear em diferentes países que trabalham no problema o fato de que esses resíduos devam ser solidificados e incorporados em materiais sólidos relativamente inertes como cerâmicas ou vidros. Isso deve ser feito antes de comprometer-se com o projeto de qualquer esquema de armazenamento ou disposição subterrânea de longo prazo. Após o reprocessamento químico o resíduo passará, depois um período de armazenamento provisório, por uma planta de solidificação. Depois de ser solidificado e encapsulado, o resíduo estará então preparado para estocagem em um depósito geológico subterrâneo. Apesar do reprocessamento remover a maior parte do plutônio do combustível utilizado, o resíduo que resta depois do reprocessamento ainda é altamente radioativo. De um ponto de

vista hidrogeológico, o isolamento do combustível utilizado ou o isolamento do resíduo solidificado resultante do reprocessamento são fundamentalmente o mesmo problema.

Para que um depósito subterrâneo seja considerado satisfatório dentro da estrutura de tempo mencionada acima, ele deve ser capaz de proteger os resíduos dos efeitos da erosão da paisagem causada pelo vento, água e até geleiras. Devem ser localizadas em áreas que não têm atividade sísmica perigosa significativa ou potencial para atividade vulcânica. Os materiais de proteção em que os resíduos são colocados no depósito e o ambiente hidrogeológico fora do depósito devem ser capazes de, juntamente com um excepcionalmente alto grau de confiança, prevenir a migração de radionuclídeos do depósito para a biosfera na água subterrânea. Esse é o último critério e o mais difícil de se estabelecer no nível de confiança requerido. Nunca antes na história da humanidade foi requerido a engenheiros e cientistas providências para análises de segurança relevantes para um período tão longo de tempo. A viabilidade para atingir um isolamento de longo prazo de um resíduo em todas as quatro opções de depósitos hidrogeológicos listados acima está atualmente sob avaliação. A opção do sal profundo é discutida por Bradshaw & McClain (1971) e por Bloomeke et al. (1973). O potencial para o desenvolvimento de depósitos em folhelho é descrita por Ferro et al. (1973). Winograd (1974) reviu os aspectos hidrogeológicos das opções de regiões áridas/zonas não saturadas. Para uma visão geral do problema do descarte de resíduos radioativos, é recomendada leitura de Kubo & Rose (1973) e Cohen (1977).

Descarte de Resíduos Líquidos em Poços Profundos

A injeção de resíduos líquidos, a maioria de origem industrial, tem sido amplamente adotada como uma prática de descarte na América do Norte. O propósito desse procedimento é isolar substâncias perigosas da biosfera. Como a descarga de poluentes em rios e lagos tem sido crescentemente censurada, e legislações para a proteção de águas superficiais têm ficado mais rigorosas, o uso de zonas profundas permeáveis para o descarte de resíduos líquidos tem se mostrado uma opção de gestão de resíduos líquidos com crescente atratividade para muitas indústrias. Inventários de injeções de resíduos líquidos industriais em poços nos Estados Unidos foram conduzidos em 1964, 1967, 1968, 1972, e 1973. Durante esse período, o número de poços de injeção de resíduos aumentou de 30, em 1964, para pelo menos 280 em 24 estados, em 1973 (Warner & Orcutt, 1973). No Canadá, em 1976, pelo menos 80 poços de injeção estavam Poços de injeção usados para retornar salmouras durante o sendo utilizados. bombeamento de óleo ou gás normalmente não são categorizados como poços de Há mais de 100.000 desses poços na América do Norte. injeção de resíduos. Companhias químicas, petroquímicas e farmacêuticas são os maiores usuários de poços de injeção de resíduo. Outros usuários importantes são refinarias de petróleo, usinas de gás, siderúrgicas, minas de potassa, usinas de urânio e usinas de processamento. Na Flórida, Havaí, Louisiana e Texas, a injeção de efluentes domésticos em aquíferos de água salina ocorre em uma menor escala. Praticamente todos os poços de injeção de resíduos estão nas regiões profundas no intervalo de 200 a 4.000 m. A maioria está entre 300 a 2.000 metros de profundidade. As áreas de injeção são geralmente localizadas em arenitos, rochas carbonáticas e basalto.

A maioria dos poços injetores são operados sob pressões de injeção menores que 7 × 10³ kN/m². A tendência nos últimos anos é para pressões de injeção mais baixas e taxas de injeção na faixa de 500-1.400 L/min. O efeito de um poço de injeção sobre as condições hidrodinâmicas em um aquífero horizontal hipotético em que há fluxo regional é mostrado na Figura 9.30. O poco de injeção causa uma elevação na superfície potenciométrica. Esta elevação estende-se de forma não simétrica na direção do fluxo regional no aquífero. À medida que a injeção continua, a extensão da elevação se espalha para ocupar uma área cada vez maior. Este processo pode ser visto como o inverso do efeito de um poço de bombeamento em um aquífero confinado e, de fato, é descrito matematicamente pelas mesmas equações, modificadas para o efeito de injeção em vez de bombeamento (Warner, 1965). Se os poços de injeção forem localizados próximos uns dos outros, os acúmulos potenciométricos aderem de uma maneira análoga à interface de estiramento em campos de poços de bombeamento. A propagação da frente da elevação potenciométrica é muito rápida em comparação à propagação da zona de resíduos injetados. A frente da elevação potenciométrica se espalha por translação de pressão. A frente da zona de resíduos espalha-se à medida que ocorre deslocamento de volume. A zona de resíduos espalha-se em proporção direta ao volume cumulativo de resíduos que são forçados para o interior do aquífero. A interface entre a água de formação e o resíduo será gradacional como resultado da dispersão.





Baseado em revisões da situação e do impacto das práticas de injeção de resíduos nos Estados Unidos e no Canadá, Warner e Orcutt (1973) e Simpson (1976) concluíram

que casos documentados mesmo de falhas menores no sistema de descarte e contaminação relacionada às águas superficiais e próximas à superfície são raros. Isto pode não continuar a ser o caso, contudo, uma vez que a injeção de resíduos se torne uma prática de eliminação de resíduos cada vez mais comum e à medida que o período de tempo que os estratos têm recebido resíduos aumenta. Uma das poucas instâncias relatadas em que a injeção de resíduos causou contaminação superficial ocorreu no sul de Ontário, perto de Sarnia, onde está localizada a maior parte da indústria petroquímica canadense. A contaminação foi causada por cinco poços de injeção, o primeiro perfurado em 1958 e os demais em 1960. As águas cáusticas e fenólicas da refinaria foram injetadas nos pocos a taxas inferiores a 400 L/min em estratos de carbonatos a profundidades entre 200 e 260 m abaixo da superfície. No final dos anos 1960 e início dos anos 1970, ocorrências de fenóis em fluidos que atingiram a superfície no distrito de Sarnia foram observadas (Simpson, 1976). Acredita-se que a contaminação ocorreu por causa de vazamento ascendente dos resíduos através de poços abandonados não tamponados. Pode haver até 30.000 poços não tamponados no sudoeste de Ontário nas proximidades de Sarnia (van Everdingen e Freeze, 1971). Muitos deles foram perfurados décadas atrás, antes de ser necessário tamponar os poços abandonados. O perigo representado por poços não tamponados em áreas de injeção de resíduos é particularmente insidioso, porque a localização de muitos dos pocos é desconhecida. Alguns já não existem na superfície do solo, mas fornecem conexões verticais abaixo da superfície do solo. Pode haver mais de 1 milhão de poços não tamponados não localizados na América do Norte. No que diz respeito ao efeito a longo prazo da injeção de resíduos nocivos em poços profundos, van Everdingen e Freeze (1971) sugeriram que as conexões verticais proporcionadas por poços não tamponados podem muito bem ser o perigo mais importante.

Outro grande risco associado com a prática de injeção de resíduos é a indução de terremotos como resultado do aumento das pressões de água dos poros ao longo de falhas. Este tópico é discutido no Capítulo 11.

Como uma conclusão sobre de poços profundos de descarte, os comentários de A. M. Piper (1970) do Serviço Geológico dos Estados Unidos parecem apropriados:

Em sua predileção por simplificar excessiva e grosseiramente um problema e tentar resolver todas as variantes por um único ataque maciço, os Estados Unidos parecem chegar à iminência de aceitar a injeção profunda de resíduos como uma cura certa para todos os males da poluição da água (p. 2).

A injeção não constitui descarte permanente. Em vez disso, ela aprisiona em armazenamento e compromete a tal armazenamento - pelo resto dos tempos, no caso dos resíduos mais intratáveis – espaço do subsolo que é pouco acessível em algumas áreas e que definitivamente são exauríveis na maioria das áreas (p. 6).

Admitidamente, injeção de resíduos líquidos para baixo da superfície terrestre é um meio potencial para aliviar a poluição de rios e lagos. Mas, não se pode imaginar que a injeção seja uma panaceia que possa abranger todos os resíduos e resolver toda a poluição, mesmo que as limitações econômicas sejam dispensadas. Limitações sobre os potenciais da prática de injeção são, de fato, restritivas - limitações físicas, químicas, geológicas, hidrológicas, econômicas e institucionais (inclusive legais) (p. 5).

Outras Fontes

Existem muitas outras fontes que contribuem com contaminantes para a zona de águas subterrâneas. No norte dos Estados Unidos e no Canadá, grandes quantidades de sais são aplicadas nas estradas para combater condições adversas de gelo durante os meses de inverno. A contaminação de aquíferos superficiais ao longo de estradas que recebem sal não é incomum nessas regiões. Uma vez que sais tais como NaCl e CaCl₂ são altamente solúveis e relativamente móveis na água subterrânea, há pouco possa ser feito para evitar esta situação que não seja diminuir a quantidade de uso de sal.

As atividades da indústria de mineração são outra causa potencial de contaminação da água subterrânea. Os efeitos variam desde mudanças químicas das águas subterrâneas causadas pela mineração até infiltração de lixiviado de rejeitos e outros resíduos. A ocorrência extensiva de drenagem de água ácida de minas de carvão abandonadas na região dos Apalaches dos Estados Unidos é o exemplo mais visível de efeitos adversos da mineração nas águas subterrâneas e superficiais.

A infiltração das lagoas de resíduos industriais é outra causa de contaminação das águas subterrâneas. Em toda a América do Norte existem milhares de lagoas artificiais e lagoas que contêm inúmeros tipos de resíduos líquidos. Em muitos casos, as lagoas não são revestidas com mantas impermeáveis, proporcionando assim a oportunidade de infiltração descendente de resíduos para o meio ambiente subsuperficial. Em situações em que os aquíferos de água potável estão localizados nas proximidades, isso pode causar sérios problemas. Muitos anos podem se passar, no entanto, antes que a extensão do problema se torne evidente.

Em algumas regiões, a urbanização está se espalhando para as áreas de recarga dos principais aquíferos. Mesmo que sejam utilizadas instalações centralizadas de tratamento de esgotos em vez de sistemas sépticos, as atividades urbanas produzem numerosas fontes de contaminação no solo. A previsão do efeito a longo prazo da urbanização na qualidade das águas subterrâneas é uma tarefa difícil, mas necessária, se quisermos desenvolver métodos de planejamento do uso da solo que minimizem os impactos adversos no ambiente das águas subterrâneas.

Como uma introdução à literatura sobre contaminação de águas subterrâneas e tópicos relacionados, ao leitor é indicado Hall (1972), Summers e Spiegal (1974), Todd e McNulty (1976) e Wilson et al. (1976). Uma indicação da natureza e extensão regional da contaminação das águas subterrâneas nos Estados Unidos é apresentada nas revisões de Fuhriman e Barton (1971), Scalf et al. (1973), Miller et al. (1974) e Scalf (1977). Um resumo das práticas de eliminação de resíduos e seus efeitos sobre as águas subterrâneas nos Estados Unidos foi descrito pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (1977). Uma revisão de recentes atividades de pesquisa relacionadas a problemas químicos em hidrogeologia foi apresentada por Back e Cherry (1976).

Leituras Sugeridas

- BAETSLÉ, L. H. 1969. Migration of radionuclides in porous media, Progress in Nuclear Energy, Series XII, Health Physics, ed. A. M. F. Duhamel. Pergamon Press, Elmsford, N.Y., pp. 707–730.
- CHERRY, J. A., R. W. GILLHAM, and J. F. PICKENS. 1975. Contaminant hydrogeology: Part 1: Physical processes, Geosci. Can., 2, pp. 76–84.
- FRIED, J. J. 1976. Ground Water Pollution. Elsevier, Amsterdam, pp. 1–47.
- OGATA, AKIO. 1970. Theory of dispersion in a granular medium. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 411–1, p. 134.
- U.S. Environmental Protection Agency. 1977. Waste disposal practices and their effects on ground water. The Report to Congress, pp. 81–107.

Problemas

- 1. Uma análise química da água subterrânea produz os seguintes resultados (mg/L): $K^+ = 3$, $Na^+ = 110$, $Ca^{2+} = 80$, $Mg^{2+} = 55$, $HCO^{3-} = 420$, $Cl^- = 220$, $SO_4^{2-} = 35$, N = 15, Fe(total) = 0,8, Mn(total) = 0,2, $F^- = 0,6$, As = 0,03, Pb = 0,08, B = 0,9. Comente sobre a adequação desta água para os seguintes usos:
 - a) Abastecimento municipal de água.
 - b) Irrigação de culturas hortícolas.
 - c) Pecuária.
 - d) Fabricação de cerveja.
- 2. A água com a composição indicada no Problema 1 normalmente seria amaciada para uso doméstico? Como se espera que o processo amolecedor da água altere a composição?
- 3. Usando uma coluna cilíndrica (10 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento) de areia relativamente homogênea, é realizado um experimento com uma função degrau de entrada de um traçador não reativo (veja a Figura 9.1). A porosidade da areia é de 35%, a taxa de fluxo do estado estacionário é de 1 L/h e o gradiente hidráulico é de 0,1. O ponto C/C_0 0,5 na curva de chegada chegou 0,8 h depois que o traçador entrou inicialmente na coluna. O ponto $C/C_0 = 0,25$ chegou a 0,7 h e o ponto $C/C_0 = 0,75$ a 0,9 h. Estime a dispersividade da areia.
- 4. Uma zona contaminante está migrando através de um aquífero composto de areia de granulometria média. O gradiente hidráulico médio é 0,01. Um valor representativo da condutividade hidráulica da areia é de 1×10^{-5} m/s. O movimento dos contaminantes não reativos é influenciado principalmente pela advecção e dispersão mecânica ou pela difusão molecular? Explique.
- 5. Um aterro sanitário está localizado em um depósito de argila densa que tem uma espessura de 5 m sobre um aquífero que fornece água potável a uma pequena cidade. Uma zona de águas subterrâneas contaminadas com lixiviados se acumulou

na base do aterro na superfície da argila. As observações feitas no aquífero indicam um nível piezométrico constante de 250,5 m acima do nível médio do mar. A superfície do nível d'água no aterro está a cerca de 251,3 m. A condutividade hidráulica da argila é de aproximadamente 2×10^{-11} m/s e a porosidade é de 19%. Estime quanto tempo levará para que os contaminantes não reativos se movam através da argila para o aquífero. Expresse sua resposta como um intervalo de valores que você considera razoáveis à luz dos dados disponíveis.

- 6. Como resultado da ruptura de um tanque de armazenamento, 10 m³ de resíduos líquidos contendo 100 Kg de arsênio dissolvido infiltrou rapidamente em um aquífero raso, não confinado e arenoso, no qual o fluxo é horizontal. A velocidade média da água subterrânea no aqüífero é de 0,5 m/dia, a dispersividade é de 0,1 m e o coeficiente de difusão molecular é de 2 × 10⁻¹⁰ m²/s. À medida que a zona contaminada se move através do aquífero, o arsênio não sofre significativa adsorção ou precipitação. Estimar a concentração máxima de arsênio após a pluma de contaminante ter movido a uma distância de 500 m. Quais serão as dimensões aproximadas da pluma? Assuma que o vazamento do tanque de armazenamento pode ser considerado como uma fonte pontual e que o aquífero pode ser tratado como um meio homogêneo com fluxo uniforme.
- 7. Os resíduos radioativos de alto nível são enterrados em uma caverna em folhelho não fraturado a uma profundidade de 1.000 m abaixo da superfície do solo. A porção enterrada é separada do aquífero sobrejacente mais próximo por uma espessura vertical de 100 m de folhelho. O folhelho tem uma condutividade hidráulica da ordem de 10⁻¹² m/s e gradiente hidráulico vertical de cerca de 10⁻² dirigido para cima. No folhelho, os radionuclídeos não reativos possuem coeficientes de difusão efetivos na ordem de 10⁻¹⁰ m²/s. É esperado que os resíduos fiquem saturados em algum momento durante os próximos 1.000 anos e, em seguida, se movam lentamente para o folhelho. É razoável esperar que os radionuclídeos permaneçam inteiramente dentro do folhelho durante os próximos 100.000 anos? Ignore os efeitos potenciais de falhas, glaciações e assim por diante como causa da transferência de radionuclídeos através do folhelho. Considere apenas a influência do fluxo, dispersão mecânica e difusão molecular.
- 8. Observações de campo em uma área granítica indicam condutividade hidráulica da ordem de 10⁻⁶ cm/s. O granito possui uma disposição cúbica de juntas com um espaçamento representativo de 10 cm entre os planos das juntas. Estimar a velocidade média da água subterrânea para uma zona na qual o fluxo é horizontal e o gradiente hidráulico é 10⁻².
- 9. Em experimentos laboratoriais utilizando um pesticida e amostras de um aquífero arenoso, observa-se que, quando a água com o pesticida é equilibrada em várias concentrações com as amostras de areia, o particionamento do pesticida entre as fases líquida e sólida é a seguinte: teste 1, 100 μ g/g adsorvido a 10 mg/ml em

solução; Teste 2, 300 μ g/g adsorvido a 220 mg/ml em solução; Teste 3.600 μ g/g adsorvido a 560 μ g/ml em solução; Teste 4, 1000 μ g/g adsorvido a 1000 mg/ml em solução. Qual o coeficiente de distribuição indicado por esses dados? Expresse sua resposta em mililitros por grama. Na areia (porosidade = 35%) abaixo do nível d'água, estimar a velocidade relativa em que o pesticida migraria em um sistema controlado por advecção.

- 10. Estudos do comportamento de um composto químico tóxico em um aqüífero em arenito indicam os seguintes valores de parâmetros: porosidade 10%, velocidade linear média de 0,1cm/dia e coeficiente de distribuição de 75 mL/g. Estimar a velocidade em que o centro da massa de uma zona contaminada com o composto migraria.
- 11. Estudos hidrogeológicos de uma área para uma lagoa proposta para o armazenamento de resíduos líquidos tóxicos indicam que o gradiente hidráulico vertical no local é descendente. O nível d'água está localizado a uma profundidade de 4 m abaixo da superfície do solo. As amostras de piezômetros a profundidades de 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 m abaixo da superfície do solo têm concentrações de trítio de 75, 81, 79, 250, 510, 301, 50 e 10 unidades de trítio. O site está localizado no interior da América do Norte. Os piezômetros estão situados em um espesso depósito de folhelho. Fornecer uma interpretação dos dados do trítio. Qual é a natureza da permeabilidade do folhelho?
- 12. A água subterrânea em um aquífero de arenito a temperatura de 25°C tem a seguinte composição (mg/L): K⁺ = 12, Na⁺ = 230, Ca²⁺ = 350, Mg²⁺ = 45, HCO³⁻ = 320, Cl⁻ = 390 e SO₄ -² = 782; pH=7,6. Se F⁻ for fornecido à água a partir de minerais no aquífero e se a concentração de F⁻ não for limitada pela disponibilidade, as restrições de solubilidade deverão manter a concentração de F⁻ em um nível abaixo do limite especificado para a água potável? Explicar.
- 13. O efluente de um sistema de fossa séptica (disposição de esgoto) infiltra-se em um aquífero de cascalho não confinado. Após a mistura com as águas subterrâneas, a parte contaminada do aquífero tem o seguinte teor de constituintes inorgânicos (mg/L): K⁺ = 3,1, Na ⁺ = 106, Ca²⁺ = 4,2, Mg^{2 +} = 31, HCO₃- = 81, Cl⁻ = 146, e SO₄²⁻ = 48; pH = 6,3, Eh= -0,1 V, DO = 0, temperatura 23ºC. Assumindo que ocorre o equilíbrio e que as reações de precipitação-dissociação mineral controlam a concentração de fósforo inorgânico dissolvido, indique (a) o mineral que proporciona a restrição de solubilidade na concentração de fósforo; (b) as espécies dominantes dissolvidas de fósforo inorgânico; (c) a concentração de equilíbrio do fósforo dissolvido.
- Um teste de diluição de poço é conduzido em um poço com um diâmetro interno de 10 cm. O intervalo isolado por obturador em que o traçador é introduzido tem 100 cm de comprimento. Após 2 horas, a concentração do traçador diminui para metade do seu valor inicial. O fluxo na formação é horizontal, o poço não tem

camada de areia ou cascalho, e o traçador não é radioativo e não reativo. Estimar a velocidade linear média na formação.

- 15. Um poço para disposição de resíduos industriais líquidos começa a operar em um aquífero de calcário confinado isotrópico horizontal que possui as seguintes características: espessura = 10 m, porosidade secundária 0,1%, condutividade hidráulica bruta 5×10^{-5} m/s, armazenamento específico = 10^{-6} cm⁻¹. A taxa de injeção é de 100 L/min.
 - a) A que distância do poço de injeção a frente da elevação potenciométrica se estenderá após 1 mês?
 - b) A que distância do poço de injeção a frente da contaminação migrou após 1 mês? Desprezar os efeitos do fluxo e dispersão regional das águas subterrâneas. Suponha que o aquífero seja homogêneo e que a permeabilidade primária da matriz de calcário seja insignificante.
- 16. Estudos realizados em um aquífero não confinado indicam uma zona rasa com oxigênio dissolvido variando na faixa de 2 a 6 mg/L e N0₃- na faixa de 30 a 50 mg/L. A fonte do N0₃- é de fertilizantes. Abaixo desta zona não há detecção de oxigênio dissolvido nem de N0₃-. Os dados de carga hidráulica indicam que a água subterrânea flui da zona superior para a zona inferior do aquífero. Toda a água existente no aquífero é muito jovem. Sugira uma hipótese hidroquímica para explicar a grande diminuição do N0₃- à medida que a água se move para as porções inferiores do aquífero. Que dados adicionais seriam desejáveis como base para testar sua hipótese?
- 17. O sal (apenas NaCl) aplicado a uma rodovia durante o inverno para prevenir problemas de formação de gelo causou a contaminação de um aquífero não confinado superficial perto da rodovia. Observou-se que o teor de Cl⁻ da água de muitos poços domésticos, que anteriormente eram consideradas águas macias, tornaram-se águas duras, à medida que o Cl⁻ aumentou. O grande aumento da dureza pode ser atribuído ao efeito da contaminação pelo sal. Esboce uma hipótese geoquímica para explicar o aumento da dureza da água.
- 18. A água natural em um aquífero profundo de arenito, composta de quartzo, feldspato e uma pequena quantidade de argila tem a seguinte composição (mg/L): K⁺ = 18; Na⁺ = 850; Ca²⁺ = 41; Mg²⁺ = 120; HCO₃⁻ = 820; Cl⁻ = 470; e SO₄²⁻ = 1150; o pH médio é 8,10. Águas residuais contendo abundante matéria orgânica dissolvida são inseridas no aquífero através de um poço de injeção. Após o início da injeção, os poços de observação no aquífero, os quais estão localizados próximos ao poço de injeção, produzem água com elevadas concentrações de H₂S e CH₄. Antes da injeção de resíduos, os poços de observação não apresentavam concentrações de H₂S e CH₄ detectáveis. As águas residuais injetadas no aquífero não continham esses gases. Descreva uma hipótese geoquímica para explicar a ocorrência de H₂S e

CH₄ nos poços de observação. Você esperaria que o pH da água aumentasse ou diminuísse? Explique, com a ajuda de equações químicas apropriadas.

- 19. Uma lagoa sem impermeabilização é utilizada intermitentemente para recarga de água de uma estação de tratamento secundária de esgoto. A água tem concentrações moderadas de íons principais (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ e HCO₃⁻), além de uma quantidade apreciável de NH₄⁺, bactérias, e matéria orgânica. O esgoto tratado infiltra-se descendentemente pela lagoa e atinge um aquífero arenoso. Os poços de observação, utilizados para monitorar mudanças químicas das águas subterrâneas causadas pelo sistema de recarga artificial, indicam que a água do aquífero na zona de influência têm durezas totais, nitratos e concentrações de carbono inorgânico dissolvido consideravelmente acima dos níveis naturais do aquífero. Nenhuma bactéria é detectada no aquífero. As concentrações de NH₄⁺ são muito baixas. Explique as características químicas das águas verificadas. Inclua equações químicas apropriadas como parte de sua explicação.
- 20. Em uma área de extração de minério de carvão, os materiais geológicos não carboníferos removidos durante a mineração (referidos como rejeitos) são devolvidos às áreas de extração, como parte de um programa de recuperação de áreas. A porosidade média do rejeito disposto é de 30%. O grau médio da saturação do material é de 40%. Assumindo que a água e o ar aprisionado nos vazios não migram, e assumindo que todo o oxigênio no ar e água presente nos vazios é consumido pela oxidação da pirita, estime:
 - a) O teor de SO₄²⁻ da água dos poros;
 - b) O pH da água dos poros (assumir que não ocorre tamponamento por carbonatos minerais);
 - c) A quantidade (percentagem em peso), de calcita que seria necessária no rejeito disposto para neutralizar a produção de ácido gerada pela oxidação da pirita;
 - d) A quantidade de pirita necessária para o consumo de todo o oxigênio pela reação de oxidação;
 - e) As quantidades de calcita e pirita obtidas nos itens (c) e (d) serão perceptíveis pelos métodos normais de observação dos materiais geológicos?





Tradutores: Ana Beatriz da Cunha Barreto, Ana Paula Brito, Carlos Aurélio Nadal, Fabiana Ferreira, Jayme de Paula, Lucas Scarpanti De Jesus, Nilo Dinis, Rafael Colombo Pimenta; Luis de A. P. Bacellar (líder do capítulo); Paulo Galvão (gerente); Diego Fernandes Nogueira (diagramador); Everton de Oliveira (coordenador).

10.1 Poro-pressões, Escorregamentos e Estabilidade de Taludes

Escorregamentos sempre foram vistos pelo homem com um sentimento misto de fascinação e respeito. Junto com os terremotos e vulcões, eles representam um dos poucos fenômenos geológicos naturais que ocorrem com velocidade e intensidade capazes de afetar o curso da história humana. Neste item, será entendido que a água subterrânea desempenha um papel importante na geração de escorregamentos; na Seção 11.1 será visto que seu papel na geração de terremotos é conceitualmente semelhante.

Escorregamentos são de grande interesse, tanto para os geomorfólogos quanto para os geotécnicos. O interesse dos geomorfólogos é centrado no papel dos escorregamentos na evolução da paisagem. Para um engenheiro geotécnico, um grande escorregamento é simplesmente o evento extremo no espectro de riscos de estabilidade de taludes que ele precisa considerar num projeto de engenharia. Mais frequentemente, ele estará preocupado com a análise, em escala de detalhe, de taludes construídos pelo homem em projetos como cortes em obras viárias, barragens de terra ou minas a céu aberto.

Os conceitos e mecanismos de ruptura por trás da análise de estabilidade de taludes se aplicam tanto a encostas naturais quanto a taludes feitos pelo homem. Eles são igualmente válidos para escorregamentos grandes e potencialmente catastróficos ou para um simples deslizamento em um dique. A influência da água subterrânea, que é

o foco central deste capítulo, é a mesma em todos os casos. *Existem* diferenças significativas entre a análise de taludes em *solos* e de taludes em *rochas*, e após uma revisão das técnicas básicas de equilíbrio-limite, o papel da água subterrânea é examinado separadamente para cada um desses dois ambientes geotécnicos.

Esta apresentação procura destilar a essência de uma vasta literatura. Muitos dos conceitos tiveram sua origem ou foram esclarecidos pela análise clássica de Terzaghi (1950) sobre mecanismos de escorregamentos. Um texto de Zaruba e Mencl (1969) enfatiza os aspectos de geologia de engenharia de grandes escorregamentos e outro de Carson e Kirby (1972) revisa as implicações geomorfológicas. Eckel (1958), Coates (1977) e Schuster e Krizek (no prelo) fornecem uma abrangente revisão da engenharia de estabilidade de taludes e um texto de Hoek e Bray (1974) enfatiza a engenharia de taludes rochosos. Textos clássicos de mecânica dos solos, como Terzaghi & Peck (1967), tratam do assunto em detalhe. Em toda a literatura, há um grande reconhecimento da importância da pressão de fluidos, mas esse reconhecimento nem sempre está associado ao entendimento atualizado dos prováveis padrões de fluxo subsuperficiais em regime permanente ou transitório nas encostas.

Adiante, será examinado os mecanismos de movimento em subsuperfície em feições planares.

Teoria de Ruptura de Mohr-Coulomb

Inicialmente, será considerado o critério de ruptura num plano de fraqueza bem definido em profundidade. Considere este plano [Figura 10.1(a)] num campo regional de tensões, com a *tensão principal máxima* σ_1 na direção vertical e a *tensão principal mínima* σ_3 na direção horizontal. Calculando a tensão cisalhante τ e a tensão normal σ atuando no plano, *na ausência de água*, é possível pôr a Figura 10.1(a) na forma do diagrama de corpo livre da Figura 10.1(b). A tensão cisalhante nos planos paralelos às tensões principais é igual a zero e as condições de equilíbrio de forças nas direções horizontal e vertical são:

$$\sigma_{3}l \, sen\alpha - \sigma \, l \, sen\alpha + \tau \, l \, cos\alpha = 0 \tag{10.1}$$

$$\sigma_1 l \cos \alpha - \sigma l \cos \alpha + \tau l \sin \alpha = 0 \tag{10.2}$$

Solucionando as Eqs. (10.1) e (10.2) para σ e τ ,

$$\sigma = \frac{\sigma_3 \, sen^2 \alpha + \sigma_1 \, cos^2 \alpha}{cos^2 \alpha + sen^2 \alpha} \tag{10.3}$$

$$\tau = (\sigma_1 - \sigma_3) \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha \tag{10.4}$$

Relações trigonométricas conhecidas podem ser aplicadas às Eqs. (10.3) e (10.4) para produzir as formulações usuais do círculo de Mohr [Figura 10.1(c)]:

$$\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2} + \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} \cos 2\alpha \qquad (10.5)$$

$$\tau = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} \operatorname{sen} 2\alpha \tag{10.6}$$



Figura 10.1 Equilíbrio de tensões num plano de fraqueza em um sistema de tensão regional e a representação no círculo de Mohr.

A tensão cisalhante τ atuante no plano causará movimento apenas se superar a resistência ao cisalhamento S_{τ} do plano. A resistência ao cisalhamento é normalmente expressa em termos da lei empírica (ou critério) de ruptura de Mohr-Coulomb:

$$S_{\tau} = c + \sigma \tan \phi \tag{10.7}$$

onde σ é a tensão normal ao plano de ruptura, como expresso pela Eq. (10.5), e $c \in \phi$ são duas propriedades mecânicas do material, sendo c a *coesão* (a resistência ao cisalhamento sob tensão confinante zero, ou seja, $\sigma = 0$) e ϕ o *ângulo de atrito interno*.

A teoria de ruptura de Mohr-Coulomb também pode ser usada para descrever o mecanismo de ruptura de uma rocha ou solo que não possua um plano de ruptura préexistente. Considere, por exemplo, uma célula padrão de ensaio triaxial, do tipo amplamente usado em mecânica de rochas e solos (Figura 10.2). Se uma amostra de solo, ou rocha, seca e homogênea é mantida a uma pressão confinante, S3, e submetida a uma pressão vertical, S_1 , então as tensões internas $\sigma_3 = S_3$ e $\sigma_1 = S_1$ serão estabelecidas dentro da amostra. Se S₁ é aumentada, a amostra romperá a uma determinada tensão, σ_1 , e a um determinado ângulo, α . Se o ensaio for repetido para vários valores de tensão confinante, σ_3 , os pares de valores dos resultados experimentais de σ_1 e σ_3 nas rupturas podem ser plotados num diagrama de círculo de Mohr, tal como mostrado na Figura 10.1(c). A equação 10.7 será, então, a equação de uma envoltória de resistência que pode ser obtida experimentalmente para qualquer solo ou rocha. A relação entre o ângulo de ruptura, α , e o ângulo de atrito interno, ϕ , pode ser determinada graficamente a partir da Figura 10.1(c), como α = 45° – $\phi/2$. Para análises de estabilidade de taludes em situações de campo, os valores de c e ϕ para solos e rochas que compõem o talude devem ser medidos em laboratório, em células triaxiais, como as descritas. Se a ruptura puder ser prevista para um tipo específico de superfície, como um plano de juntas numa rocha fraturada, os valores de c e ϕ deverão corresponder à interface rocha-rocha e deverão ser medidos numa amostra que inclua tal feição. Se o solo ou rocha forem livres de planos de ruptura incipiente, os valores de c e ϕ deverão ser medidos em amostras homogêneas. Como se observa na Figura 10.1(c), maiores valores de c e ϕ correspondem a maiores valores de resistência ao cisalhamento e menor probabilidade de ruptura. Para areias e rochas fraturadas, $c \rightarrow 0$ e a resistência do material resulta quase totalmente do termo ϕ . Para argilas, $\phi \rightarrow 0$ e a resistência se deve quase que totalmente à coesão.



Figura 10.2 Representação esquemática de aparato laboratorial para um ensaio triaxial drenado.

Nos parágrafos precedentes descreveu-se o mecanismo de ruptura em solos e rochas secos. O interesse primordial reside em materiais que estão saturados com água

subterrânea. Se o plano pré-existente ou incipiente de ruptura contém água, e se a água estiver submetida a uma pressão de fluido, *p*, será necessário invocar o princípio da tensão efetiva. A tensão normal total, σ , na Figura 10.1(b) deverá ser substituída pela tensão efetiva $\sigma_e = \sigma - p$. A lei de ruptura será, então:

$$S_{\tau} = c' + (\sigma - p) \tan \phi' \tag{10.8}$$

onde *c*' e ϕ ' correspondem às propriedades mecânicas de coesão e ângulo de atrito interno determinadas para condições saturadas, em um ensaio triaxial drenado. No ensaio drenado, a água expelida da amostra, sob influência de uma pressão vertical crescente, é drenada para a atmosfera, como na Figura 10.2. Se a drenagem não for permitida, a pressão do fluido, *p*, deve ser monitorada na célula e $\sigma_1 = S_1 - p e \sigma_3 = S_3 - p$. A Equação (10.8) expressa claramente que um incremento na pressão de fluido tende a diminuir a resistência ao cisalhamento nos planos de ruptura.

Métodos do Equilíbrio Limite na Análise de Estabilidade de Taludes

Considere a condição de tensão em um solo homogêneo sem planos de fraqueza préexistentes. Próximo à superfície de um terreno plano [Figura 10.3(a)], a direção da tensão principal máxima σ_1 (devido ao peso do material sobreposto) é vertical e a direção da tensão principal mínima σ_3 é horizontal. Por outro lado, nas proximidades do talude, a distribuição da tensão se torna distorcida, como apresentado na Figura 10.3(b). Como mostrado, uma consequência deste padrão de tensões é que os planos de ruptura incipientes, orientados a $\alpha = 45^{\circ} - \phi/2$, a partir da direção de σ_3 , são curvos. Na mecânica dos solos, estes planos possíveis de ruptura são chamados de círculos de deslizamento ou superfície de deslizamento. A abordagem do equilíbrio-limite na análise da estabilidade de taludes envolve a seleção arbitrária de um conjunto de várias superfícies de deslizamento para um determinado talude. Para cada superfície de deslizamento é feita uma análise de equilíbrio usando o critério de ruptura de Mohr-Coulomb e um fator de segurança, F_s, é calculado, definido como a razão entre a resistência ao *cisalhamento* e a *tensão de cisalhamento* na superfície de deslizamento. Se *F*_s >1, o talude é considerado estável no que diz respeito àquela superfície de deslizamento. A superfície de deslizamento com o menor valor de F_s é considerada como um plano de ruptura incipiente. Se $F_s \leq 1$ na a superfície crítica, a ruptura é iminente.

Considere um solo argiloso homogêneo, isotrópico, no qual o ângulo de atrito interno se aproxima de zero. Em tais casos, a resistência ao cisalhamento do solo se deve apenas à sua coesão, *c*, e o critério de Mohr-Coulomb [Eq.(10.7)] se torna simplesmente S_{τ} = *c*. Para solos assim, a superfície de deslizamento pode se aproximar de um círculo [Figura 10.4(a)]. O fator de segurança será dado pela razão entre os momentos resistentes e os momentos estabilizadores que atuam no ponto *O*. A força instabilizadora é simplesmente o peso *W* do escorregamento potencial e a força de resistência é a força coesiva *c* atuando ao longo do comprimento *l* entre os pontos *A* e *B*. Para este simples caso.

$$F_S = \frac{Wd}{clr} \tag{10.9}$$



Figura 10.3 Orientação das tensões principais. (a) Abaixo de um terreno plano; (b) adjacente a um talude.

Para situações mais complexas é necessário um método mais sofisticado de análise, como o *método convencional das fatias*. Este pode ser aplicado para superfícies de deslizamento de geometria irregular e em casos onde $c \in \phi$ (ou $c' \in \phi'$) variam ao longo da superfície de deslizamento. Este método também invoca o princípio da tensão efetiva, por considerar a redução da resistência do solo ao longo da superfície de deslizamento de set fluido (ou *poro-pressões*, como usualmente denominado na literatura sobre estabilidade de taludes) que ocorrem em taludes saturados. Para o método convencional, o escorregamento é dividido em uma série de fatias verticais. A Figura 10.4(b) apresenta a geometria de uma fatia individual e a Figura 10.4(c) indica as condições de equilíbrio de forças e de equilíbrio de tensões existentes no ponto *C* na superfície de deslizamento na base da fatia. Em *C*, a tensão de cisalhamento é (*W* sen θ)/*l* e a resistência ao cisalhamento *S*_T é dada, como antes, por:

$$S_{\tau} = c' + (\sigma - p) \tan \phi' \tag{10.10}$$

Para $\sigma = (W \operatorname{sen} \theta)/l$, a equação (10.10) se torna:

$$S_{\tau} = \frac{c'l + (W\cos\theta - pl)\tan\phi'}{l} \tag{10.11}$$

e o fator de segurança é dado por:

$$F_{S} = \frac{\sum_{A}^{B} \left[c' l + (W \cos \theta - pl) \tan \phi' \right]}{\sum_{A}^{B} W \sin \theta}$$
(10.12)

O método convencional das fatias foi aprimorado por Bishop (1955), que reconheceu a necessidade de se considerar as tensões verticais e horizontais produzidas nas bordas das fatias causadas pelas interações entre uma fatia e outra. A equação resultante para F_s é um pouco mais complicada que a equação (10.12), mas assume a

mesma forma. [Carson e Kirkby (1912) apresentam uma simples derivação.] Bishop e Morgenstern (1960) produziram uma série de tabelas e gráficos para simplificar a aplicação do método das fatias de Bishop. Morgenstern e Price (1965) generalizaram ainda mais a abordagem de Bishop, e sua técnica para taludes irregulares e superfícies de deslizamento em meios não homogêneos foi amplamente computadorizada. Os códigos computacionais que realizam a rotina de análise de problemas de estabilidade de taludes são amplamente utilizados nos dias atuais.



Figure 10.4 Análise de estabilidade de taludes por (a) arco circular e (b) método convencional de fatias; (c) forças atuantes no ponto C.

Para aplicar o método do equilíbrio limite em um determinado talude, seja via computador ou manualmente, a abordagem básica é medir $c' e \phi'$ para o material do talude, calcular W, l, $\theta e p$ para as várias fatias, e calcular o F_s para as várias superfícies de deslizamento em análise.

Dentre todos os dados necessários, provavelmente o mais sensível é a poropressão, *p*, ao longo dos planos potenciais de escorregamento. Se as questões econômicas permitirem, pode ser possível a instalação de piezômetros no talude até a profundidade prevista para o plano de ruptura. As cargas hidráulicas medidas, *h*, podem então ser convertidas em poro-pressões pela relação usual:

$$p = \rho g(h - z) \tag{10.13}$$

onde *z* é a elevação da entrada de água do piezômetro. Em muitos casos, entretanto, não é viável a instrumentação de campo, cabendo ser reexaminada a hidrogeologia dos taludes à luz das necessidades da análise de estabilidade de taludes.
O Efeito das Condições Hidrogeológicas na Estabilidade de Taludes de Solo

As cargas hidráulicas (e poro-pressões) nos taludes refletem as condições de fluxo subterrâneo, estacionário ou transitório, que ali existem. Das considerações feitas no Capítulo 6, deve ser claro que se estimativas razoáveis da configuração do nível d'água e da distribuição de tipos de solo pudessem ser feitas, seria possível prever a distribuição de poro-pressões ao longo de uma superfície de deslizamento potencial via construção de redes de fluxo ou com a ajuda de simulação analógica, numérica ou analítica.

Patton e Hendron (1974) observaram que análises geotécnicas de estabilidade de taludes, frequentemente, apresentam distribuições de poro-pressão incorretas, tais como aquelas que surgem no caso estático [Figura 10.5(a)], ou numa rede de fluxo do tipo "barragem de terra" [Figura 10.5(b)], que raramente ocorrem em encostas naturais. Um padrão de fluxo estacionário mais realista para materiais isotrópicos e homogêneos seria o da Figura 10.5(c). Para taludes e configurações de nível d'água mais complexos, ou para configurações de solo mais complexas, as várias técnicas de construção de redes de fluxo em regime estacionário discutidas no Capítulo 5, incluindo aquelas que consideram a face de percolação, estão à disposição do engenheiro geotécnico. Para um talude com fator de segurança próximo a 1, as diferenças entre as distribuições de poropressão, que podem surgir como resultado da escolha dentre os diversos sistemas de fluxo em encostas da Figura 10.5, podem bem determinar se a análise resultará em condições de estabilidade ou de ruptura.



Figura 10.5 Sistemas de fluxos de água subterrânea em taludes. (a) Estático; (b) comumente assumido, mas incorreto, sistema de fluxo; (c) sistema de fluxo típico em taludes (Patton e Hendron, 1974).

Se uma rede de fluxo estacionário for a alternativa escolhida para prever a distribuição de poro-pressão em uma análise de estabilidade de taludes, ela deverá ser

construída considerando o cenário mais crítico, que corresponde ao nível freático na posição mais elevada possível. Para taludes, onde pouco se sabe sobre a configuração do nível d'água, o caminho mais conservador é assumir o nível freático coincidente com a superfície do terreno.

Existem casos em que uma rede de fluxo local do tipo mostrado na Figura 10.5(c), mesmo com o nível freático na superfície do terreno, irá subestimar as poro-pressões no talude. Se o talude do projeto encontra-se na base de uma encosta muito mais longa em um vale profundo, por exemplo, toda a encosta pode fazer parte de uma área de descarga regional e poro-pressões anomalamente altas podem ocorrer ali. Considerações sobre o fluxo regional de água subterrânea tornam-se pertinentes para a análise de estabilidade de taludes nestes casos.

Na Seção 6.5, foi aprendido que os sistemas hidrológicos subterrâneos em encostas raramente são simples e raramente ocorrem em regime estacionário. A resposta hidrológica de uma encosta à precipitação, por exemplo, envolve uma interação complexa, transitória, saturada-insaturada que, normalmente, leva a uma elevação do nível freático, ainda que seja difícil de prever. A extensão e duração da elevação e o intervalo de tempo entre o evento de precipitação e a elevação do nível d'água resultante podem variar enormemente, dependendo da configuração da encosta, da intensidade e duração da chuva, das condições iniciais de umidade e das propriedades hidrogeológicas saturadas e insaturadas dos materiais das encostas

Considere a encosta na Figura 10.6(a). Elevações do nível d'água durante o período t_0 , t_1 , t_2 , . ., devido à precipitação R, irão provocar um aumento de poro-pressões p_c em função do tempo no ponto C da superfície de deslizamento potencial [Figura 10.6(b)].



Figura 10.6 (a) Posição transitória do nível freático durante a chuva num talude; (b) poro-pressão no ponto C durante e após um período chuvoso; (c) fator de segurança em função do tempo durante e após um período chuvoso.

Se a poro-pressão aumenta ao longo de todo o comprimento da superfície de deslizamento, tal como aconteceria numa pequena encosta durante uma precipitação

generalizada, o fator de segurança F_s diminuirá com o tempo [Figura 10.6(c)]. No momento em que F_s se torna menor que um, a ruptura ocorrerá. É fato comum, frequentemente observado (Terzarghi, 1950), que as rupturas de encosta ocorrem durante a estação chuvosa, ou após eventos de precipitação intensa ou de degelo. O mecanismo deflagrador dessas rupturas é o aumento da poro-pressão ao longo dos planos potenciais de ruptura.

Efeito das Condições da Água Subterrânea na Estabilidade de Taludes em Rochas

Para efeitos de análise da estabilidade de taludes, pode-se dividir as encostas de rocha em três categorias: (1) aquelas constituídas de rocha maciça, (2) aquelas com um número pequeno e finito de juntas que se interceptam e (3) aquelas que constituem maciços rochosos intensamente fraturados. A primeira destas - rocha maciça - é rara, e de qualquer forma, a maioria dos textos de mecânica das rochas indica que paredes rochosas verticais extremamente altas são possíveis na ausência de juntas e fraturas (veja, por exemplo, Jaeger, 1972). Obviamente, as pressões de fluidos não podem desempenhar um papel importante na estabilidade das encostas de rocha maciça.

A análise da estabilidade de taludes para o terceiro caso, a de um maciço rochoso intensamente fraturado, não é significativamente diferente da análise para solos. É possível definir superfícies circulares potenciais de deslizamento neste tipo de talude, e a abordagem usual de redes de fluxo para a previsão de poro-pressões nestas superfícies são válidas.

Restaram as encostas de rocha que possuem um pequeno número de superfícies de ruptura preferenciais devido a um padrão de fraturamento bem desenvolvido, mas relativamente espaçado. A análise da estabilidade de taludes neste tipo de ambiente geológico tem sido objeto de muitas pesquisas recentes no campo da mecânica de rochas (Jaeger, 1971; John, 1968; Londe et al., 1969; Patton e Hendron, 1974; Hoek e Bray, 1974). Como exemplo, considere a simples ruptura potencial em cunha da Figura 10.7. O bloco de rocha sob análise é limitado por uma junta basal com resistência ao cisalhamento dependente dos valores c' e ϕ ' da superfície planar e por uma trinca vertical de tração sem resistência ao cisalhamento. Se um "sistema de fluxo" estacionário existe neste simples sistema de fraturas, será um no qual a altura da água na trinca de tração permanecerá no nível mostrado e a superfície da junta permanecerá saturada (presumivelmente na presença de uma pequena nascente descarregando com alguma vazão Q no ponto onde a junta intercepta o talude). As distribuições de poropressão serão como as mostradas na figura e as forças resultantes de poro-pressão que atuam contra a estabilidade da cunha de rocha são aquelas apresentadas como U e V. Hoek e Bray (1974) calculam o fator de segurança para casos deste tipo pela relação:

Água Subterrânea e Problemas Geotécnicos / Cap. 10

$$F_{S} = \frac{c'l + (W\cos\theta - U - V\sin\theta)\tan\phi'}{W\sin\theta + V\cos\theta}$$
(10.14)

O principal interesse reside na natureza das distribuições de poro-pressão em taludes de rochas desse tipo e como os sistemas de fluxo de água subterrânea diferem nestes taludes com relação aos taludes em solo de geometria comparável. Patton e Deere (1971) fazem duas importantes observações a este respeito. Primeiro, sugerem que se poderia esperar distribuições de poro-pressão muito irregulares em taludes fraturados [Figura 10.8(a)] sob influência de feições estruturais individuais. Segundo, observam que as porosidades das rochas fraturadas são extremamente pequenas (0-10%) em comparação com as dos solos (20-50%). Isso leva a flutuações grandes e rápidas do nível d'água em taludes fraturados [Figura 10.8(b)] em resposta a eventos de precipitação ou degelo. Os aumentos de poro-pressão são mais altos nos taludes em rochas do que nos taludes em solo para uma dada precipitação, e a capacidade potencial de eventos de precipitação como mecanismos deflagradores de rupturas é, portanto, maior nos taludes em rocha. Lumb (1975) e Bjerrum e Jorstad (1964) apresentam resultados estatísticos que mostram uma alta correlação entre eventos de infiltração e rupturas de taludes em rochas intemperizadas e não intemperizadas.



Figura 10.7 Análise de estabilidade de talude de uma cunha de rocha (baseado em Hoek e Bray, 1974).

Falhas são feições estruturais que podem estar presentes em taludes de rochas e, hidrologicamente, podem desempenhar muitos papéis. As falhas que desenvolveram zonas espessas de rochas cisalhadas e cataclasadas e com pouco material de preenchimento *(gouge)* podem ser altamente permeáveis, enquanto aquelas que possuem uma camada fina (mas contínua) de *gouge* podem formar barreiras quase impermeáveis. A Figura 10.8(c) ilustra esquematicamente o efeito de duas possíveis configurações de falha na posição do nível d'água (e, portanto, na distribuição da poropressão em planos de deslizamento potenciais) em um talude rochoso.

Sharp, Maini e Harper (1972) realizaram simulações numéricas de fluxo subterrâneo em taludes rochosos homogêneos, intensamente fraturados, que possuem anisotropia nos seus valores de condutividade hidráulica. Taludes estratificados horizontalmente, em que a direção principal da anisotropia é horizontal, não desenvolvem poro-pressões tão grandes como em taludes onde a estratificação e a direção principal de anisotropia têm mergulho paralelo à face da encosta. A divergência muito grande no resultado da distribuição da carga hidráulica que eles apresentam entre os dois casos ilustram a importância de um entendimento detalhado do regime hidrogeológico de um talude para fins de análise de sua estabilidade.



Figura 10.8 Alguns aspectos do fluxo de água subterrânea em taludes rochosos. (a) Possíveis grandes diferenças em pressão de fluido em juntas de rochas adjacentes; (b) comparação de flutuações do nível d´água em taludes em solo poroso e taludes em rocha de baixa porosidade; (c) falha como uma barreira impermeável de água subterrânea e como um dreno subsuperficial de alta permeabilidade (baseado em Patton e Deere, 1971).

Hodge e Freeze (1977) apresentaram várias simulações com elementos finitos de distribuições de carga hidráulica em ambientes geológicos regionais que são propensos a grandes rupturas de estabilidade de taludes. A Figura 10.9 mostra o padrão de distribuição de carga hidráulica de uma falha de empurrão em uma sequência sedimentar hipotética que é comum na *Western Cordillera* (Deere e Patton, 1967). As altas poro-pressões indicadas pela linha potenciométrica na base da unidade *A* levam a um fator de segurança baixo para o talude sobrejacente inclinado conforme o mergulho.



Figura 10.9 Regime hidrogeológico em ambiente de rochas sedimentares submetidos a empurrões. A linha potenciométrica indica os valores de carga hidráulica na base da unidade *A* (baseado em Hodge & Freeze, 1977).

10.2 Água Subterrânea e Barragens

É seguro, provavelmente, dizer que poucos projetos de engenharia têm mais capacidade para atiçar a mente dos homens do que a concepção e construção de uma grande barragem. Na profissão de engenharia, há a excitação que um empreendimento de engenharia integrado e de porte naturalmente suscita. As tarefas habituais de assegurar a acurácia técnica dos cálculos de engenharia e de avaliar as ramificações econômicas das decisões de engenharia assumem uma importância especial quando envolvem o represamento de um rio. Fora da profissão, na sociedade em geral, paixões similares são despertadas. Podem ser aquelas de apoio - para melhoria de um sistema de abastecimento de água, ou de energia mais barata, ou a segurança de um novo sistema de controle de enchentes - ou podem ser aquelas de preocupação - para o potencial impacto causado pela invasão do homem no ambiente natural.

As preocupações da engenharia são, geralmente, centradas no local da barragem, e na primeira parte desta seção será visto o papel das águas subterrâneas nos aspectos de engenharia do projeto de barragens. As preocupações ambientais são mais frequentemente associadas ao reservatório e, na parte posterior da seção, examinaremos as interações ambientais que ocorrem entre um reservatório artificialmente represado e o regime hidrológico regional.

Tipos de Barragens e Rupturas de Barragens

Duas barragens nunca são exatamente iguais. Barragens individuais diferem em suas dimensões, projetos e finalidades. Elas diferem na natureza do local que ocupam e no tamanho do reservatório que represam. Uma óbvia classificação inicial separaria grandes barragens de uso múltiplo, pequenas em número, mas de grande impacto, do número muito maior de estruturas menores, tais como barragens de rejeitos, ensecadeiras, muros de contenção de inundações e vertedouros de transbordamento. Nesta apresentação, o papel das águas subterrâneas é examinado no contexto das grandes barragens, mas os princípios são igualmente aplicáveis às estruturas menores.

Krynine e Judd (1957) classificam grandes barragens em quatro categorias: barragens de gravidade, barragens de lajes e contrafortes, barragens em arco e barragens de terra, e barragens de enrocamento. As três primeiras representam estruturas de concreto impermeável que não permitem a percolação da água através delas ou acúmulo de poro-pressões dentro delas. Estas três são diferenciadas com base na sua geometria e pelos mecanismos através dos quais elas transferem as cargas de água para suas fundações. Uma barragem de gravidade possui um eixo que se estende através de um vale de uma ombreira a outra em uma linha reta, ou muito próximo disto. Sua seção transversal estrutural é macica, geralmente trapezoidal, mas aproximando-se de um triângulo em alguns casos. Uma barragem de laje e contraforte tem uma seção transversal consideravelmente mais fina que uma barragem de gravidade, mas que é sustentada por um conjunto de contrafortes verticais alinhados perpendicularmente ao eixo da barragem. Uma barragem em arco tem um eixo curvo, com face convexa para montante. Nos casos mais espetaculares, sua seção pode ser um pouco maior que uma muro de concreto reforçado, frequentemente com menos que 6 m de espessura. Em uma barragem de gravidade, a carga hidráulica é transmitida para as fundações através da própria barragem; em uma barragem de contrafortes, a carga é transmitida pelos contrafortes; e em uma barragem em arco, a carga é transmitida para as ombreiras de rocha pela ação compressiva do arco. Todos os três tipos de barragens de concreto devem ser fundados na rocha, e o papel da água subsuperficial é, portanto, limitado ao fluxo de águas subterrâneas e ao desenvolvimento de poro-pressões que podem ocorrer nas rochas das ombreiras e das fundações.

Na primeira metade do século XX, a maioria das grandes barragens foi construída com concreto em fundações rochosas. No entanto, nos últimos anos, como os melhores locais para construção de barragens se esgotaram e com a mudança da relação econômica entre custos de construção com concreto e de movimentação de terra, houve uma mudança brusca no sentido de se construir barragens de terra e de enrocamento. Estas barragens derivam sua estabilidade de uma seção transversal maciça e, como resultado, elas podem ser construídas em quase qualquer local, em fundações de rocha ou solo. Do ponto de vista hidrológico, a propriedade primária que diferencia barragens de terra de barragens de concreto é que elas são permeáveis até certo ponto. Elas permitem um fluxo limitado de água através de sua seção transversal e permitem o desenvolvimento de poro-pressões dentro de seu corpo. Existem, basicamente, cinco eventos que podem levar a uma ruptura catastrófica da barragem: (1) galgamento da barragem por uma onda de inundação devido à capacidade insuficiente dos vertedores, (2) movimento dentro das fundações ou ombreiras de rochas em planos de fraqueza geológica, (3) desenvolvimento de grandes subpressões na base da barragem, (4) erosão por *piping* no pé da barragem, e (5) rupturas de taludes na face a montante ou a jusante da barragem. Os três primeiros desses mecanismos de ruptura podem ocorrer tanto em barragens de concreto como de terra; os dois últimos são limitados às barragens de terra e de enrocamento.

Há também um sexto modo de ruptura – vazamento excessivo do reservatório – que raramente é catastrófico, mas que representa uma falha tão séria no projeto quanto qualquer um dos cinco primeiros. Naturalmente, o vazamento pelas rochas da fundação da represa sempre ocorre em algum grau, e nas represas de terra, há sempre algum vazamento pela própria barragem. Essas perdas são, geralmente, cuidadosamente analisadas durante o projeto de uma barragem. As perdas inesperadas ocorrem mais frequentemente pelas rochas das ombreiras ou do reservatório em algum ponto distante da represa. Há mesmo alguns casos históricos (Krynine e Judd, 1957) com vazamentos tão excessivos que impossibilitaram a retenção de água pelas barragens. Os engenheiros precisam de métodos de previsão para as taxas de vazamento, grandes ou pequenas, porque as taxas são uma parte importante do balanço hidrológico onde se baseiam as análises de custo-benefício de barragens.

A presença de água subterrânea é uma característica típica em locais de barragens. Dos seis modos de ruptura listados, as águas subterrâneas desempenham um papel importante em cinco deles – ruptura geológica, ruptura por subpressão, rupturas por *piping*, ruptura de taludes e rupturas por percolação. Nos próximos itens, serão examinados com mais detalhes os vários mecanismos de ruptura, olhando para algumas das características de projeto que são incorporadas em barragens para fornecer salvaguardas contra rupturas. Para a primeira seção, que trata de represas de concreto sobre fundações de rocha, Jaeger (1972), Krynine e Judd (1957) e Legget (1962) fornecem textos de referência úteis. Para as discussões que tratam de barragens de terra e enrocamento, os textos de especialidade de Sherard et al. (1963) e Cedergren (1967) são inestimáveis. Um livro de Wahlstrom (1974) sobre técnicas de exploração de locais de barragens contém muito material de interesse hidrogeológico.

Percolação em Barragens de Concreto

Para examinar os mecanismos de ruptura nos planos geológicos de fraqueza, considere a seção transversal da Figura 10.10(a) através de uma barragem de gravidade de concreto, impermeável e sua fundação rochosa subjacente. Se a elevação do nível do reservatório no lado montante da barragem é h_1 e a elevação de água à jusante da barragem for h_2 , uma rede de fluxo em estado estacionário pode ser construída no semiespaço infinito com base nas condições de fronteira $h = h_1$ em *AB*, $h = h_2$ em *CD*, e *BC* impermeável. A rede de fluxo mostrada na Figura 10.10(a) é para um meio homogêneo e isotrópico. As cargas hidráulicas, as cargas de pressão e a pressão dos fluídos (e poropressões) que existem em qualquer ponto do sistema são independentes da condutividade hidráulica do meio, embora as velocidades de fluxo e os taxas de percolação dependam obviamente deste parâmetro. Deve ficar claro que as cargas hidráulicas e as pressões dos poros em qualquer ponto E serão maiores após o enchimento do reservatório do que eram antes da construção da barragem, e que eles serão ainda maiores quando o reservatório estiver no nível máximo de operação do que quando o reservatório estiver em níveis inferiores. Se existe um plano preexistente de fraqueza geológica (falha, zona de cisalhamento ou plano de juntas principal) passando pelo ponto *E*, as discussões da Seção 10.1 se aplicam. As poro-pressões mais altas em *E* irão reduzir a resistência ao cisalhamento no plano e a resistência a deslocamentos potenciais. A barragem de arco de Malpasset, perto de Frejus, na Franca, é o exemplo clássico de uma ruptura de barragem, em dezembro de 1959 (Jaeger, 1972), desencadeada por pequenos movimentos num plano de fraqueza nas rochas da fundação sob a barragem. No desastre de Malpasset, mais de 400 pessoas foram mortas e grande parte da cidade de Frejus foi destruída.



Figura 10.10 (a) Rede de fluxo; (b) diagrama de equilíbrio de forças para barragem de concreto numa fundação permeável.

A abordagem de rede de fluxo também pode ser utilizada para examinar as subpressões na base de uma barragem. Dados os valores da carga hidráulica da rede de fluxo, pode-se calcular as pressões de fluido ao longo da linha *BC* na Figura 10.10(a) a partir da relação usual $p = \rho g(h - z)$. As elevações de todos os pontos em *BC* são idênticas, o gradiente de pressão de fluidos ao longo de *BC* será o mesmo que para a carga hidráulica. Na Figura 10.10(b), a natureza das subpressões na base da barragem e a força resultante *U* são ilustradas esquematicamente.

Para analisar a estabilidade da barragem contra deslizamento, seria também necessário considerar as cargas de água P_1 e P_2 e o peso W da barragem. O critério de ruptura de Mohr Coulomb, ou qualquer outro critério que descreve a resistência devido ao atrito ao movimento ao longo do contato basal entre a barragem e sua fundação, poderia então ser usado para calcular um fator de segurança. Escorregamentos de

barragens de concreto são raramente o resultado de uma avaliação incorreta de P_1 , P_2 ou W. Eles são, geralmente, o resultado de subpressões inesperadas nas rochas de fundação. A ruptura na barragem de St. Francis perto de Saugus, Califórnia, em março de 1928, levou a 236 mortes e vários milhões de dólares de danos materiais (Krynine e Judd, 1957). A causa primária da ruptura foi o amolecimento e desintegração de uma formação conglomerática que compunha as rochas de fundação de uma ombreira, mas as águas percolantes constituíram um agente erosivo primário, e as subpressões podem também ter contribuído para o acidente.

Impermeabilização e Drenagem das Fundações de Barragens

A impermeabilização das formações rochosas é, provavelmente, mais uma arte do que uma ciência. É, entretanto, uma arte que é baseada no entendimento das propriedades hidrogeológicas da rocha e da natureza do fluxo da água subterrânea nos sítios de barragens. O termo impermeabilização (*grouting*), se refere à injeção de um agente selante nas porções mais permeáveis das rochas da fundação. Normalmente, o impermeabilizante é uma mistura de cimento puro e água, em uma proporção de cimento/água de 1:7 até 1:10. Algumas misturas contêm cal, argila ou asfalto, e nos últimos anos têm sido utilizados selantes químicos. Na maioria dos casos, a feição permeável que está sendo impermeabilizada é um sistema de juntas que existe na fundação rochosa da barragem. Em outros casos, um programa de impermeabilização pode objetivar o tratamento de zonas de falhas, cavidades de dissolução, ou horizontes de alta permeabilidade em rochas sedimentares ou vulcânicas.

A impermeabilização é executada por três razões: (1) para reduzir o vazamento sob a barragem, (2) para reduzir subpressões e (3) para fortalecer a fundação em rochas fraturadas. Para estes fins, há dois tipos de impermeabilização utilizados na maioria dos sítios de barragens: *impermeabilização de consolidação* e *cortina de impermeabilização*. O propósito da impermeabilização de consolidação do maciço rochoso é fortalecer as rochas da fundação. Isto é feito com a injeção sob baixas pressões em furos rasos, com o objetivo de selar as maiores fendas e aberturas. Na barragem Norris, no Tennessee, que tem sua fundação em calcários e dolomitos (Krynine e Judd, 1957), foi feita a consolidação do maciço rochoso de toda a estrutura.

A cortina de impermeabilização é projetada para reduzir tanto o vazamento quanto às subpressões. A cimentação é feita com altas pressões de injeção em furos com até 100 m de profundidade. A cortina é usualmente criada em uma linha de furos simples ou dupla localizada sob a porção à montante da barragem e alinhados paralelamente ao eixo da barragem. É frequentemente utilizado o método *split-spacing*, com injeção inicial partir de furos a cada 8 m, por exemplo; posteriormente, os furos são inseridos em centros de 4 m, 2 m e até 1 m. São realizados testes em piezômetros em furos secundários e terciários antes da injeção para testar a eficiência da impermeabilização já feita. Nas operações de impermeabilização, geralmente, são

especificadas as entradas mínimas admissíveis do agente selante e as pressões máximas de injeção. Em alguns casos, a impermeabilização é feita até que haja uma injeção nula ("recusa" de impermeabilização). As pressões de injeção devem ser limitadas para evitar a elevação superficial da rocha, surgências na superfície e enfraquecimento das rochas da fundação.



Figura 10.11 Perfis de subpressão e redes de fluxo de configurações de cortinas de injeção e de drenagem.

Não há dúvidas que uma cortina de impermeabilização eficaz reduz a percolação sob uma barragem, mas existe uma considerável controvérsia sobre o papel da cortina de injeção na redução de subpressões. A Figura 10.1(a) mostra a rede de fluxo sob uma barragem de concreto sobre uma fundação de rochas homogêneas e isotrópicas,

532

limitadas por uma formação impermeável na base. As subpressões ao longo da linha AB na base da barragem estão apresentadas esquematicamente nos gráficos à direita. Se uma cortina de impermeabilização vertical é construída [Figura 10.1(b)], a rede de fluxo é consideravelmente alterada e, em teoria, o perfil de subpressão ao longo de AB é significativamente reduzido. Entretanto, Casagrande (1961) apontou que a eficiência teórica sugerida pela Figura 10.11(b) raramente é constatada. Primeiramente, não é possível desenvolver uma cortina que reduza a condutividade hidráulica a zero ao longo de seu comprimento; e, em segundo lugar, a geometria da cortina mostrada na Figura 10.11 (b) é um tanto enganadora em relação à escala. A Figura 10.11(c) apresenta a rede de fluxo que deveria existir para uma cortina com uma condutividade hidráulica de um décimo da rocha não cimentada; a Figura 10.11(d) mostra a rede de fluxo que existiria para uma zona impermeabilizada com as dimensões mais coerentes com as barragens usuais. A redução da subpressão, em ambos os casos, é significativamente menor do que a mostrada na Figura 10.11 (b). Casagrande observa que as subpressões são atualmente mais efetivamente reduzidas pela drenagem [Figura 10.11(e)]. Entretanto, a presença de um dreno induz a uma fuga maior ainda do reservatório do que ocorreria em condições naturais. É prática comum o uso integrado de uma cortina impermeabilizante para reduzir a percolação atrás de uma cortina para reduzir as subpressões.

O projeto hidrelétrico Grand Rapids, em Manitoba, representa um caso histórico de impermeabilização inigualável (Grice, 1968; Rettie e Patterson, 1963). O projeto envolveu 25 km de diques de terra, formando um reservatório com uma área maior do que 5000 km², em uma região sobre dolomitos altamente fraturados. A cortina de impermeabilização atingiu até 70 m de profundidade a partir de furos espaçados menos de 2 m entre si em todo o comprimento dos diques. Grice (1968) observa que a cortina de cimento reduziu a percolação através da formação impermeabilizada em 83%, mas induziu fluxos maiores através da rocha não impermeabilizada subjacente. Ele estima que o programa de impermeabilização reduziu a fuga do reservatório em 63%.

Percolação em Fluxo Estacionário Através de Barragens de Terra

Rupturas de barragens de terra e de enrocamento podem ser resultantes de percolação excessiva, de *pipings* pelo pé da barragem, ou de instabilizações do talude de jusante da barragem. Todos os três podem ser analisados com a ajuda de redes de fluxo em regime estacionário. Para as raras situações onde uma barragem de terra é construída sobre uma formação impermeável [Figura 10.12(a)], a rede de fluxo pode se limitar à barragem propriamente dita. Onde os materiais da fundação são também permeáveis [Figura 10.12 (b)], a rede de fluxo deve incluir todo o sistema barragem-fundação.



Figura 10.12 Redes de fluxo para uma barragem de terra homogênea e isotrópica numa (a) fundação impermeável e (b) numa fundação permeável.

Quando se reconhece que a seção transversal de uma barragem constitui um regime de fluxo saturado e não saturado, não é comum na análise de engenharia considerar a porção não saturada do sistema. A abordagem de superfície livre salientada na Seção 5.5 e na Figura 5.14 é quase que universalmente empregada. Na Figura 10.13, o fluxo é assumido como concentrado na porção saturada *ABEFA*. A superfície freática *BE* é assumida como uma linha de fluxo. As cargas especificada são $h = h_1$ em *AB* e h = z na face de exfiltração *EF*. A posição do ponto de saída deve ser determinada por tentativa e erro. As redes de fluxo da Figura 10.12 exemplificam o tipo de rede de fluxo resultante. Os textos de engenharia sobre percolação de água subterrânea, como Harr (1962) e Cedergren (1967), fornecem muitos exemplos de redes de fluxo em barragens de terra.



Figura 10.13 Problema do valor de fronteira para um sistema de fluxo saturado-insaturado numa barragem de terra.

Considerem, agora, a questão do *piping*. O mecanismo de *piping* pode ser explicado em termos de forças que existem num grão individual de solo num meio poroso durante o fluxo. O fluxo de água pelo grão de solo ocorre em resposta a um gradiente de energia. (Relembre da Seção 2.2 que o potencial hidráulico foi definido em termos de energia por unidade de massa do fluido percolante). Uma medida desse gradiente é fornecida pela diferença de carga hidráulica Δh entre as faces jusante e montante do grão. A força que age no grão devido à diferença de carga é conhecida como *força de percolação*. Ela é exercida na direção de fluxo e pode ser calculada (Cedergreen, 1967) pela expressão:

$$F = \rho g \Delta h A \tag{10.15}$$

onde *A* é a área da seção transversal do grão e ρ é a massa específica da água. Se multiplicar a Eq. (10.15) por $\Delta z/\Delta z$ e tratar *A* como a área da seção transversal que engloba muitos grãos, tem-se a expressão para a força de percolação durante o fluxo vertical por um volume unitário do meio poroso com *V* = *A* Δz = 1. Colocando a expressão resultante em forma diferencial:

$$F = \rho g \frac{\partial h}{\partial z} \tag{10.16}$$

A força de percolação é, portanto, diretamente proporcional ao gradiente hidráulico $\partial h/\partial z$. Em áreas com fluxo descendente de água subterrânea, as forças de percolação agem na mesma direção das forças gravitacionais, mas em áreas com fluxos ascendentes, elas se opõem às forças gravitacionais. Se a força de percolação ascendente em qualquer ponto de descarga de um sistema de fluxo [digamos, no ponto A na Figura 10.12(b)] excede a força gravitacional descendente, o *piping* irá ocorrer. Grãos de solo serão carreados pelo fluxo de percolação e a barragem será solapada.

A força gravitacional descendente é devido ao peso submerso do meio poroso saturado. Um solo com uma massa específica $\rho_s = 2,0$ g/cm³ tem uma massa submersa $(\rho_b = \rho_s - \rho)$ que é quase exatamente igual a massa específica da água, $\rho = 1,0$ g/cm³. Para este muito característico valor de ρ_s , a força de percolação excederá a força gravitacional para todos os gradientes hidráulicos superiores a 1,0. Um teste simples para o *piping* é, portanto, examinar a rede de fluxo para um projeto proposto de barragem e calcular o gradiente hidráulico em todos os pontos de descarga. Se houver gradientes nestes pontos que se aproximam de 1,0, uma melhoria no projeto é necessária.

Um modo final de ruptura no caso de *piping* é usualmente a instabilização de taludes na face de jusante. A instabilização de taludes pode também ocorrer lá se a poro-pressão criada perto da face pelo sistema de fluxo interno for grande demais. O método do equilíbrio-limite para a análise de estabilidade de taludes, introduzido na seção prévia, é tão aplicável para barragens de terra como para taludes.

Para evitar as condições hidráulicas que levam ao *piping* ou a instabilização de taludes em barragens de terra, os projetistas de barragem podem incorporar muitas feições diferentes no projeto. As Figuras 10.14(a) e (b) ilustram como um sistema interno de drenagem ou um dreno de pé podem servir para reduzir as cargas hidráulicas no talude de jusante de uma barragem de terra. A Figura 10.14(c) ilustra uma barragem zonada com um espaldar de jusante cinco vezes mais permeável do que o núcleo central. Uma consequência desta configuração é um ponto de percolação de água na face de jusante mais baixo. Se o contraste entre o núcleo e o material no espaldar for ainda maior, e se um sistema de drenagem for incorporado, [Figura 10.14(d)], a análise de fluxo interno se reduz apenas à análise de fluxo através do núcleo. O material do espaldar e o dreno agem como se fossem infinitamente permeáveis. A Figura 10.14(e) mostra a influência de um trincheira de vedação parcial, com prolongamento para baixo do núcleo impermeável, no fluxo por um um material de fundação permeável. O

prolongamento desta trincheira de vedação até a fronteira basal da camada de fundação permeável seria ainda mais efetivo.



Figura 10.14 Feições de projeto para barragens de terra e de enrocamento (baseado em Cedergreen, 1967).

Fluxo Estacionário por Barragens de Terra

As instabilizações na face de montante de uma barragem de terra são, geralmente, o resultado de rebaixamentos rápidos do nível de um reservatório. No nível máximo de

operação do reservatório, os efeitos de altas poro-pressões na face são compensados pelo peso da água sobrejacente do reservatório. Após um rápido rebaixamento de nível, as poro-pressões elevadas permanecem, mas o suporte foi removido. Se a dissipação transitória destas poro-pressões ocorrer rapidamente, isto é, se a drenagem transitória da face da barragem for rápida, instabilizações podem se desenvolver na superfície de deslizamento crítica com consequentes escorregamentos do talude. A Figura 10.15(a) é uma ilustração esquemática da resposta transitória para a redução rápida de nível em uma barragem de terra não-zonada. A Figura 10.15(b) mostra a natureza da segurança oferecida contra esse tipo de ruptura pela presença de um material de alta permeabilidade no espaldar.



Figura 10.15 Resposta transitória da superfície freática numa barragem de terra ao rebaixamento rápido do nível d'água do reservatório. (a) Barragem homogênea; (b) barragem zonada com espaldar de jusante permeável.

Freeze (1971a) afirmou que o fluxo transitório em barragens de terra é um processo saturado-insaturado; e, especialmente no caso de núcleos de argila, o regime de fluxo pode ser altamente dependente das propriedades hidráulicas insaturadas do material utilizado no maciço. No entanto, não é comum na prática de engenharia investigar as propriedades insaturadas dos materiais utilizados, de modo que as abordagens de superfície livre de De Wiest (1962) e Dicker (1969), que consideram apenas o fluxo saturado, são de grande importância prática na análise de percolações transitórias através de barragens de terra.

Há um outro mecanismo de ruptura em barragens de terra que apresenta implicações transitórias, que é a detonação de movimentos de massa por liquefação devido a terremotos. Cedergren (1967) observa que a máxima segurança contra a liquefação é proporcionada por barragens com as menores zonas de saturação no espaldar de jusante. Conclui que toda barragem deve ser bem drenada, nem que seja para apenas melhorar a estabilidade durante sismos.

Impactos Hidrogeológicos em Reservatórios

O enchimento de um reservatório a montante de uma barragem pode ter um impacto significativo em vários sistemas ambientais existentes na bacia hidrográfica. O regime hidrológico é afetado de maneira mais direta: os padrões de escoamento são influenciados à montante e à jusante do reservatório, e vazões são alteradas no tempo e no espaço. Um novo reservatório também gera uma forte readequação do regime de erosão-sedimentação na bacia hidrográfica. A carga de sedimentos à montante é armazenada no reservatório e a erosão à jusante é ampliada. Estas consequências ambientais foram reconhecidas desde os primeiros dias de construções de barragens, porém, só recentemente os ecologistas têm sido capazes de documentar um impacto provavelmente de maior importância. É agora evidente que os reservatórios frequentemente causam perturbações alarmantes numa variedade de ecossistemas, incluindo aqueles relacionados aos peixes e à vida selvagem e peixes e nos padrões de vegetação. Em muitos casos, a natureza do reajuste ecológico é controlada pela disponibilidade de água, e isso, por sua vez, depende, em certa medida, das mudanças que foram induzidas no regime hidrogeológico.

A construção de um reservatório em um vale que atua como uma área de descarga regional produz tanto reajustes transitórios como mudanças permanentes e de longo prazo no sistema hidrológico adjacente ao reservatório. Durante a subida inicial do nível do reservatório, um sistema de fluxo transitório é induzido nas margens do reservatório. À medida que as áreas limítrofes do reservatório são preenchidas, há uma reversão na direção do fluxo e ocorre um influxo da água do reservatório para o sistema de águas subterrâneas. O mecanismo é idêntico ao de armazenamento de água nas margens dos córregos durante inundações (Secção 6.6). Para reservatórios que podem ter dezenas ou centenas de milhares de quilômetros de comprimento e os aumentos do nível da água que podem ser de 30 m ou mais, a significância quantitativa destes processos de fluxo transitório pode ser considerável.

O resultado final do reajustamento transitório inicial é um conjunto de mudanças permanentes e de longo prazo no regime hidrogeológico regional. Eleva-se o nível das superfícies freáticas, as cargas hidráulicas aumentam nos aquíferos, e as taxas de descarga do sistema de fluxo subsuperficial na direção do vale é reduzido. Se as elevações da superfície freática antes do represamento forem baixas, um aumento da superfície freática regional pode ser benéfica, na medida que a melhoria das condições de umidade em solos próximos da superfície podem auxiliar na produção agrícola. Por outro lado, se os níveis da superfície freática já estiverem próximos da superfície, a influência pode ser prejudicial. Os solos podem ficar encharcados, e existe a possibilidade da salinização do solo por meio do aumento da evaporação. Em aquíferos mais profundos, o aumento das cargas hidráulicas reduzirá as alturas de bombeamento e em situações raras pode causar artesianismo em poços que, anteriormente, tinham níveis estáticos abaixo da superfície do solo.

As análises preliminares que conduzem a um projeto de reservatório devem incluir previsões do impacto hidrogeológico. Os métodos preditivos de simulação de uso corrente foram adaptados a partir dos métodos de análise do armazenamento nas margens. A resposta transitória inicial do nível freático pode ser modelada com um modelo saturado baseado nos pressupostos de Dupuit-Forchheimer (Hornberger et al., 1970), ou com uma análise saturada-insaturada mais complexa (Verma e Brutsaert, 1970). Aumentos transitórios na carga hidráulica em um aquífero confinado hidraulicamente conectado podem ser previstos com a porção subsuperficial do modelo acoplado de interação fluxo-aquífero de Pinder e Sauer (1971). Todos estes métodos requerem o conhecimento das taxas de flutuação do nível do reservatório e as propriedades hidrogeológicas saturada e/ou insaturada das formações geológicas das vizinhanças do reservatório. Métodos semelhantes podem ser usados para prever a resposta hidrogeológica às flutuações operacionais no nível do reservatório. Esta aplicação tem muito em comum com a avaliação do fluxo transitório através de barragens de terra, como discutido anteriormente nesta seção.

Uma vez que o nível operacional de um reservatório foi atingido, as flutuações sazonais e operacionais no nível d'água são relativamente pequenas em comparação com a subida inicial, e os efeitos transitórios tornam-se menos importantes. A previsão de mudanças permanentes e de longo prazo no regime hidrogeológico pode ser feita com um modelo estacionário, onde a carga hidráulica na fronteira do reservatório é tomada como o nível de operação máximo do reservatório. As simulações podem ser feitas em seções verticais bidimensionais verticais alinhadas ortogonalmente ao eixo do reservatório, ou em seções horizontais bidimensionais através de aquíferos específicos. As soluções são normalmente obtidas numericamente com a ajuda de um computador (Remson et al., 1965), ou com modelos análogos do tipo descrito na secção 5.2 (van Everdingen, 1968a).

Se a presença de um reservatório influencia o ambiente hidrogeológico, este também influencia um reservatório. Aos olhos de um projetista de uma barragem, a questão da interação é enquadrada no último sentido. Em adição a questão primária do suprimento hidrológico e a questão secundária da sedimentação no reservatório, os projetistas de barragens devem considerar três possíveis problemas geotécnicos em conexão com o projeto do reservatório: (1) vazamento do reservatório em outros pontos que não da própria barragem, (2) estabilidade dos taludes marginais aos reservatórios, e (3) geração de sismos. Cada um desses fenômenos é influenciado pelas condições da água subterrânea, ou diretamente ou via efeitos de poro-pressão.

O vazamento de reservatórios em pontos afastados da barragem não é incomum. Foi um problema recorrente em várias barragens construídas em terrenos de calcários pela Agência do Vale do Tennessee durante a primeira metade do século XX. A estabilidade dos taludes marginais aos reservatórios, particularmente sob condições de variação dos níveis de água, é um aspecto importante do projeto da barragem. Isso tem sido especialmente verdadeiro desde o espectacular rompimento do reservatório Vaiont, na Itália, em 1963. Nesse local, um enorme escorregamento atingiu o reservatório, envolvendo 200-300 milhões de m³ de material, criando uma onda de 250 m de altura, que galgou a barragem e inundou com 300 milhões de m³ de água o vale à jusante. Jaeger (1972) relata que quase 2500 vidas foram perdidas neste desastre.

O enchimento de um reservatório também altera as condições de tensão em profundidade. A carga de água do reservatório aumenta as tensões totais, e este efeito, junto com o aumento da pressão do fluido provocado pelo reajustamento hidrogeológico, influencia as tensões efetivas em profundidade. Carder (1970) documenta um grande número de casos históricos onde o represamento causou atividade sísmica.

10.3 Entrada de Água Subterrânea em Túneis

Provavelmente, não há projeto de engenharia que exija um casamento mais compatível entre geologia e engenharia do que a construção de um túnel. Considerações sobre a litologia local e regional, estratigrafia e sobre estrutura geológica influenciam não somente a escolha das rotas, mas também os métodos de escavação e de suporte. Um texto de Wahlstrom (1973) salienta a história e o desenvolvimento da escavação de túneis e enfatiza o papel da geologia no seu planejamento. Krynine e Judd (1957) e Legget (1962) fornecem discussões informativas, mas menos detalhadas de escavação de túneis no contexto de um tratamento global da geologia de engenharia.

A literatura sobre túneis contém referências a muitos casos históricos em diversos ambientes geológicos, mas enquanto a litologia, a estratigrafia e a estrutura variam de caso para caso, há uma feição que é notadamente comum. Caso após caso, o principal problema geotécnico encontrado durante a construção de túneis envolveu o afluxo de água subterrânea. Algumas das experiências mais desastrosas na escavação de túneis foram o resultado da intercepção de grandes fluxos de água provenientes de rochas altamente fraturadas e saturadas de água. Os especialistas em túneis de todo o mundo sabem que no planejamento de um túnel é primordial identificar a natureza das condições das águas subterrâneas a serem encontradas.

Se os fluxos de água subterrânea forem antecipadamente previstos, é possível criar sistemas de drenagem adequados. Onde os túneis podem ser construídos em aclive, o próprio túnel funcionará como um sistema de drenagem primária. Porém, onde os túneis devem ser escavados em declive ou de uma frente de escavação a partir de um eixo, são necessárias instalações de drenagem mais complexas, envolvendo bombas e tubulações. Em ambos os casos, as exigências de projeto tornam importante a previsão correta das quantidades e as taxas de entrada de água que possam ocorrer no túnel. Em alguns casos, provou-se possível reduzir os afluxos de água subterrânea com

impermeabilização com caldas de cimento, mas esta abordagem raramente é válida quando ocorrem afluxos muito grandes e inesperados.

Nesta seção, primeiro será examinado o papel que um túnel desempenha no sistema hidrogeológico regional. Nas subseções seguintes, serão descritos dois casos históricos, e serão vistos alguns métodos de análise preditiva.

Um Túnel como Dreno em Estado Estacionário ou Transitório

De maneira geral, um túnel funciona como um dreno. Considere, para fins ilustrativos, um túnel infinitamente longo em um meio poroso, isotrópico e homogêneo. Se a carga de pressão nas paredes do túnel é considerada como atmosférica e se o nível freático é mantido à elevação constante, uma rede de fluxo em regime estacionário do tipo mostrado na Figura 10.16(a) pode ser construída. Se a condutividade hidráulica do meio é conhecida, a taxa de entrada das águas subterrâneas Q_0 por unidade de comprimento do túnel pode ser calculada a partir da análise quantitativa de redes de fluxo.

De fato, mesmo se formações geológicas fossem heterogêneas e anisotrópicas, uma análise da redes de fluxo, embora um pouco mais complicada, poderia fornecer as taxas de entrada de água em regime estacionário, considerando que os valores necessários de condutividade hidráulica pudessem ser determinados para as diversas formações.

A abordagem em estado estacionário é válida desde que a superfície freática não seja rebaixada pelo túnel. No entanto, para formações rochosas com porosidade e armazenamento específico baixos, é improvável que o regime estacionário se mantenha por muito tempo na presença de um túnel. É mais provável [Figura 10.16(b)] que um sistema de fluxo transitório se desenvolverá com o rebaixamento do nível freático acima do túnel. Nesse caso, a taxa inicial de entrada em estado estacionário Q_0 por unidade de comprimento do túnel diminuirá em função do tempo.

Se as condições geológicas forem sempre simples e um túnel infinitamente longo pudesse ser instantaneamente escavado, o cálculo dos afluxos seria uma questão simples. Infelizmente, a geologia ao longo de um túnel é raramente tão homogênea quanto o uso das seções transversais bidimensionais da Figura 10.16 iria implicar. Geralmente, há uma sequência alternada de formações mais permeáveis e menos permeáveis, e os afluxos ao longo de um túnel são raramente constantes no espaço, muito menos no tempo. Muitas vezes, são afluxos extremos, provenientes de uma zona de permeabilidade alta, pequena e inesperada, que leva às maiores dificuldades. Depósitos de areia e cascalho não consolidados e de estratos sedimentares permeáveis, como arenito ou calcário, podem levar a problemas de água. Mais frequentemente, há feições secundárias e muito localizadas, como cavidades de solução e zonas de fratura associadas a falhas ou a outras feições estruturais, que levam aos maiores influxos na face.



Figura 10.16 Túnel em (a) estado estacionário e (b) com drenagem transitória.

Em suma, então, os escavadores de túneis devem estar preparados para lidar com dois tipos principais de afluxos de águas subterrâneas: (1) afluxos regionais ao longo da linha do túnel e (2) afluxos catastróficos na face. O primeiro tipo pode normalmente ser analisado com uma rede de fluxo em regime estacionário. Os fluxos são relativamente pequenos e diminuem lentamente com o tempo. Geralmente, é possível planejá-los com sistemas de drenagem de túneis. Fluxos do segundo tipo são muito difíceis de prever. Eles podem ser muito grandes, mas diminuem rapidamente com o tempo. É difícil projetar sistemas de drenagem econômicos para eles, que geram um risco acentuado se o túnel estiver em declive ou a partir de uma frente fechada. Fluxos superiores a 1000 l/s foram registrados nas frentes de escavação de vários túneis durante a sua construção (Goodman et al., 1965).

Riscos Hidrogeológicos na Escavação de Túneis

Grandes entradas de água subterrânea nos túneis são, por vezes, associadas a altas temperaturas e gases nocivos. Temperaturas altas, geralmente, ocorrem em túneis profundos sob influência do gradiente geotérmico, ou em áreas de atividade vulcânica ou sísmica recente. Gases explosivos, como o metano, ocorrem em carvões e folhelhos, e a indústria de mineração de carvão, há muito tempo, aprendeu a respeitar o seu poder. Na escavação de túneis, no entanto, geralmente, é difícil antecipar sua ocorrência.

Na construção do túnel Tecolate (Trefzger, 1966), todos os principais perigos ocorreram juntos, tornando-se um estudo de caso clássico de campo. O túnel Tecolate foi construído através das montanhas de Santa Inês, 19 quilômetros a noroeste de Santa Barbara, Califórnia, durante o período 1950-1955. Tem 10,3 km de comprimento e 2,1 m de diâmetro. É um aqueduto que transporta água de um reservatório de abastecimento para a região metropolitana de Santa Bárbara. O túnel penetra numa sequência de folhelhos mal consolidados, siltitos, arenitos e conglomerados, e cruza uma falha principal e outras várias menores. As principais entradas de água subterrânea foram encontradas com temperaturas variando entre 11 e 41°C na face. Os maiores influxos na face atingiram 580 l/s a temperaturas de até 40°C. Um fluxo de 180 l/s atrasou a construção por 16 meses e resistiu a todas as tentativas de impermeabilização. Todos os afluxos vieram de siltitos e arenitos intensamente fraturados. Acredita-se que as altas temperaturas foram devidas ao calor residual provenientes de falhas geológicas recentes. Para lidar com as condições quase insuportáveis no túnel, os trabalhadores trafegavam em carros de minas imersos até os pescoços em água fria.

O túnel de São Jacinto, perto de Banning, Califórnia (Thompson, 1966), é um componente do aqueduto do rio Colorado, que leva a água da bacia do Colorado para a área de Los Angeles. Os estudos geológicos de pré-construção levaram à conclusão de que o tipo de rocha predominante seria um granito maciço. Apesar de alguma indicação de falhamento ter sido constatada, ninguém visualizou os enormes volumes de água que mais tarde se verificaram associadas a estas características estruturais.

O túnel foi escavado a partir de dois emboques a partir de um *shaft* central. Com o túnel escavado apenas cerca de 50 m deste *shaft*, um grande fluxo de água, estimado em 480 l/s, surgiu na frente da escavação acompanhada por mais de 760 m³ de detritos de rocha. As seções do túnel a leste e a oeste do *shaft* foram logo inundadas e a água, ao final, encheu o eixo de 250 m até 45 m da superfície.

A fonte da água era uma zona de falha fraturada com uma configuração particularmente difícil. A zona de falha era limitada no pé da parede por uma fina camada de argila plástica impermeável. A zona com água ocorria no teto da falha fortemente fraturada. A frente inicial do túnel interceptou a falha na parte superior do plano, gerando um afluxo catastrófico. Um mapeamento subsequente localizou 21 falhas ao longo da linha do túnel, cada uma com a mesma "estratigrafia" interna, assim como a falha original. A experiência subsequente na escavação do túnel mostrou que as frentes de avanço que se aproximam às zonas de falhas a partir do lado do teto de falha ainda encontram grandes afluxos de água subterrânea, mas ao interceptar menores fluxos em seguida, dispersando o fluxo total numa área maior e num tempo mais longo, evitaramse afluxos catastróficos de água.

Análise Preditiva das Entradas de Água Subterrânea em Túneis

Se os construtores de túnel tiverem que tratar de forma segura e eficiente com grandes afluxos de água subterrânea, os hidrogeólogos e engenheiros geotécnicos terão de desenvolver métodos mais confiáveis de análise preditiva. As únicas análises teóricas que podemos encontrar na literatura para a previsão de afluências de águas subterrâneas em túneis são as de Goodman et al. (1965). Elas representam um excelente ataque inicial ao problema, mas estão longe de ser o trabalho derradeiro sobre o assunto. Eles mostram que para o caso de um túnel de raio *r* atuando como um dreno estacionário [Figura 10.16(a)] em um meio isotrópico e homogêneo, com condutividade hidráulica *K*, a taxa de entrada de água subterrânea Q_0 por unidade de comprimento do túnel é dada por:

$$Q_0 = \frac{2\pi K H_0}{2.3 \log (2H_0/r)} \tag{10.17}$$

A análise para o caso transitório [Figura 10.16(b)] mostra a taxa cumulativa do fluxo Q(t) por unidade de comprimento do túnel a qualquer momento t após o término do fluxo constante é dada por:

$$Q(t) = \left(\frac{8C}{3}KH_0^3 S_y t\right)^{1/2}$$
(10.18)

onde *K* é a condutividade hidráulica do meio, S_y o rendimento específico e *C* é uma constante arbitrária. O desenvolvimento da Eq. (10.18), entretanto, é baseado num conjunto muito restrito de hipóteses. A equação assume que o nível freático apresenta forma parabólica e que a hipótese de fluxo horizontal de Dupuit-Forchheimer se aplica. Adicionalmente, a Eq. (10.18) é somente válida para condições de fluxo que surgem depois que o declínio do nível freático alcançou o túnel, isto é, após t_3 na Figura 10.16(b). Com base da teoria de Dupuit-Forchheimer, a constante *C* da Eq. (10.18) deve ser 0,5, mas Goodman et al. (1965), com base em estudos de modelagem laboratorial, constataram que um valor mais adequado aproximava-se de 0,75. A Equação (10.18) pode ser aplicável para estimativas de entradas de água de projeto da ordem de magnitude, mas deveriam ser usadas com boa dose de ceticismo.

Para ambientes hidrogeológicos mais complexos que não podem ser representados por configurações mais idealizadas da Figura 10.16, modelos matemáticos numéricos podem ser preparados para cada caso específico. Goodman et al. (1965) apresentam uma análise transitória para a previsão de entradas de água na face de uma zona vertical com água. Wittke et al. (1972) descrevem a aplicação de modelos de elementos finitos para uma linha de túneis em rochas fraturadas. Esta análise é baseada na abordagem descontínua de fluxo em rochas fraturadas (Seção 2.12), em vez de uma abordagem de meio contínuo seguida por Goodman et al. (1965).

São considerados, nesta seção, apenas aqueles problemas de água subterrânea que surgem durante a *construção* de um túnel. Se o túnel for construído para transportar água, e se a água ficar sob pressão, há considerações de projeto que são influenciadas pela interação entre o fluxo pelo túnel e o fluxo da água subterrânea durante a *operação*. Se o túnel não for revestido, deve ser feita uma análise das perdas d'água que ocorrerão para o sistema de fluxo regional sob influência das altas cargas hidráulicas que serão induzidas nas rochas na fronteira do túnel. Se o túnel for revestido, o projeto deve levar em consideração as pressões que serão exercidas na parte externa do revestimento pelo sistema de água subterrânea quando o túnel estiver vazio.

Para estas finalidades, redes de fluxo em regime estacionário e transitório podem, mais uma vez, serem usadas vantajosamente. Para um tratamento mais detalhado de aspectos de projeto, o leitor deve procurar textos de geologia de engenharia e de mecânica das rochas, como os de Krynine e Judd (1957) ou Jaeger (1972).

10.4 Afluxo de Água Subterrânea para Dentro de Escavações

Em qualquer escavação de engenharia que necessite ser executada abaixo do nível d'água irá ocorrer afluxo de água subterrânea. As taxas do afluxo dependerão do tamanho e profundidade da escavação, e das propriedades hidrogeológicas dos solos ou rochas que estão sendo escavados. Em áreas onde as formações de solos ou rochas possuem baixas condutividades hidráulicas, somente afluxos pequenos irão ocorrer, e estes geralmente podem ser facilmente controlados por bombeamento de um poço ou trincheira coletora. Em tais casos, uma análise hidrogeológica sofisticada raramente é necessária. Em outros casos, particularmente em siltes ou areias, o desaguamento de escavações pode tornar-se um significativo aspecto da construção e projeto.

Sistemas de drenagem também servem a outros propósitos, além de rebaixar o nível d'água e interceptar a percolação. Eles reduzem subpressões e gradientes hidráulicos elevados na base de uma escavação, provendo assim proteção contra soerguimento da base e *piping*. Uma escavação drenada também leva a redução das poro-pressões nos seus taludes de modo a melhorar sua estabilidade. No projeto de minas com cavas a céu aberto, este é um fator de alguma importância; se a redução das poro-pressões possibilitar um aumento na declividade do talude de cava projetado, mesmo que em apenas 1º, a economia criada pela redução da escavação pode ser de muitos milhões de dólares.

Drenagem e Desaguamento de Escavações

O controle do afluxo da água subterrânea para dentro de escavações pode ser feito de várias formas. Sharp (no prelo) lista os seguintes métodos como sendo de uso amplo e atual: (1) drenos horizontais profundos; (2) poços verticais perfurados atrás da crista

ou das bancadas na face do talude; (3) galerias de drenagem atrás do talude, com ou sem furos de drenagem radiais perfurados a partir da galeria; e (4) trincheiras de drenagem construídas abaixo ou ao longo da face do talude. A Figura 10.17 ilustra esquematicamente como as três primeiras técnicas podem ser efetivas no rebaixamento do nível d'água no entorno da escavação.

Drenos horizontais constituem o método de drenagem mais barato, rápido e mais flexível. Piteau e Peckover (no prelo) fornecem muitas sugestões práticas para seu projeto e implantação em taludes de rocha. Galerias ou poços são mais caros, mas eles têm a vantagem de não interferir nos trabalhos na face do talude. O desaguamento pode ser feito com estes métodos antes de cortar o terreno, de modo que a escavação pode ser executada a seco. O projeto de um sistema de desaguamento baseado em um padrão de poços de bombeamento ou de ponteiras filtrantes deve ser baseado nos princípios apresentados na Seção 8.3 para sistemas de poços múltiplos. O cone de rebaixamento do nível d'água na escavação é criado pela interferência mútua entre os cones de rebaixamento individuais de cada poço ou de ponteiras filtrantes. Transmissividades e coeficientes de armazenamento são, geralmente, determinados nas primeiras instalações e o projeto do restante do sistema é baseado nesses valores. Briggs e Fiedler (1966) e Cedergren (1975) apresentam uma discussão detalhada dos aspectos práticos de sistemas de desaguamento. O rebaixamento máximo alcançado com um estágio de ponteiras filtrantes é de cerca de 5 m, na prática. Algumas escavações profundas têm sido desaguadas com mais de oito estágios de ponteiras filtrantes.

Vogwill (1976) apresenta um excelente caso histórico de problemas de desaguamento numa mineração a céu aberto. Em Pine Point, nos Territórios do Noroeste do Canadá, minérios de chumbo e zinco são minerados numa série de cavas em um complexo de recife dolomítico devoniano. Neste caso, as transmissividades estão na faixa de 0,005 – 0,01 m²/s e o desaguamento, feito por poços de bombeamento, deve remover entre 60 e 950 l/s de várias cavas. Vogwill conclui que o aumento da necessidade de desaguamento e seus custos poderia levar a uma situação no futuro onde a programação e as previsões da mineração serão determinadas inteiramente pelos requisitos de desaguamento das cavas a céu aberto.

O realinhamento do canal de Welland, no Sul de Ontário, apresenta um caso histórico de desaguamento de um tipo diferente. O canal de Welland atravessa a península do Niagara entre o Lago Erie e o Lago Ontário. É uma ligação chave na rota de navegação dos Grandes Lagos. Um realinhamento de uma porção do canal em 1968 envolveu a escavação de cerca de 13 km do novo canal. O projeto requereu a despressurização permanente do aquífero regional em duas áreas para reduzir riscos de soerguimento do terreno e de ruptura de taludes e para o deságue temporário de algumas porções do canal durante a escavação.



Figura 10.17 Desaguamento de escavações por (a) drenos horizontais profundos; (b) galeria de drenagem com furos de drenagem radiais; (c) sistemas de ponteiras filtrantes em três estágios.

Farvolden e Nunan (1970) e Frind (1970) discutem os aspectos hidrogeológicos do programa de desaguamento. O aquífero principal na área é uma fina zona de dolomitos fraturados encontrada na superfície do embasamento, imediatamente abaixo de 20-30 m de depósitos glaciais e lacustres inconsolidados e de baixa permeabilidade. Foram realizadas perfurações e amostragem extensivas ao longo do eixo do novo canal e piezômetros foram instalados em vários locais, tanto nos depósitos superficiais como no embasamento. Testes de bombeamento executados no aquífero dolomítico para determinar seus parâmetros mostraram transmissividades variando amplamente, e valores tão altos quanto 0,015 m²/s não foram incomuns. Estas altas transmissividades tiveram implicações positivas e negativas para o projeto. No lado positivo, elas possibilitaram o desaguamento de toda a área de construção com somente quatro centros de bombeamento. No lado negativo, elas levaram a uma extensa propagação dos cones de rebaixamento no aquífero, que é amplamente explorado por poços privados, municipais e industriais. Uma simulação numérica do aquífero foi realizada, para fins preditivos, e uma das principais metas foi determinar a responsabilidade de rebaixamentos em áreas de interferências mútuas. Os resultados das simulações mostraram que taxas de bombeamento de aproximadamente 100 l/s proporcionariam o rebaixamento necessário de 10 m ao longo da rota de realinhamento. A simulação também mostrou que um cone de rebaixamento elíptico afetaria os níveis d'água até a 12 km do canal.

Análise Preditiva do Afluxo de Água Subterrânea para Dentro de Escavações

O desenvolvimento de métodos quantitativos de análise da previsão do fluxo de água subterrânea para dentro de escavações tem ficado aquém de seu desenvolvimento em muitos outros problemas na hidrologia de águas subterrâneas aplicada. Os únicos métodos analíticos conhecidos pelos autores são adaptações de métodos para a previsão de hidrogramas de entrada de água para reservatórios superficiais de grandes aquíferos não confinados. Brutsaert e seu colaboradores têm analisado o problema apresentado usando cada uma das abordagens esquematicamente ilustradas na Figura 5.14. Verma e Brutsaert (1971) resolveram o problema numericamente como um problema bidimensional, saturado, de superfície livre; e, analiticamente, como um problema unidimensional, saturado, simplificado pelo uso das hipóteses de Dupuit. A metodologia preditiva da Figura 10.18 é baseada em estudo prévio (Ibrahim e Brutsaert, 1965) desenvolvido num modelo de laboratório. Os resultados foram, posteriormente, confirmados pelos modelos matemáticos de Verma e Brutsaert (1970, 1971).

A Figura 10.18(a) mostra a geometria da seção vertical bidimensional em análise. Ela tem relevância para a previsão do afluxo de água subterrânea dentro de escavações somente se as seguintes hipóteses e limitações forem observadas: (1) a face da escavação é vertical; (2) a escavação é implantada instantaneamente; (3) as condições de contorno e condições iniciais no sistema hidrogeológico são como as mostradas na Figura 10.18(a); (4) o estrato geológico é homogêneo e isotrópico; e (5) a escavação é longa e linear, ao invés de circular, de modo que a simetria cartesiana bidimensional é aplicável. Embora essas hipóteses possam parecer restritivas, os resultados podem ser úteis para estimar a provável resposta transitória de sistemas mais complexos.

A Figura 10.18(b) mostra a resposta transitória do nível d'água, plotada como um rebaixamento adimensional, h/H, versus uma distância adimensional, x/L. O parâmetro τ é um tempo adimensional dado por:

$$\tau = \frac{KH}{S_{\gamma}L^2}t\tag{10.19}$$

onde *H* e *L* são definidos pela Figura 10.18(a), *K* e S_y são a condutividade hidráulica e o rendimento específico do aquífero, e *t* é o tempo. Na Figura 10.18(c), a descarga adimensional γ , definida por:

$$\gamma = \frac{S_y L}{KH^2} q \tag{10.20}$$

É plotada contra τ . O fluxo de saída q = q(t) é a taxa de fluxo (com dimensões L^3/T) para dentro da escavação vindo da face de percolação, por unidade de comprimento de face escavada perpendicular ao plano do diagrama na Figura 10.18(a). Para aplicar o método para um caso específico, deve-se conhecer *K*, *Sy*, *H* e *L*. τ é calculado pela Eq. (10.19) e \Box (\Box , \Box) é determinado na Figura 10.18(b). Os valores de $\gamma(\tau)$, determinados na Figura 10.18(c), podem ser convertidos para valores de q(t) por meio da Eq. (10.20). As fórmulas e gráficos podem ser usados com qualquer conjunto de unidades consistente.

É possível realizar análise similares para cavas circulares, e para casos onde as condições de contorno são do tipo carga constante, com h(L, t) = H para todo t > 0, ao invés de contornos impermeáveis.



Figura 10.18 Previsão de afluxos de água em escavações (baseado em Ibrahim & Brutsaert, 1965).

Leituras Sugeridas

CASAGRANDE, A. 1961. Control of seepage through foundations and abutments of dams. Geotechnique, 11, pp. 161-181.

- GOODMAN, R. E., D. G. MOYE, A. VAN SCHALKWYK, e I. JAVANDEL. 1965. Ground water inflows during tunnel driving. Eng. Geo!., pp. 39-56.
- JAEGER, J.C. 1971. Friction of rocks and stability of rock slopes. Geotechnique, 21, pp. 97-134.
- TERZAGUI, K. 1950. Mechanism of landslides. Berkey Volume: Application of Geology to Engineering Practice. Geological Society America, New York, pp. 83-123.

APÍTUL Água Subterrânea e Processos Geológicos



Tradutores: Flávio Cogo, Frederico Gradella, Mírian Costa, Nataly Aranda, Natanael Barbosa, Paulo Negrão, Rafael Terada, Raul Livio; Bruno Conicelli (Líder do capítulo); Paulo Galvão (Gerente); Diego Nogueira (Diagramador); Everton de Oliveira (Coordenador)

A água subterrânea tem um importante papel em vários processos geológicos. Por exemplo, a pressão de fluido nas falhas, agora, é reconhecida por influenciar o movimento de falhas e geração de terremotos. Em outra frente, sistemas de fluxo de subsuperfície são responsáveis por transferir calor e constituintes químicos através de sistemas geológicos, e como resultado, a água subterrânea é importante em processos como o desenvolvimento de sistemas geotermais, na termodinâmica de uma intrusão plutônica, e na gênese de depósitos de minerais econômicos. Em profundidade, o sistema de água subterrânea controla a migração e acumulação de petróleo. Próximo a superfície, o sistema de água subterrânea tem papel nos processos geomorfológicos de formação de carstes, desenvolvimento de encostas e erosão de leitos de canais.

Neste capítulo, será discutido o papel da água subterrânea nestes e outros processos geológicos. O assunto é breve e a lista de tópicos e referências é mais do que exaustivo. Muitos dos casos são recentes. As consequências do fluxo de água subterrânea ainda não foram extensivamente avaliados em pesquisas sobre processos geológicos.

11.1 Água Subterrânea e Geologia Estrutural

Um dos mais desenvolvimentos recentes mais excitantes no pensamento geológico concerne sobre a influência da pressão da água subterrânea nos movimentos de falhas e a possibilidade da implicação que isso tem na previsão e controle de terremotos. Os conceitos foram primeiramente publicados por Hubbert and Rubey (1959) no artigo sobre o papel da pressão da água subterrânea na mecânica de falhas de cavalgamento (falha inversa de baixo ângulo de mergulho).

A Teoria Hubbert-Rubey de Falhas de Cavalgamento

Hubbert e Rubey investigaram um mistério geológico de longa data. Foi reconhecido desde o início dos anos 1800, baseado em evidência de campo, que o movimento de imensos blocos sobrepostos por distâncias consideráveis ocorreram ao longo de falhas de sobretensão com ângulos de imersão extremamente baixos. Muitas das falhas inversas foram mapeadas envolvendo estratigrafia de centenas de metros e percorrendo dezenas de quilômetros. O que não foi entendido era o mecanismo de movimento. Muitos cálculos foram feitos nos quais forças tectônicas horizontais ou deslizamentos gravitacionais foram colocados como mecanismo de propulsão, mas tudo que foi baseado na necessidade de uma irreal baixa força de atrito no plano de falha. Quando coeficientes de atrito mais realistas foram usados, as análises mostraram que as forças horizontais necessárias para causar o empurrão causariam uma tensão que excederia a rigidez de quaisquer rochas conhecidas.

Hubbert e Rubey resolveram este paradoxo mecânico usando a teoria de falha de MohrCoulomb, como desenvolvida na seção 10.1, em sua formulação de tensão. A análise deles foi a primeira a considerar a existência de pressão de fluido em falhas profundas. Eles utilizaram a relação apresentada na Eq. (10.8), mas que para um plano de falha ser regular, eles assumiram que a força de coesão não seria considerada, e estabeleceram c' = 0. Então o critério de falhas tornou-se:

$$S\tau = (\sigma - p)tan \phi' \tag{11.11}$$

onde S_t é a força de cisalhamento que deve ser superada para permitir o movimento. σ a tensão normal ao plano de falha, p a pressão de fluido, ϕ' o ângulo de atrito interno da superfície rocha-rocha. Eles argumentaram que grandes valores de p na Eq. (11.1) serviriam para reduzir a componente normal da tensão efetiva no plano de falha e, consequentemente, reduzir o valor crítico da tensão de cisalhamento requerida para produzir o deslizamento. Eles mostraram que as forças horizontais de propulsão necessárias para produzir essas tensões reduzidas de cisalhamento não excedem a resistência da rocha. Eles se referiram a medições de campo de petróleo para apoiar a sua afirmação de que as altas pressões de fluidos são uma ocorrência comum em

Água Subterrânea e Processos Geológicos / Cap. 11

profundidade. Os desenvolvimentos mais recentes sobre a compreensão dos sistemas de fluxo regionais (como relatado no Capítulo 6) deixam claro que essas altas pressões de fluidos são um resultado natural dos sistemas subsuperficiais de movimentação de fluidos que existem no ambiente geológico heterogêneo nos quilômetros superiores da crosta terrestre.

A Figura 11.1 reproduz o diagrama de corpo livre de Hubbert e Rubey para Bloco de dimensões X_1 por Z_1 sendo empurrado da parte traseira para baixo um plano de inclinação θ .



Figura 11.1 Equilíbrio de estresse em um bloco de impulso no movimento incipiente por um plano de falha inclinado (depois de Hubbert e Rubey, 1959).

O bloco é propulsionado conjuntamente pela tensão total, $\sigma_x + p$, aplicada ao rebordo traseiro e a componente do seu peso paralelo ao declive. Um esforço de cisalhamento é criado na base do bloco e no ponto de deslizamento incipiente, $\tau = S_{\tau}$, em que S_{τ} é a resistência ao cisalhamento do plano de falha conforme dado pela Eq. (11.1). O equilíbrio das forças que atuam sobre uma seção de espessura unitária perpendicular ao diagrama é dado por:

$$\int_{0}^{z_{1}} (\sigma_{x} + p) dz + \rho_{b} g z_{1} x_{1} \sin \theta - \int_{0}^{x_{1}} (\sigma_{z} - p) \tan \phi' dx = 0$$
(11.12)

onde ρ_b é a densidade aparente da rocha. Hubbert e Rubey resolveram a Eq. (11.2) para x_1 , o comprimento máximo do bloco que pode ser movido por este mecanismo. Para tal cálculo, é *necessário* conhecer os parâmetros geométricos, θ e z_1 , as propriedades mecânicas, $\phi' e \rho_b$ é o valor da pressão do fluido, p, no plano da falha. Hubbert e Rubey expressaram este último parâmetro em termos da razão $\lambda = p/\sigma z$. Eles fornecem uma tabela de valores X_1 calculados para uma laje de rocha 6000 m de espessura apoiados

num plano de falha com valores representativos $\Phi' e \rho_b$. Para θ valores no intervalo 0-10 ° e λ valores no intervalo 0-0,95, o comprimento máximo de bloco que pode ser movido varia de 21 a 320 km. Esses comprimentos estão de acordo com as distâncias de deslocamento observadas de blocos de falha de sobrecarga. Hubbert e Rubey concluíram, portanto, que a consideração das pressões do fluido nas águas subterrâneas na vizinhança dos planos de falha elimina o paradoxo que envolve o mecanismo de falha de cavalgamento.

Previsão e Controle de Terremotos

Os terremotos são a manifestação física do movimento de blocos de falhas. A teoria de Hubbert-Rubey é, portanto, pertinente à gênese do terremoto. A confirmação dramática da influência de elevadas pressões de fluidos na produção de terremotos veio à luz no final da década de 1960 de uma forma um tanto inesperada em relação com o agora famoso poço de despejo do arsenal do Exército americano nas montanhas rochosas, perto de Denver, Colorado.

Durante o período abril 1962 a setembro 1965 havia 710 terremotos pequenos registrados na área de Denver. Este era um mistério sismológico porque antes deste tempo o único terremoto registrado tinha ocorrido em 1882. A solução para o mistério foi fornecido por Evans (1966), que notou que o primeiro terremoto ocorreu apenas 1 mês após a primeira injeção de líquido contaminado no arsenal do Exército americano nas montanhas rochosas. O poço de injecção foi concebido para a eliminação de águas residuais contaminadas da fábrica de produtos químicos do arsenal. O poço foi perfurado através de rochas sedimentares atingindo uma profundidade de 3671 m em xisto pré-cambriano fraturado e gnaisse de granito. A injeção foi realizada a taxas de 12-25 l/s a pressões de injeção de 3-7 x 106 N/m². Evans observou que a frequência de terremotos no período 1962-1965 estava estreitamente correlacionada com o volume de águas residuais injetado (Figura 11.2). Pesquisas posteriores mostraram que os epicentros de quase todos os terremotos foram localizados dentro de uma área circular de 16 km de diâmetro centrado no Arsenal das Montanhas Rochosas.



Figura 11.2 Frequência de terremoto na área de Denver, 1962-1965, correlacionada com a injeção de águas residuais contaminadas no poço de eliminação do Arsenal das Montanhas Rochosas (após Evans, 1966).

Cada um dos terremotos que ocorreram no aglomerado de Denver presumivelmente refletia movimento em uma falha pré-existente em profundidade na vizinhança do poço do arsenal. Aparentemente, os aumentos nas pressões de fluido aumentados pela injeção tiveram o efeito de desencadear os pequenos movimentos de falha. As observações de Evans forneceram, assim, uma confirmação convincente da validade dos cálculos teóricos de Hubbert e Rubey (1959). Healy et al. (1968), após uma extensa revisão das evidências, concluem que o mecanismo de Hubbert-Rubey fornece uma explicação satisfatória para o desencadeamento dos terremotos de Denver.

Se o aumento das pressões do fluido incentivar o movimento da falha, então a diminuição das pressões do fluido deve retardar o movimento da falha, e a possibilidade de controle do terremoto é aumentada. Sismólogos e hidrogeólogos estão agora trabalhando juntos para examinar a possibilidade de intervenção do homem no processo de falha. O esquema final seria tomar uma falha, como a da San Andreas na Califórnia, apertá-lo ao longo da maior parte do seu comprimento por desaguamento da zona de falha e, em seguida, incentivar o movimento controlado em uma pequena

porção de injeção de água na zona de falha neste ponto. Desta forma, pode ser possível mover-se sequencialmente ao longo da falha, aliviando as tensões tectônicas que se acumulam ao longo de seu comprimento com uma série de pequenos movimentos controlados de falhas, em vez de aguardar um grande terremoto catastrófico.

Os problemas sociais e éticos que resultariam da consideração séria de tal esquema, juntamente com as implicações de uma falha técnica, certamente atrasaram e podem muito bem impedir a implantação do controle de terremotos em áreas densamente povoadas. No entanto, experimentos de campo em larga escala já foram realizados em uma área menos povoada em um campo de petróleo perto de Rangely, Colorado. Rangely foi escolhido com base nas atividades sísmicas ocorridas durante as últimas fases de exploração do reservatório de óleo, quando houve injeção de fluido utilizada como parte de um programa de recuperação secundária utilizando a técnica de injeção de água. Healy (1975) relata que o monitoramento dos terremotos associado com o campo petrolífero começou em 1969 e continuou até 1974. A modificação intencional da pressão do fluido na zona ativa iniciou em 1970 e continuou até dezembro de 1973. Na primeira fase do experimento, a pressão foi reduzida na zona do terremoto e a atividade sísmica apresentou grande diminuição, especialmente na região de 1 km dos poços de controle. Em novembro de 1972, a pressão foi aumentada e uma série de novos terremotos foi iniciada. Em março 1973, o bombeamento foi revertido, a pressão do fluido na zona produtora de terremotos baixou e a atividade do terremoto diminuiu. Após 6 meses não houve mais terremotos dentro de 1 km dos poços de injeção.

Como parte do mesmo estudo, Raleigh et al. (1972) mediram em laboratório as propriedades de fricção das rochas de amostras (cores) retirados do campo petrolífero. Estes dados, juntamente com algumas medições de tensão in situ, permitiu o cálculo independente dos valores de pressão do fluido no qual se espera que ocorram os terremotos. O nível crítico previsto foi $p = 2,57 \times 10^7 \text{ N/m}^2$. Os valores sísmicos da parte ativa do reservatório no momento de terremotos registraram 2,75 x 10^7 N/m^2 . Healy (1975) conclui que os experimentos de Rangely estabelecem a importância da pressão dos fluidos como parâmetro crítico no mecanismo de terremoto.

Também foi sugerido que medidas bem detalhadas da pressão em falhas podem fornecer evidências iniciais de terremotos iminentes. Scholz et al. (1973) fez uma revisão no modelo de dilatação da previsão de terremoto e descreve a interação entre o campo de tensão e o campo de pressão do fluido antes do desencadeamento do movimento de uma falha.

11.2 Água Subterrânea e Petróleo

É amplamente aceito (Weeks, 1961; Hedberg, 1964; Levorsen, 1967) que o petróleo se origina de matéria orgânica que é incorporada em sedimentos de textura fina no
momento da sua deposição. No entanto, enquanto as argilas e folhelhos ricos em matéria orgânica são encontrados em todas as bacias sedimentares do mundo em grande abundância volumétrica, as acumulações atuais de petróleo são encontradas em concentrações localizadas de volume relativamente pequeno. Além disso, eles não ocorrem em argilas e folhelhos, mas sim em arenitos de textura grossa e em rochas carbonatadas porosas ou fraturadas. É evidente que o petróleo deve passar por migração significativa de seus pontos de origem altamente dispersos para suas posições atuais de concentração e aprisionamento. Durante esta migração, o petróleo é imiscível e, presumivelmente, um constituinte menor da subsuperfície saturada com água no ambiente. Portanto, é razoável examinar os processos de migração e acumulação de petróleo à luz da nossa compreensão do sistema regional de fluxo de água subterrânea. Esses estudos têm ramificações no campo de exploração de petróleo.

Migração e Acumulação de Petróleo

A migração de petróleo é, muitas vezes, vista como um processo de duas etapas. O termo *migração primária* refere-se aos processos pelos quais a água e o petróleo arrastado são expulsos da fonte de sedimentos finos para os aquíferos de maior permeabilidade de um sistema sedimentar. O termo *migração secundária* é reservado para o movimento do petróleo e água através dos sistemas aquíferos para as armadilhas estrutural e estratigráfica, onde se formam lagos de petróleo e gás.

A migração primária pode ser vista como um resultado do processo de consolidação que ocorre em locais de depósitos recentes de sedimentos finos. Bredehoeft e Hanshaw (1968) mostraram que a influência da carga adicional de sedimentos que estão continuamente sendo colocados no topo de uma sequência sedimentar em ambiente deposicional é suficiente para produzir uma consolidação significativa. O mecanismo é idêntico ao descrito em conexão com subsidência na Seção 8.12. Mais uma vez, compreende-se do processo equação de pressão efetiva:

$$\sigma_T = \sigma_e + p \tag{11.3}$$

Neste caso, é a mudança natural direta na pressão total, σ_{τ} , que impulsiona o processo de consolidação, em vez de uma alteração artificial induzida na pressão do fluido, p, como foi o caso de locais com subsidência causada por excesso de bombeamento. Em ambos os casos, o resultado é um aumento na pressão efetiva, σ_{e} , e uma compactação altamente compressível de sedimentos finos. Durante o processo de consolidação, a água retira os sedimentos finos para quaisquer aquíferos que possam estar presentes no sistema. Se a temperatura e a pressão nos ambientes de consolidação de sedimentos estiverem propícias para os processos de maturação que transformam a matéria orgânica para a mobilidade do petróleo, este petróleo arrastado é conduzido para os aquíferos com a água.

558

Foi reconhecido desde o início do século XX (ver Rich, 1921) que a migração secundária do petróleo é provocada pelo movimento da água subterrânea em reservatório de rochas. É a água que fornece o meio de transporte para a o petróleo imiscível que se acumulam para formar lagoas de petróleo. Tóth (1970) observou que a acumulação de petróleo requer a favorável interação de, pelo menos, três processos: (1) importação contínua de hidrocarbonetos, (2) retenção preferencial e separação dos hidrocarbonetos dispersos a partir do transporte de água, e (3) remoção contínua de água do hidrocarboneto. O primeiro e terceiro processos requerem um sistema de fluxo adequado. No segundo ponto, geralmente assumindo que a separação do petróleo da água ocorre sob a influência de mudanças de pressão, requer mudanças de temperatura ou mudanças de salinidade. Qualquer um destes pode levar a uma floculação das gotas de petróleo arrastado em acumulações discretas de óleo até que a continuidade da fase seja alcançada e efeitos de flutuabilidade ocorreram. Uma vez que o petróleo e o gás têm densidades menores que a água, eles começam a se concentrar nas partes superiores dos aquíferos que têm fluxo. O lagos de petróleo surgem onde existem estruturas anticlinais ou complexa estratigrafia que criam armadilhas para o petróleo de baixa densidade. Levorsen (1967) revisou várias condições geológicas que dão origem a essas armadilhas. Hubbert (1954) discute o mecanismo da capilaridade em um sistema de duas fases, óleo-água, que explica a eficiência de uma interface de permeabilidade baixa como barreira de migração do petróleo. Na subseção seguinte, as ideias de Hubbert's serão apresentadas, no que diz respeito a interação entre petróleo aprisionado e o potencial hidráulico subterrâneo.

Aprisionamento Hidrodinâmico do Petróleo

O movimento de óleo, gás e água através de um meio poroso é um exemplo de fluxo polifásico imiscível. Conforme consta no encerramento da Seção 2.6, a análise desses sistemas é extremamente complexa. É necessário considerar a separação das equações de Darcy para cada um dos fluidos que fluem simultaneamente através do sistema. Isto é também necessário para determinar as permeabilidades efetivas do meio poroso para cada uma das fases. Porque a permeabilidade de um meio é diferente com cada fluido, as magnitudes das velocidades de Darcy para cada fase serão diferentes umas das outras.

Hubbert (1954) mostrou que não há somente as magnitudes dos três vetores de velocidade diferentes, mas também há direções. Para explicar este ponto, considere primeiro o diagrama mostrado na Figura 11.3(a) para um fluido de fase simples. A direção do movimento de uma unidade de massa de fluido no ponto P é perpendicular às linhas de igual potencial hidráulico.



Figura 11.3 (a) Componentes da força impulsora *E* que atuam sobre uma massa unitária de água num ponto *P* em um sistema estável de fluxo de água subterrânea; (b) forças impulsoras sobre a água, óleo e gás em três fases em sistema de fluxo estável (Hubbert, 1954).

A força que atua sobre a massa unitária na direção de movimentos é denotada por *E*. Lembre-se da Eq. (2.15) que o potencial hidráulico Φ é definido como:

$$\Phi = g_Z + p/\rho \tag{11.4}$$

onde *p* é a pressão do fluido e ρ é a densidade do fluido. Em que o potencial é definido em termos de energia por unidade de massa, o trabalho necessário para mover a unidade da potencial $\Phi + d\Phi$ para o potencial Φ é simplesmente -*d* Φ . Com referência à Figura 11.3(a), também é claro que o trabalho é igual a *E ds*. Portanto, tem-se:

$$E = - d\Phi/ds \tag{11.5}$$

ou, Eq. (11.4),

$$E = g - \nabla p / \rho \tag{11.6}$$

onde *g* é um vetor com componentes (0, 0, -g) e ∇p é um vetor com componentes $(\partial p / \partial x, \partial p / \partial y, \partial p / \partial z)$. O vetor *g* atua verticalmente para baixo; o vetor ∇p pode agir em qualquer direção e, em geral, não será coincidente com *g*. A Figura 11.3(a) é uma apresentação gráfica da Eq. (11.6).

Em um sistema de três fases, as densidades de fluido não são iguais. Temos $p_w > p_0$ > p_a , onde os índices referem-se a água, óleo e gás, respectivamente. Este fato leva para o diagrama vetorial mostrado na Figura 11.3(b). Este diagrama fornece uma explicação para a falta de coincidência das direções e magnitudes das forças de impulso E_w , E_o e Eg. Os gradientes hidráulicos para cada uma das fases estarão direcionados das respectivas forças de impulso.

A manifestação prática desse fenômeno é o aprisionamento hidrodinâmico de petróleo como proposto por Hubbert (1954). Na Figura 11.4, o óleo e a água equipotenciais são mostrados sobrepostos um ao outro para um caso em que há um movimento ascendente do óleo leve em um aquífero no qual o fluxo de água subterrânea é da esquerda para a direita. Hubbert (1954) mostra que a vertente inclinada da interface óleo-água, $\frac{dZ}{dl}$, é dada por:

$$\frac{dZ}{dl} = \frac{\rho_w}{\rho_w - \rho_o} \frac{dh}{dl} \tag{11.7}$$

A interface será horizontal somente se não houver gradiente hidráulico. Para que uma estrutura ou monoclinal retenha óleo, o mergulho do limite de permeabilidade na direção do movimento do fluido deve ser maior que a inclinação da interface óleo-água. Caso contrário, o óleo será livre para migrar ao longo do mergulho com a água. Em áreas onde os gradientes hidráulicos elevados conduzem um fluxo da água subterrânea relativamente rápido, armadilhas com mergulhos mais inclinados são necessários para reter o óleo do que em áreas com baixo gradiente hidráulico e fluxo lento de água subterrânea. Por outro lado, em áreas onde as depressões são relativamente uniformes, estas partes da bacia com gradientes hidráulicos baixos produzem mais locais para o trapeamento do óleo que uma zona hidrodinâmica mais ativa.



Figura 11.4 Seção vertical através de um nariz de pressão que mostra uma armadilha de óleo controlada hidrodinamicamente (após Hubbert, 1954).

Deveria ser claro, após as duas subseções anteriores, que existem dois tipos de condições que levam ao trapeamento do petróleo. O primeiro tipo corresponde ao conjunto das condições geológicas que controlam as ocorrências de armadilhas estruturais e estratigráficas, e o segundo é o conjunto das condições de fluxos das águas subterrâneas que controlam os aspectos hidrodinâmicos de trapeamento. Considerando essas propriedades, Tóth (1970) notou que a acumulação de petróleo deveria ser melhorada por (1) um sistema de fluxo longo que abarca um volume suficiente de uma possível rocha fonte; (2) zonas hidráulicas estáticas ou quasi-estáticas, onde o trapeamento hidrodinâmico pode ser esperado como o mais eficiente; e (3) movimento ascendente das águas subterrâneas, pelo qual a remoção contínua de água do trapeamento seja assegurado. Na bacia sedimentar do oeste do Canadá, onde muitos campos de petróleo são conhecidos, Hitchon (1969a, 1969b) e van Everdingen (1968b) mostraram que, nas bases das evidências hidráulicas e geoquímicas, existem grandes sistemas de fluxo que se estendem das Rochosas até o escudo Canadense, em formações profundas da bacia. Tóth (1970) encontrou confirmações estatísticas de suas próprias hipóteses em diversas áreas de Alberta. Nessas áreas, seus resultados indicavam que a probabilidade relativa de hidrocarbonetos estarem associados com cada uma das três condições são as seguintes: membros ascendentes, 78%; zonas quasi-estáticas, 72%; e grandes sistemas regionais, 72%.

Hitchon e Hays (1971) aplicaram uma abordagem similar na bacia de Surat, Austrália. Foi descoberto que ocorrências de hidrocarbonetos são concentradas em uma das áreas de descarga da bacia. Entretanto, elas não estão limitadas à esta área, e existem grandes porções da mesma área de descarga em que não foi encontrado petróleo.

Um fato básico que deve ficar em mente (van Everdingen, 1968b) ao lidar com a influência de um sistema de fluxo maior na acumulação do petróleo, é a certeza que as potenciais distribuições hidrodinâmicas dos dias atuais são de origem geológica recente. A atual topografia do oeste canadense, por exemplo, provavelmente emergiu no terciário recente. Durante os tempos pré-terciários, as distribuições potenciais devem ter sido diferentes se, por nenhum outro motivo, que a ausência das áreas de recarga de alto relevo fornecidas pelas Montanhas Rochosas. Pode ser necessário desvendar regimes paleo hidrogeológicos para entender por completo as interações entre o fluxo das águas subterrâneas e a acumulação de petróleo.

Implicações para a Exploração de Petróleo

Os resultados de Tóth (1970) e Hitchon e Hays (1971) provavelmente são representativos do sucesso alcançados até agora em relação ao sistema de fluxo da água

subterrânea atual e a acumulação do petróleo. As relações são discerníveis, mas longe de ser universais. O que deve ser claro nesta discussão, no entanto, é que na procura por óleo, um entendimento da existência de sistema de fluxo subsuperficial tridimensional e sua gênese é de uma importância comparada ao conhecimento da estratigrafia e da estrutura da bacia sedimentar. Hubbert (1954) cita que se as condições hidrodinâmicas prevalecem, como elas quase sempre fazem, é importante que sua natureza seja determinada em detalhe, formação por formação, por toda a bacia, a fim de as posições das trapas possam ser bem determinadas e para que qualquer acumulação obscura de petróleo não passe despercebida.

Hitchon (1971) adiciona que, nas interpretações de exploração geoquímica de petróleo, deve-se levar em conta o sistema de fluxo regional de águas subterrâneas. Ele também nota que, embora a prospecção superficial por óleo tem sido algo equivocado, a falta de sucesso não pode terminar na quebra de uma sequência lógica de eventos entre a ocorrência e o indicador no campo de óleo e seu aparecimento em superfície, mas ao invés da usual falta de um cuidadoso exame da possível rota de fluxo superficial pela qual os hidrocarbonetos podem ser carregados para a superfície.

11.3 Água Subterrânea e Processos Termais

Em escala global, o regime termal da Terra envolve o fluxo de calor de camadas profundas do planeta em direção à superfície. O gradiente geotermal que fornece evidências deste fluxo de calor tem sido amplamente medido por geocientistas envolvidos em estudos de fluxo de calor terrestre. Na média, a temperatura aumenta aproximadamente 1°C a cada 40 m de profundidade. No entanto, este gradiente está longe de ser uniforme. Nos primeiros 10 m, ou menos, variações diárias e das estações na temperatura do ar criam uma zona que é termicamente transiente. Abaixo desta zona, o efeito da temperatura do ar é rapidamente amortecido, mas gradientes geotérmicos anômalos podem surgir de, pelo menos, três maneiras: (1) como resultado de variações anômalas na condutividade termal entre as formações geológicas, (2) como resposta à recentes atividades geológicas de vulcanismo ou intrusões de fontes de produção de calor em profundidade e (3) devido à redistribuição espacial de calor pelo fluxo de água subterrânea. Nesta seção, será examinado este terceiro mecanismo como pertencendo ao fluxo natural da água subterrânea, sistema geotermal e o regime termal que acompanha o posicionamento de plutônio.

Depois de examinar esses casos específicos, seguem alguns comentários gerais. O fluxo simultâneo de calor e de água subterrânea são um processo acoplado como o do tipo introduzido na Seção 2.2.. O fluxo de água é controlado pelo padrão dos gradientes hidráulicos, mas também pode existir fluxos induzidos adicionais pela presença de gradientes termais [como indicado na Eq. (2.22)]. O calor é transportado pelo sistema, tanto pela condução como pela convecção. O transporte condutivo ocorre em água

subterrânea estática, sendo controlado pela condutividade termal das formações geológicas e das águas contidas em seus poros. Transporte convectivo ocorre somente em água subterrânea em movimento. Isto é, o calor que é carregado junto com o fluxo de água subterrânea. Na maioria dos sistemas, o transporte convectivo excede o condutivo.

É comum distinguir dois tipos limitantes de transferência de calor convectivo. Sob convecção forçada, estão presentes entradas e saídas de fluidos, sendo seus movimentos devidos às forças hidráulicas que atuam nas bordas do sistema. Sob condições livres, o fluido não pode entrar ou sair do sistema. A movimentação do fluido é devido às variações de densidades causadas pelas variações dos gradientes de temperatura. Na análise das convecções forçadas, gradientes de densidade são ignoradas e o efeito da flutuabilidade é considerada negligenciável. Já na convecção livre, a movimentação do fluido é controlada pelo efeito de flutuabilidade. O transporte de calor, devido ao sistema de fluxo natural da água subterrânea, é um exemplo de convecção forçada. Sistemas geotermais nos quais ocorre a fase de transição entre água–vapor são usualmente analisados como convecção livre. Muitos sistemas geotermais incluem a combinação dos dois fenômenos, e outros referem-se como uma convecção mista.

Regimes Termais em Águas Subterrâneas Naturais Sistemas de Fluxo

Considere uma seção transversal bidimensional vertical através de um sistema geológico térmica e hidraulicamente homogêneo e isotrópico. Em primeiro lugar, será examinado o caso, como o mostrado na Figura 11.5(a), onde as águas subterrâneas encontram-se em condições estáticas. As cargas hidráulicas deste sistema serão iguais a z_o , a elevação do nível d'água horizontal que configura a fronteira superior do sistema. A Figura 11.5(b) mostra o problema de valor de fronteira que representaria o estado estacionário do regime de fluxo de calor para este caso. A temperatura, T_s , na parte superior é a temperatura média anual do ar. As fronteiras verticais são isoladas contra o fluxo de calor horizontal. O gradiente de temperatura vertical dT/dz, na base do sistema é igual ao gradiente geotermal, *G*. As isotermas resultantes são horizontais. Temperaturas das águas subterrâneas acima de 100 m do regime podem ser esperadas como sendo 1–2°C maior que média anual da temperatura do ar, em concordância com o gradiente geotermal uniforme.



Figura 11.5 Influência de um sistema regional simples de fluxo de água subterrânea sobre distribuições de temperatura espacial em uma seção vertical (após Domenico e Palciauskas, 1973).

A Figura 11.5(c) e (d) é generalizada a partir dos resultados de Parson (1970) e Domenico e Palciauskas (1973), onde cada qual estudou a influência de sistemas regionais de fluxos de águas subterrâneas na distribuição de temperatura. Domenico e Palciauskas utilizaram soluções analíticas para o problema do valor limite acoplado; Parson usou soluções numéricas e encontrou evidências de campo para comprovar suas descobertas. A Figura 11.5(c) trata-se de um simples sistema de fluxo regional que primeiro foi introduzido no Capítulo 6. A Figura 11.5(d) mostra como o regime termal é alterado pelo transporte de calor convectivo. O gradiente geotermal é maior próximo da superfície em áreas de descargas que em áreas de recarga. Ele aumenta com o aumento da profundidade nas áreas de recarga e diminui com o aumento da profundidade nas áreas de descargas. Domenico e Palciauskas (1973) mostraram que os efeitos são mais pronunciados em regiões de fluxo onde a profundidade da bacia é da mesma ordem de magnitude de sua extensão lateral e menos pronunciada em sistemas de fluxo raso com grande extensão lateral. Parsons (1970) mostra que os efeitos são maiores em depósitos de alta permeabilidade, onde a velocidade do fluxo das águas subterrâneas são maiores, do que em depósitos de baixa permeabilidade, onde as velocidades são baixas.

Cartwright (1968, 1974) descreveu métodos nos quais as temperaturas do solo e da água subterrânea rasa podem ser utilizadas no campo para distinguir áreas de recarga, descarga e para prospectar aquíferos rasos. Schneider (1962) demonstrou que anomalias na temperatura da subsuperfície podem ser utilizadas para detectar infiltração de fontes de águas superficiais.

Stallman (1963) sugeriu, quando apresentou as equações de fluxo para o fluxo simultâneo da água subterrânea e do calor, que a mensuração dos perfis verticais de temperatura da água subterrânea podem ser um método muito prático para se estimar a velocidade das águas subterrâneas. Bredehoeft e Papadpoulos (1965) forneceram uma solução unidimensional, vertical e fluxo estacionário para as equações de Stallman para o fluxo da água subterrânea e do calor. Os autores apresentaram um conjunto de curvas padrão nas quais as velocidades da água subterrânea podem ser calculadas com base nos dados de temperatura. Caso as cargas hidráulicas também estejam disponíveis, o método pode ser utilizado para calcular as condutividades hidráulicas verticais.

Sistemas Geotermais

Nos últimos anos tem havido um grande interesse no desenvolvimento de energia geotermal, o qual levou ao aumento das pesquisas sobre as características dos sistemas geotermais. Elder (1965) e White (1973) fizeram excelentes revisões sobre as características de áreas geotermais e os processos físicos associados a elas. Witherspoon et al. (1975) revisaram vários modelos matemáticos que foram propostos para simular sistemas geotermais.

A energia geotérmica é capturada pela remoção do calor das águas quentes que são bombeadas através de poços para a superfície. Reservatórios geotermais com potencial devem ter temperaturas acima de 180°C, um volume adequado e permeabilidade suficiente para garantir o fornecimento sustentável de líquidos para poços em vazões razoáveis. Quanto mais rasos forem os reservatórios geotermais, mais viável economicamente a explotação. Por este motivo, há muito interesse no entendimento dos mecanismos que causam as elevadas temperaturas em profundidades rasas. É claro, atualmente, que esta condição é usualmente causada por sistemas de convecção hidrotermais, onde a maior parte do calor é transportada por fluidos circulantes. É possível vislumbrar dois sistemas. O primeiro é o sistema de convecção forçada proposto por White (1973) e demonstrado na Figura 11.6(a), na qual um sistema de fluxo local é recarregado e descarregado verticalmente através de zonas de fraturas de alta permeabilidade e aquecidas em profundidade durante o tempo de residência em estratos mais permeáveis. Esta configuração pode gerar gêiseres e águas quentes em zonas de descarga na superfície. Donaldson (1970) descreveu o modelo quantitativo simples para simular sistemas deste tipo.

O segundo mecanismo é o qual há a convecção livre num aquífero confinado em profundidade. Conforme ilustrado na Figura 11.6(b), um sistema onde os limites superiores e inferiores de um aquífero são impermeáveis ao fluxo de fluidos, porém condutivo ao fluxo de calor, resultará no estabelecimento de células convectivas de fluxo de fluidos que distorcem o gradiente geotermal uniforme no aquífero e criam áreas quentes e frias alternadas ao longo do limite superior. Este tipo de fluxo convectivo é conhecido desde o início do século passado na mecânica pura dos fluidos. Quem chamou a atenção para a sua importância nos processos geotermais foi o geofísico Donaldson (1962).



(a)



(b)

Figura 11.6 Migração ascendente de água quente em reservatórios geotérmicos rasos devido a (a) convecção forçada através de condutos de alta permeabilidade (após White, 1973) e (b) convecção livre em um aquífero confinado (após Donaldson, 1962).

Independente dos mecanismos que trazem os fluidos quentes para as profundidades rasas, os sistemas geotermais podem ser classificados (White 1973) em sistemas de águas quentes e sistemas dominados por vapor. Nos sistemas de águas quentes, a água é a fase contínua ao longo do sistema e, consequentemente, fornece o controle de pressão. Nos sistemas dominados por vapor, o vapor é a fase contínua de controle de pressões, apesar de que há um consenso geral de que a água também está presente nestes sistemas. Uma vez que poucos sistemas geotermais produzem vapores superaquecidos sem a presença associada de líquidos, sistemas dominados por vapor também são, às vezes, chamados de sistemas de vapores secos.

Em função do fato de que as características necessárias para criar um campo geotermal explotável ocorrem raramente, este recurso não parece fornecer nenhum tipo de panaceia aos problemas energéticos do homem. White (1973) resumiu a capacidade mundial de geração de energia geotérmica até o ano de 1972.

Nas áreas onde os recursos geotermais são economicamente significantes, há muita pesquisa sendo conduzida nas aplicações de modelos de sistemas de fluxo de calor e de fluidos. Mercer et al. (1975), por exemplo, desenvolveram um modelo de elementos finitos de uma fase, bidimensional e horizontal para o aquífero de águas quentes no sistema geotermal de Wairakei, Nova Zelândia. A esperança é que modelos deste tipo sejam capazes, no futuro, de aumentar a eficiência de explotação do calor geotermal por meio da otimização do espaçamento dos poços e vazões de bombeamento, da mesma maneira que se faz em modelos de aquíferos convencionais, conforme discutido no Capítulo 8. No entanto, não está claro ainda se o grande custo e as dificuldades técnicas de se obter os dados necessários em grandes profundidades em sistemas termais pode ser superado. Até que sua aplicação seja confirmada no mundo real, as simulações geotermais permanecem como uma potencialidade poderosa, porém ainda não uma ferramenta comprovada.

Posicionamento de Plutônio

Norton e Knight (1977) estudaram um sistema de fluxo de calor e fluido de considerável importância geológica. Os autores utilizaram um modelo matemático numérico para simular o regime termal seguindo a introdução de plutônio em profundidade. A Figura 11.7 mostra o problema de valores de contorno que os autores consideraram. O sistema é isolado termicamente contra o fluxo de calor na sua base e condutivo nos outros três lados. O sistema é de convecção livre, onde a região é cercada nos quatro lados por limites que são impermeáveis ao fluxo de fluidos. Norton e Knight realizaram simulações transientes que demonstraram que o crescimento e decaimento do regime termal anômalo em função do tempo. O lado direito da Figura 11.7 mostra o campo de temperatura 50.000 anos após a introdução de plutônio a 920°C numa rocha com gradiente térmico inicial de 20°C/km. O campo é simétrico na região da linha de centro.

O lado esquerdo do diagrama mostra uma de duas células convectivas simétricas de circulação de fluxo, no mesmo ponto e no mesmo tempo. No artigo original, os autores também mostraram exemplos de linhas de fluxo (Seção 2.8) que indicam os caminhos seguidos por partículas individuais de água durante o evento transiente. Os autores concluíram que águas em sistemas de plutônio naturais afastam-se dos seus pontos de origem para pontos a muitos quilômetros de distância em poucas centenas de milhares de anos. Tal circulação de fluido de larga escala é de grande importância para o entendimento da gênese dos depósitos minerais hidrotermais que estão frequentemente associados à ambientes plutônicos.



Figura 11.7 (a) Campo de temperatura e (b) circulação de fluidos 50.000 anos após a colocação de plutônio a 920°C em uma rocha hospedeira com gradiente geotérmico inicial de 20°C/km. A permeabilidade da rocha hospedeira é de 10-11 cm² (após Norton e Knight, 1977).

11.4 Águas Subterrâneas e Geomorfologia

Carstes e Cavernas

Uma paisagem que exibe irregularidades em formas de superfície causadas pela dissolução de rochas é chamada de paisagem cárstica, em comparação com a Região de Karst, na Iugoslávia. Paisagens cársticas são, normalmente, formados em calcários e, menos frequentemente, em dolomitos. No entanto, podem também se desenvolver em áreas de gesso ou rochas de sal. Os processos em rochas carbonáticas será o foco desta discussão.

As irregularidades da superfície do terreno em áreas cársticas são causadas pela remoção superficial e subsuperficial da massa de rochas por processos de dissolução da calcita e dolomita. Áreas cársticas normalmente possuem cavernas que se desenvolveram pela dissolução ao longo de juntas, planos de estratificação ou outras aberturas. Em grandes regiões cársticas, há milhares de quilômetros de cavernas que se estendem em alguns locais a mais de 1 km de profundidade. Em algumas partes do mundo, há redes de cavernas em áreas onde a origem cárstica do terreno foi destruída por processos geomórficos recentes, tais como processos glaciais ou aluvionais.

Thraikill (1968) afirma que investigações feitas por vários geólogos em cavernas de calcário levaram a três generalizações em relação a origem das cavernas: (1) a maiorais das cavernas em calcário são o resultado da solução de águas frias meteóricas, (2) muitas dessas cavernas de solução foram escavadas quando a rocha estava completamente cheia de água e (3) muitas dessas cavernas, abaixo da superfície dos aquíferos, possuem superfícies horizontais ou distribuição de passagens horizontais que não tem relação com o plano de estratificação ou com outras estruturas das rochas adjacentes.

É evidente que o calcário, no início do processo de formação da caverna, deve possuir algum tipo de junta ou plano de estratificação ou, possivelmente, poros bem conectados. De todas as inúmeras juntas e planos de estratificação em áreas cársticas, somente poucas são completamente alargadas para formar passagens de cavernas. Uma combinação de fatores causa a penetração, em grandes distâncias, da água não saturada de calcita numa pequena quantidade de aberturas. Isto, por sua vez, causa o alargamento preferencial de tais aberturas, as quais resultam na captura maior de fluxo pelos canais alargados e, devido a amalgamação desses canais, o processo de desenvolvimento das cavernas continua.

A Figura 11.8 mostra um exemplo de uma caverna horizontal que atravessa juntas e planos. Acredita-se que essas cavernas foram formadas em zonas abaixo da superfície do nível d'água. Esta situação é intuitivamente razoável quando se considera o fato que o alargamento do canal ou da caverna tenha sido realizado por fluxo de água subterrânea pouco saturada em calcita. A medida que a água flui na rocha, ela vai equilibrando a saturação e, então, fica menos capaz de alargar a passagem do fluxo.



Figura 11.8 Perfil esquemático nas cavernas Lehman, Nevada (depois de Moore e Nicholas, 1964).

A maior dificuldade de se entender a origem das cavernas é como responsabilizar a ocorrência de água insuficientemente saturada em distâncias consideráveis da superfície do solo. Como indicado no Capítulo 7, é bem conhecido de experimentos laboratoriais que a água em contato com o calcário atinge rapidamente a saturação relativa da taxa de fluxo natural em calcário cárstico. Os experimentos de laboratório de Howard e Howard (1967) são particularmente ilustrativos desse processo. Thraikill (1968) concluiu que a captura de CO₂ no solo tem uma pequena relação direta com escavação de caverna em zona abaixo da superfície do aquífero. Observações de características químicas das águas acima do nível d'água que se movimentam para baixo por aberturas secundárias indicam que estas águas são tipicamente saturadas ou supersaturadas em relação à calcita, frequentemente, o resultado de uma combinação de efeitos de diluição da calcita e da perda de gás CO₂. Se esse tipo de água de subsuperfície não for agressiva para o tipo de rocha, há um dilema com respeito ao alargamento do canal na zona abaixo da superfície do aquífero. Para produzir água insuficientemente saturada necessária na zona logo abaixo da superfície do aquífero, os seguintes mecanismos foram sugeridos: (1) mudanças na temperatura da água subterrânea, (2) misturas de águas diferentes, (3) enchente em superfície ou rápido degelo causando uma recarga rápida de água insuficientemente saturada e (4) produção de ácido ao longo do caminho de fluxo.

É possível ser mostrado, com ajuda de raciocínio geoquímico, que quando alguns tipos de águas saturadas em calcita se misturam, a água misturada é levemente saturada, fornecendo diferentes pressões parciais de CO_2 (Wigley e Plummer, 1976) ou de temperaturas (Thraikill, 1968). Como as águas da superfície do aquífero são comumente misturas de águas provenientes de várias áreas de entradas ou zonas de fraturas, e também porque uma água com nível de saturação levemente abaixo já é capaz de escavar uma caverna durante o tempo geológico, este mecanismo é frequentemente citado nas discussões de gênese de cavernas. No entanto, tem se provado difícil obter dados de campo que corroboram com esta discussão de gênese da caverna. Contudo, foi provado ser difícil obter dados corroborativos em campo.

Thraikill (1968) indica que muitos dos processos pensados importantes na escavação de cavernas poderiam funcionar mais efetivamente durante as inundações. Ele indica que as formas de algumas cavernas sugerem que o alargamento mais ativo ocorreu entre níveis da água baixo e alto.

Moore e Nicholas (1964) sugerem que, em alguns casos, a oxidação de pequenas quantidades de minerais sulfetos, especialmente a pirita, pode causar diminuição no pH da água subterrânea e, consequentemente, pode criar alargamento da caverna por dissolução de calcita. O oxigênio dissolvido pode ser o agente de oxidação mais ativo. Se esse processo ocorre, é de esperar que esteja limitado às zonas rasas, onde o oxigênio dissolvido na água subterrânea é mais abundante.

Resumindo, carstes e cavernas são talvez a evidência mais dramática da habilidade que tem o fluxo das águas subterrâneas para alterar a forma da superfície e subsuperfície terrestre. Não é necessário nenhum conhecimento especial para reconhecer que o calcário é esculpido e escavado por água quimicamente agressiva. Entretanto, em uma inspeção mais próxima, é claro que o entendimento total da gênese das cavernas oferece espaço suficiente para a aplicação de conceitos hidrológicos e geoquímicos que incluem interações complexas no tempo e no espaço. Holland et al. (1964), Howard (1964a, 1964b), Thraikill (1968) e, Ford e Cullingford (1976) fornecem discussões mais abrangentes dos processos de alargamento de fraturas e da gênese das cavernas.

Desenvolvimento Natural da Declividade

Os processos que levam ao desenvolvimento natural da declividade têm sido descritos detalhadamente tanto qualitativa como quantitativamente por Carson e Kirkby (1972). Eles perceberam que qualquer morfologia de declive poderia ser vista como consequência de um processo de duas etapas pelo qual o primeiro material deve ser solto da rocha sã por meio do *intemperismo* antes de que pudesse ser movido para baixo por uma grande variedade de possíveis processos de *transporte*. O regime saturado-insaturado de fluxo subterrâneo no declive é um elemento importante nas duas etapas do processo.

O intemperismo da rocha sã na base do solo é, em grande parte, um processo químico. Os princípios e modelos conceituais apresentados nos Capítulos 3 e 7 fornecem uma base adequada para o entendimento dos processos de dissolução mineral que levam à formação do solo. Carson e Kirkby (1972) notaram mais além, que, em regiões úmidas, a dissolução química do material por água subterrânea e o seu transporte descendente em solução, poderia ser a principal forma de erosão de declive de colina, em alguns casos da mesma ordem de magnitude do que todas as formas de erosão mecânica associada. As grandes cargas dissolvidas de muitos rios refletem a eficácia da remoção química como agente de transporte. Carson e Kirkby (1972) fornecem uma síntese de dados disponível dos Estados Unidos que relaciona concentrações de carga dissolvida em córregos com taxas de diminuição da superfície por solução. Para uma bacia hidrográfica no sul dos Estados Unidos com uma média anual de escoamento de 20 cm, uma concentração média de soluto de 200 ppm nos córregos medidos, representam uma taxa de denudação de 0,003 cm/ano.

O transporte descendente de material por meios mecânicos acontece tanto por movimentos discretos de massa em forma de deslizamentos de terra, depressões e fluxos de terra assim como por transporte de sedimentos em escoamento superficial. A influência das distribuições de pressão dos poros por sistemas de fluxo de declive de colina na ocorrência de instabilidades de declive foi vista na Seção 10.1. Os conceitos e mecanismos de falha descritos lá em um contexto geotécnico são igualmente válidos quando é analisado o papel dos deslizamentos de terra como um processo na evolução da forma de relevo. Não será repetido esse tratamento aqui, em vez disso, segundo Kirkby e Chorley (1067), será examinada as implicações dos diferentes mecanismos de geração de vazões, como visto na Seção 6.5, no processo de erosão superficial da água.

A análise clássica da erosão de declive de colina é produto dos conceitos de geração de vazões de Horton (1933). O modelo de Horton assume a ocorrência difundida de escoamento superficial. A profundidade e a velocidade do escoamento superficial numa colina irá aumentar no sentido descendente do declive, o que deveria ser um ponto crítico pois o fluxo torna-se suficiente para arrastar partículas de solo do declive. Abaixo deste limite, serão desenvolvidos canais de córrego como consequência dessa erosão.

Kirkby e Chorley (1967) perceberam que o modelo do Horton é mais apropriado para declives sem vegetação em regiões áridas. Entretanto, para declives cobertos de vegetação em regiões úmidas, a transferência de precipitação para escoamento por meio do fluxo de chuva subsuperficial ou pelo mecanismo proposto por Dunne e Black (1970a, 1970b), através do qual o fluxo superficial está restrito a zonas úmidas perto de canais, é mais propenso a ser encontrado. Sob essas circunstâncias, a erosão de superfície devido ao escoamento superficial será restrita às áreas de planície adjacentes aos cursos d'água. A erosão remontante de canais tributários irão ocorrer por tubulações (Seção 10.2) nos pontos de saída de caminhos de infiltração subsuperficial. A localização desses pontos de infiltração é controlada, em grande parte, pela distribuição subsuperficial da condutividade hidráulica. Nesse caminho indireto, a estratigrafia subsuperficial influencia fortemente a densidade e o padrão das redes de drenagem que se desenvolvem em tal bacia hidrográfica. Em resumo, a posição relativa de zonas úmidas saturadas, áreas de fonte variável e infiltrações subsuperficiais que controlam a natureza dos processos erosivos em declives de clima úmido, são um reflexo direto do regime hidrogeológico saturado-insaturado de subsuperfície.

Processos Fluviais

A abordagem clássica para análises de transporte de carga em rios negligencia completamente o efeito das forças de infiltração no leito. Está bem estabelecido que os leitos de rio nem ganham nem perdem água em termos de fluxo subsuperficial. Mas não está claro se as forças de infiltração criadas por esses fluxos desempenham ou não um papel significativo no processo do leito e na evolução da morfologia do rio. Estas questões têm sido abordadas no artigo de Harrison e Clayton (1970), mas os seus resultados estão um pouco equivocados.

A inspiração desse estudo foi um conjunto de observações em um rio no Alasca no qual os autores observaram um impressionante contraste entre as partes do fluxo influente, que aceitavam infiltração de água subterrânea, e aquelas partes de fluxo efluente, que perdiam água por infiltração. A parte efluente do rio transportava seixos e pedras do tamanho de poucas polegadas, enquanto a parte influente do rio transportava sedimentos não maiores do que silte ou areia muito fina. A *competência* da parte efluente, definida como o tamanho máximo da partícula que sofrerá movimento incipiente a uma dada velocidade de fluxo, foi 500 vezes maior do que a obtida para a parte influente do rio. Essa variação achada na competência, não podia ser explicada por diferenças na velocidade de fluxo, inclinação do canal ou por sedimentos de banco. Harrison e Clayton concluíram que as diferenças nos gradientes de infiltração no leito do rio eram devido ao grande aumento na competência da parte efluente. Essa conclusão parecia lógica, na infiltração ascendente da parte efluente deveriam boiar grãos do leito do rio, reduzindo a sua densidade efetiva e permitindo ser transportados a velocidades muito menores do que o normal.

Para testar essa hipótese, foi feito um estudo de laboratório. Os resultados dos experimentos, contrário ao esperado, mostraram que os gradientes de infiltração tinham pouca influência na competência. O único efeito que foi confirmado nos experimentos de laboratório foram os relacionados a infiltração descendente nos canais com uma grande carga de sedimentos suspensa. Sob essas condições, tendia a se formar um selo de lama no leito do rio. Esse selo de lama evitava que material do leito fosse arrastado na área selada. Em retrospectiva, os autores concluíram que as observações de campo realizadas no Alasca poderiam ser melhor explicadas por este mecanismo.

Vaux (1968) realizou um estudo das interações entre o fluxo do rio e o fluxo subterrâneo em depósitos de rios aluviais, em um contexto completamente diferente. O seu interesse focou na taxa de intercâmbio entre água do rio e águas subterrâneas e como isso afeta o suplemento de oxigênio nas áreas de desova de salmão. Ele utilizou um modelo de águas subterrâneas análogo para avaliar as características de controle do sistema.

Processos Glaciais

O entendimento de formas de relevo glaciais é melhor alcançado por meio do exame de mecanismos de erosão e sedimentação que acompanham o avanço e o recuo das geleiras e camadas de gelo continentais. Agora, é amplamente reconhecido (Weertman, 1972; Boulton, 1975) que a ocorrência de poros de água nos solos e rochas que subjazem uma camada de gelo exercem uma influência importante na taxa do seu movimento e no seu poder de erosão. A existência de água na base de uma geleira é uma consequência do regime termal que existe nela. O calor suficiente para derreter o gelo basal é produzido pelo gradiente geotérmico ascendente e pela geração de calor por fricção devido ao deslizamento.

Considere-se o fluxo de gelo glacial através de uma rocha saturada e permeável. O movimento de gelo glacial envolve ainda outra aplicação do conceito do Terzaghi de tensão efetiva, como apresentado na Seção 2.9. As altas pressões dos poros levam a reduzir a tensão efetiva no limite gelo-rocha e nas rápidas taxas de avanço. As baixas pressões dos poros levam a aumentar a tensão efetiva e a baixas taxas de avanço. Mecanismos similares têm sido considerados na aplicação da teoria de falhas de Mohr-Coulomb para a análises de deslizamentos de terra (Seção 10.1) e na teoria de Hubbert-Rubey de falhas de empurrão (Seção 11.1).

A erosão glacial ocorre tanto por *abrasão* como por *extração de rochas*. A abrasão de rocha superficial por gelo deslizante é causada pela ação de moagem de detritos glaciais que ficam embutidos na sola da geleira. A sua presença nesse lugar evidencia as habilidades de extração do gelo que flui para arrancar material de rochas articuladas e sedimentos não consolidados em vários pontos ao largo do caminho de percurso. Em áreas onde existem unidades subglaciais permeáveis, as pressões de fluido nessas camadas podem exercer uma influência considerável nesses dois mecanismos de erosão. Boulton (1974, 1975) fornece uma análise quantitativa do papel da água subglacial na abrasão e extração de pedras.

Clayton e Moran (1974) têm apresentado um modelo do processo-glacial que coloca o regime de erosão-glacial de uma camada de gelo continental no contexto das relações entre fluxo glacial, fluxo de calor e fluxo de água subterrânea. Considere uma camada de gelo movendo-se através de uma unidade geológica permeável (Figura 11.9). Bem atrás das margens, onde o fluxo de gelo converge em direção à base da geleira, a base deve ter presença de água livre em vez da presença de permafrost, podendo ser alta a pressão da água dos poros. Devido nesta zona a geleira não ser congelada na sua base, ocorrem deslizamento e abrasão que são os únicos modos de erosão. Perto das margens da geleira, por outro lado, o fluxo de gelo diverge da base, as pressões dos poros de água são baixas, a camada de gelo é mais provável de estar congelada na base e a extração de rochas é o principal modo de erosão.



Figura 11.9 Inter-relações entre fluxo glacial, fluxo de calor, fluxo de água subterrânea e erosão glacial na margem de uma camada de gelo continental (após Clayton e Moran, 1974).

Moran (1971) e Christiansen e Whitaker (1976) forneceram uma descrição detalhada das várias estruturas *glaciotectônicas* que podem-se desenvolver em depósitos glaciais devida à inclusão de blocos de grande escala e a falhas de impulso nas margens da geleira. Entre os mecanismos sugeridos para a geração de altas pressões de água nos poros, que são condição necessária para o desenvolvimento destas características, são (1) o avanço da camada de gelo sobre um ponto de um aquífero enterrado, (2) o avanço da camada de gelo sobre detritos contendo blocos de gelo enterrados que restam de um avanço anterior, (3) a consolidação de sedimentos compressíveis sob a influência de cargas de gelo e (4) a rápida formação de uma camada de permafrost no momento da glaciação. Estes dois últimos conceitos foram inicialmente discutidos por Mathews e MacKay (1960).

11.5 Águas Subterrâneas e Mineralização Econômica

As teorias modernas da hidrologia de água subterrânea ainda não têm encontrado uma aplicação difundida no campo da exploração mineral. Há, no entanto, um grande potencial de aplicação em pelo menos duas frentes. Em primeiro lugar, a gênese de muitos depósitos minerais econômicos está intimamente ligada a processos físicos e químicos que ocorrem num ambiente hidrológico subsuperficial. Grande parte da especulação sobre os modos de origem de vários corpos de minérios pode se beneficiar de análises hidrogeológicas que utilizam as aproximações de sistema de fluxo do Capítulo 6 e de conceitos hidrogeoquímicos do Capítulo 7. Em segundo lugar, é claro que muitas anomalias descobertas durante a exploração geoquímica poderiam ter uma interpretação mais completa se a teoria de fluxo de água subterrânea fosse usada na busca da fonte. Nas duas subseções seguintes, cada uma dessas questões será brevemente abordada. Existe uma ampla literatura no campo de exploração mineral e, a parte de alguns textos básicos, a lista de referências está limitada exclusivamente àqueles artigos que invocam mecanismos ou metodologias hidrogeológicas.

Gênese dos Depósitos Minerais Econômicos

White (1968), Skinner e Barton (1973), e Park e MacDiarmid (1975) fornecem um excelente conjunto de referências recentes em depósitos minerais econômicos e a sua gênese. A leitura cuidadosa das classificações de depósitos de minério que eles apresentam deixa claro que existem poucos tipos de depósitos que, de algum jeito, não envolvem fluidos subsuperficiais. A influência direta de água subterrânea rasa é responsável pelo *enriquecimento supergênico* em áreas de recarga, e pela deposição de *caliches* e *evaporitos* em áreas de descarga. Processos residuais de intemperismo que levam a *lateritas* também envolvem processos hidrológicos.

De longe, o mecanismo genético mais importante que envolve fluxo subsuperficial são aqueles que levam a depósitos hidrotermais. White (1968) resumiu os quatro passos do processo que levam à geração de um depósito de minério, envolvendo um fluido hidratado. Primeiro, deve haver uma fonte de constituintes de minério, geralmente dispersos em um magma ou em rochas sedimentares; segundo, deve haver solução do mineral de minério na fase hidratada; terceiro, uma migração do fluido de suporte metálico; e quarto, precipitação seletiva dos constituintes de minério. White (1968) observou que salmouras muito salinas Na-Ca-Cl são solventes muito potentes para metais como cobre e zinco. A prova de que tais salmouras existem reside no fato de que elas são comumente encontradas na exploração profunda de petróleo. Existem três fontes prováveis dessas salmouras: magmáticas, conatas e meteóricas. Águas conatas são aquelas que ficaram presas nos sedimentos na época de sua deposição. Águas meteóricas são águas subterrâneas que se originaram na superfície do solo. As águas meteóricas que circulam profundamente podem alcançar uma salinidade considerável por meio de processos secundários, tais como a solução de evaporitos ou concentração de membrana (Seção 7.7). Nesse contexto, a precipitação de minerais de minério é provocada por modificações termodinâmicas induzidas na salmoura sob a influência de resfriamento, redução da pressão ou reações químicas com as rochas ou fluidos hospedeiros. Os processos são bem compreendidos pelo uso de cálculos de transferência de massa, conforme Helgeson (1970).

Com estes conceitos introdutórios, será limitada a discussão adicional à consideração de um tipo específico de depósito de minério que tem sido amplamente

atribuído a mecanismos que envolvem o fluxo da água subterrânea: os depósitos de chumbo-zinco-fluorita-barita do tipo Vale do Mississippi.

Os depósitos de chumbo-zinco do Vale do Mississippi (White, 1968, Park e MacDiarmid, 1975) são estratiformes (strata-bound) em rochas carbonáticas quase horizontais, sem estruturas tectônicas congruentes que possam controlar sua localização. Ocorrem em profundidades rasas de áreas remotas de intrusões ígneas. A mineralogia é geralmente simples e não diagnóstica, com esfalerita, galena, fluorita e barita como os principais minerais de minério. Uma grande variedade de origens tem sido proposta para este tipo de depósito. White (1968) concluiu que a deposição a partir de salmouras conatas, aquecidas e de circulação profunda, é o mecanismo mais compatível com os dados disponíveis de temperatura, salinidade e isótopos.

Noble (1963) sugeriu que a circulação de água conata pode ter sido controlada pela compactação diagenética das camadas sedimentares originais. Dessa forma, as salmouras expelidas dos sedimentos seriam transportadas através de zonas transmissoras (Figura 11.10) que se tornariam os locais de maiores concentrações do minério. As salmouras podem ter incorporado metais em solução antes do soterramento, bem como metais adquiridos durante a diagênese dos sedimentos contíguos. A teoria de Noble é atrativa na medida em que fornece um mecanismo integrado para a lixiviação de metais a partir de uma fonte dispersa, sua migração através do sistema geológico e sua concentração em rochas carbonáticas de alta permeabilidade.



Figura 11.10 Seção idealizada que mostra o aquífero que transmite salmoura mineralizada de compactação dos leitos de origem (após Noble, 1963).

McGinnis (1968) sugeriu uma adaptação na teoria de Noble onde a compactação das camadas sedimentares originais ocorre devido a carga fornecida pelos lençóis de gelo continentais. Nestas circunstâncias, as salmouras sedimentares seriam forçadas a descarregar próximas às margens dos lençóis de gelo continentais de uma maneira semelhante àquelas descritas na seção anterior em conexão com a Figura 11.9. A inspiração para a explicação de McGinnis é o agrupamento aparente de depósitos do tipo Vale do Mississippi ao longo da extremidade sul da glaciação continental e na área sem deriva de Wisconsin.

Hitchon (1971, 1977) observou que os reservatórios de petróleo e os depósitos de minério em rochas sedimentares possuem várias características em comum. Ambos são agregados de matéria concentrada, amplamente dispersa em locais específicos, onde modificações físicas e químicas dos fluidos aquosos causam alívio de carga. Hitchon acredita que o petróleo existente no campo Zama-Rainbow, em Alberta Setentrional, e os depósitos de zinco-chumbo do tipo Vale do Mississippi, nas proximidades do corpo de minério de Pine Point, podem ter sido descarregados sequencialmente a partir do mesmo fluido de formação. Ambos estão localizados na Formação Keg River do Devoniano Médio, enquanto que o depósito Pine Point está a jusante de Zama-Rainbow, em termos de padrões de cargas hidráulicas que atualmente existem na Formação Keg River. Como uma evidência independente, Hitchon observa que o petróleo é um constituinte secundário comum em inclusões fluidas dos depósitos de chumbo-zinco do tipo Vale do Mississippi.

No final desta subseção, vale ressaltar, como fez Hitchon (1976), que a água é o fluido que relaciona geneticamente todos os depósitos minerais. Em geral, corresponde ao meio de transporte dos materiais em solução e participa das reações que resultam na dissolução original dos metais e sua precipitação final como minério. Em síntese, se o movimento da água subterrânea cessar, eventualmente ocorrerá o equilíbrio físico e químico entre a água e as rochas e não haveria mais oportunidades para a geração de jazidas minerais. Nesse sentido, a existência de fluxo subsuperficial é essencial para a gênese dos depósitos minerais.

Implicações para a Exploração Geoquímica

Hawkes e Webb (1962) definem a prospecção geoquímica como um método de exploração mineral baseado na medição sistemática de uma ou mais propriedades químicas de qualquer material de ocorrência natural. O material pode ser uma rocha, solo, sedimento de corrente, água ou vegetação. O objetivo do programa de medição é a detecção de padrões químicos anormais, ou anomalias geoquímicas, que podem indicar a existência de um corpo de minério.

Os padrões químicos anômalos em águas subterrâneas ou superficiais são, às vezes, chamados de anomalias hidrogeoquímicas. Os elementos metálicos mais móveis, isto é, os elementos mais facilmente dissolvidos e transportados em água são, portanto, os mais susceptíveis de produzir anomalias hidrogeoquímicas. Dentre eles, destacam-se o cobre, zinco, níquel, cobalto e molibdênio (Bradshaw, 1975). O chumbo, prata e

tungstênio são menos móveis; já o ouro e estanho são praticamente imóveis. Devido aos custos de perfuração, a água subterrânea raramente é amostrada de maneira direta. Por outro lado, as nascentes e as áreas de recarga são amplamente utilizadas na exploração geoquímica. A Figura 11.11 ilustra os vários tipos de anomalias geoquímicas desenvolvidas na vizinhança de um corpo de minério. A água subterrânea desempenha um papel importante na distribuição de íons metálicos para as zonas de concentração hidrogeoquímica em áreas de recarga e em sedimentos de lagos e rio.



Figura 11.11 Diagrama esquemático que mostra o desenvolvimento de anomalias geoquímicas em uma área onde o rochedo é superado por um solo residual (após Bradshaw, 1975). Tipos de anomalia: SL (R), anomalia residual do solo; SP, anomalia de infiltração; SS, anomalia de sedimentos do fluxo; LS, anomalia de sedimentos no lago. A densidade de pontos indica força da anomalia. Geologia: 1, base rochosa; 2, solo residual; 3, o aluvião recente. Outros: OB, minério; PPM, partes por milhão; % Cx, concentração extraível a frio; - direção do fluxo da água subterrânea. Uma das aplicações mais bem sucedidas das técnicas de amostragem de nascentes são as descritas por de Geoffroy et al. (1967) no distrito de chumbo-zinco do vale de Mississippi superior. Eles coletaram amostras de 3.766 nascentes em uma área de 1.066 km². Uma interpretação das medidas indicou 56 anomalias de zinco. Destes, 26 coincidiram com depósitos de zinco conhecidos. Testes de perfuração de um pequeno número de anomalias remanescentes confirmaram a presença de minério de zinco em sua vizinhança. No terreno carbonático desta área, a amostragem da água superficial mostrou-se ineficaz porque os metais pesados são rapidamente precipitados das águas subterrâneas dentro de uma curta distância antes de sua emergência para o ambiente superficial. De Geoffroy et al. (1967) concluem que a amostragem de nascentes é o método geoquímico mais satisfatório na busca por corpos de minério de volume moderado em rochas carbonatadas.

Existem outros exemplos de programas bem sucedidos de exploração geoquímica orientados para a água subterrânea. Entre as conclusões mais interessantes estão as de Graham et al. (1975), que descobriram que o flúor nas águas subterrâneas pode agir como um guia para a mineralização de Pb-Zn-Ba-F, e Clarke e Kugler (1973) defendem o hélio dissolvido nas águas subterrâneas como indicador do minério de urânio. Em uma observação negativa, Gosling et al. (1971) relatam que a prospecção hidrogeoquímica de ouro no Colorado Front Range é pouco promissora.

Hoag e Webber (1976) sugerem que as concentrações de sulfato nas águas subterrâneas, por serem indicativas do ambiente de oxidação dos sulfetos que as produzem, podem ser utilizadas para estimar a profundidade de mineralização de possíveis corpos de minério. Eles observam que essas informações podem ajudar a determinar quais tipos de exploração adicionais seriam mais úteis na localização de possíveis depósitos de sulfeto.

Diante do exposto, os recentes desenvolvimentos em hidrogeologia física e química analisados neste livro são extremamente pertinentes. As taxas que os metais são colocadas em solução a partir de corpos de minérios através do fluxo das águas subterrâneas são controladas pelos princípios introduzidos no Capítulo 3 e discutidos no Capítulo 7. Os processos de difusão, dispersão e retardamento que acompanham o transporte pelo sistema de águas subterrâneas são idênticos àqueles descritos no Capítulo 9 em relação à contaminação das águas subterrâneas. Talvez, a sugestão mais direta para a aplicação da teoria do fluxo de água subterrânea na exploração geoquímica seja a de R. E. Williams (1970). Nela, ele sugere que a amostragem hidroquímica inicial seja confinada a áreas de descarga de sistemas de fluxo regional. Uma vez localizada uma anomalia geoquímica, os caminhos de fluxo da água subterrânea que o conduzem serão determinados pelo mapeamento hidrogeológico de campo e pelos métodos de modelagem matemática introduzidos no Capítulo 6.

Leituras Sugeridas

- CLAYTON, L., and S. R. MORAN. 1974. A glacial process-form model. Glacial Geomorphology, ed. D.R. Coates. State University of New York, Binghamton, N.Y., pp. 89-119.
- DONALDSON, I. G. 1962. Temperature gradients in the upper layers of the earth's crust due to convective water flows. J. Geophys. Res., 67, pp. 3449-3459.
- HUBBERT, M. K. 1954. Entrapment of petroleum under hyrodynamic conditions. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 37, pp. 1954-2026.
- HUBBERT, M. K., and W. W. RuBEY. 1959. Role of fluid pressures in mechanics of overthrust faulting: I. Mechanics of fluid-filled porous solids and its application to overthrust faulting. Bull. Geol. Soc. Amer., 70, pp. 115-166.
- THRAIKILL, J. 1968. Chemical and hydrologic factors in the excavation of limestone caves. Bull. Geol. Soc. Amer., 79, pp. 19-46.
- WHITE, D. E. 1968. Environments of generation of some base-metal ore deposits. Econ. Geol., 63, pp. 301-335.



Tradutores: Alexandre Alves, Ana Célia Garcia, Arthur Nanni, Eduardo Figueira da Silva, Erich Kellner, Maria Neta, Murilo de Carvalho Vicente; Edson Wendland (líder de capítulo); Ricardo Hirata (gerente); Diego Fernandes Nogueira (diagramador); Everton de Oliveira (coordenador)

Apêndice I Elementos de Mecânica dos Fluidos

A análise do escoamento das águas subterrâneas exige uma compreensão de elementos da Mecânica dos fluidos. Albertson e Simons (1964) fornecem uma breve e útil revisão desses elementos; Streeter (1962) e Yennard (1961) são textos clássicos. Nosso objetivo aqui é simplesmente introduzir as propriedades básicas dos fluidos: densidade, peso específico, compressibilidade e viscosidade; e examinar os conceitos de pressão do fluido e carga de pressão.

Um exame dos princípios da mecânica dos fluidos deve começar, em geral, com uma revisão da mecânica dos materiais. A tabela A1.1 fornece uma lista das propriedades mecânicas da matéria, juntamente com suas unidades dimensionais no sistema métrico SI, que possui dimensões básicas como: massa, comprimento e tempo; e unidades básicas no SI: quilograma (kg), metro (m) e segundo (s). Todas as outras propriedades são medidas em unidades derivadas deste conjunto básico. Algumas dessas propriedades são tão amplamente encontradas, e suas dimensões básicas tão complexas que o SI cunhou nomes especiais para suas unidades derivadas. Conforme apontado na Tabela A1.1, força e peso são medidos em Newton (N), pressão e tensão em N/m² ou Pascal (Pa), e trabalho e energia em Joule (J).

Propriedade	Símbolo	Definição	Unidade SI	Símbolo SI	Unidade	de Dimensão
					Derivada	Básica
Massa	М		quilograma	kg		kg
Comprimento	l		metro	m		m
Tempo	t		segundo	S		S
Área	A	$A = l^2$				m ²
Volume	V	$V = l^3$				m ³

Tabela A1.1 Definições, Dimensões e Unidades SI para propriedades mecânicas básicas

Velocidade	v	v = l/t				m/s
Aceleração	а	$a = l/t^2$				m/s ²
Força	F	$F = M \cdot a$	Newton	N	N	kg.m/s ²
Peso	w	$w = M \cdot g$	Newton	N	N	kg.m/s ²
Pressão	р	p = F/A	Pascal	Ра	N/ m^2	kg/m.s ²
Trabalho	W	$W = F \cdot l$	Joule	J	N.m	kg.m ² /s ²
Energia		Trabalho realizado	Joule	J	N.m	kg.m ² /s ²
Massa específica	ρ	$\rho = M/V$				kg/m ³
Peso específico	γ	$\gamma = w/V$			N/ m^3	kg/m ² .s ²
Tensão	σ, τ	Resposta Interna para <i>p</i> externo	Pascal	Ра	N/ <i>m</i> ²	kg/m.s ²
Deformação	e	$\epsilon = \Delta V / V$				Adimensional
Módulo de Young	Ε	Lei de Hooke			N/ <i>m</i> ²	kg/m.s ²

A Tabela A1.2 fornece uma análise do sistema internacional (SI) de algumas propriedades de fluidos e termos de águas subterrâneas que ocorrem neste texto. Cada uma delas é descrita mais detalhadamente no Capítulo 2.

Grande parte da tecnologia associada ao desenvolvimento de recursos hídricos subterrâneos na América do Norte ainda utiliza o sistema FPS (pé-libra-segundo).

Tabela A1.2 Definições, dimensões, e unidades SI para propriedades de fluidos e termos de águassubterrâneas

Propriedade	Símbolo	Definição	Unidade SI	Símbolo SI	Unidade	de Dimensão
					Derivada	Básica
Volume	V	$V = l^3$	$ \begin{array}{c} \text{litro} \\ \left(=m^3 \times 10^{-3}\right) \end{array} $	ł	ł	m ³
Vazão	Q	$Q = l^3/t$			ℓ/s	m ³ /s
Pressão do fluido	р	p = F/A	Pascal	Ра	N/m ²	kg/m.s ²
Carga de pressão	h					m

Viscosidade Dinâmica	μ	Lei de Newton	centipoise $(= N.s \times 10^{-3})$	сР	cP, N.s/m ²	
Viscosidade Cinemática	ν	$\nu = \mu / \rho$	centistoke $(=m^2/s \times 10^{-6})$	cSt	cSt	m²/s
Compressibilidade	α, β	$\alpha = 1/E$			m²/N	m.s²/kg
Condutividade Hidráulica	K	Lei de Darcy			cm/s	m/s
Permeabilidade	k	$k = K.\mu/\rho.g$			cm ²	m ²
Porosidade	п					Adimensional
Armazenamento específico	S _S	$S_S = p.g. (\alpha +$				1/m
Armazenamento	S	$S = S_S . b^*$				Adimensional
Transmissividade	Т	$T = K.b^*$				m²/s

 b^* , espessura do aquífero confinado (ver Seção 2.10)

A Tabela A1.3 fornece um conjunto de fatores para converter unidades FPS em unidades SI.

Tabela A1.3 Fatores de conversão do Sistema de Unidades FPS (pé-libra-segundo) para o Sistema	de
Unidades SI	

	Multiplicar	para	obter em
Comprimento	ft	$3,048 \times 10^{-1}$	m
	ft	3,048 × 10	cm
	ft	$3,048 \times 10^{-4}$	km
	mi	$1,609 \times 10^{3}$	m
	mi	1,609	km
Área	ft^2	$9,290 \times 10^{2}$	m ²
	mi ²	2,590	km²
	acre	$4,047 \times 10^{3}$	m ²
	acre	$4,047 \times 10^{-3}$	km ²
Volume	ft^3	$2,832 \times 10^{-2}$	m ³

Apêndice I

	1	1	
	U.S.gal	$3,785 \times 10^{-3}$	m ³
	U.K.gal	$4,546 \times 10^{-3}$	m ³
	ft ³	2,832 × 10	l
	U.S.gal	3,785	l
	U.K.gal	4,546	l
Velocidade	ft/s	$3,048 \times 10^{-1}$	m/s
	ft/s	3,048 × 10	cm/s
	mi/h	$4,470 \times 10^{-1}$	m/s
	mi/h	1,609	km/h
Aceleração	ft/s ²	$3,048 \times 10^{-1}$	m/s ²
Massa	lb_m^*	$4,536 \times 10^{-1}$	kg
	slug*	1,459 × 10	kg
	ton	$1,016 \times 10^{3}$	kg
Força e peso	lb _f *	4,448	N
	poundal	$1,383 \times 10^{-1}$	N
Pressão e Tensão	psi	$6,895 \times 10^{-3}$	Pa ou N/m ²
	lb _f /ft ²	4,788 imes 10	Ра
	poundal/ft ²	1,488	Ра
	atm	$1,013 \times 10^{5}$	Ра
	in Hg	$3,386 \times 10^3$	Ра
	mb	$1,000 \times 10^2$	Ра
Trabalho e Energia	ft-lb _f	1,356	J
	ft-poundal	$4,214 \times 10^{-2}$	J
	Btu	$1,055 \times 10^{-3}$	J
	caloria	4,187	J
Massa específica	lb/ft ³	1,602 × 10	kg/m ³
	slug/ft ³	5, 154×10^2	kg/m ³
Peso específico	lb _f /ft ³	$1,571 \times 10^2$	N/m ³

Apêndice I

Vazão	ft³/s	$2,832 \times 10^{-2}$	m ³ /s	
	ft³/s	$2,832 \times 10$	ℓ/s	
	U.S.gal/min	$6,309 \times 10^{-5}$	m ³ /s	
	U.K.gal/min	$7,576 \times 10^{-5}$	m ³ /s	
	U.S.gal/min	$6,309 \times 10^{-2}$	ℓ/s	
	U.K.gal/min	$7,576 \times 10^{-2}$	ℓ/s	
Condutividade	ft/s	$3,048 \times 10^{-1}$	m/s	
(ver também Tabela 2.3)	U.S.gal/dia/ft²	$4,720 \times 10^{-7}$	m/s	
Transmissividade	ft²/s	$9,290 \times 10^{-2}$	m²/s	
	U.S.gal/dia/ft	$1,438 \times 10^{-7}$	m²/s	

* Um corpo cuja massa é 1 lb massa (lb_f) tem um peso de 1 lb força (lb_f). 1 lb_f é a força necessária para acelerar um corpo de 1 lb_m para uma aceleração de g = 32.2 ft /s². Um slug é a unidade de massa que, quando submetido a uma força de 1 lb_f, adquire aceleração de 1 ft/s².

A massa específica (ou simplesmente, densidade absoluta) de um fluido é definida como sua massa por unidade de volume (Tabela A1.1). A densidade de peso (ou peso específico, ou peso unitário) de um fluido é definido como o peso por unidade de volume. Os dois parâmetros estão relacionados por:

$$\gamma = \rho g \tag{A1.1}$$

Para a água, $\rho = 1, 0 \frac{g}{cm^3} = 1000 \frac{kg}{m^3}$; $\gamma = 9, 8 \cdot 10^3 \frac{N}{m^3}$. No sistema FPS, $\gamma = 62, 4 \frac{lb_f}{ft^3}$.

A *densidade relativa* G de qualquer material é a relação entre sua densidade (ou peso específico) e da água. Para a água, G=1,0; para a maioria dos solos e rochas, G \approx 2,65.

A *viscosidade* de um fluido é a propriedade que permite que os fluidos resistam ao movimento relativo e à deformação por cisalhamento durante o fluxo. Quanto mais viscoso o fluido, maior a tensão de cisalhamento em qualquer gradiente de velocidade. De acordo com a lei da viscosidade de Newton,

$$\tau = \mu \frac{dv}{dv} \tag{A1.2}$$

Apêndice I

onde τ é a tensão de cisalhamento, $\frac{dv}{dy}$ é o gradiente de velocidade e μ , a viscosidade ou *viscosidade dinâmica*. A *viscosidade cinemática* é dada por

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \tag{A1.3}$$

onde $\,\rho\,\acute{e}\,a$ densidade do fluido.

A *compressibilidade* de um fluido reflete suas propriedades tensão-deformação. A *tensão* é a resposta interna de um material a uma pressão externa. Nos fluidos, a tensão é transmitida pela pressão ao qual o fluido está submetido. A *deformação* é a medida da deformação linear ou volumétrica de um material tensionado. Nos fluidos, a deformação toma a forma do volume reduzido (e com densidade aumentada) sob pressões de fluido crescentes. A compressibilidade da água β foi amplamente discutida na Seção 2.9 e é definida pela Eq. (2.44).

A densidade, viscosidade e compressibilidade da água são funções da temperatura e pressão (Dorsey, 1940; Weast, 1972). Em geral, sua variação não é grande, e para a faixa de pressões e temperaturas que ocorrem na maioria das aplicações de águas subterrâneas, é comum considerá-las constantes. A $15, 5^{\circ}C, \rho = 1, 0\frac{g}{cm^{3}}, \mu = 1, 124 cP$, e $\beta = 4, 4 \times 10^{-10} \frac{m^{2}}{N}$.

A *pressão do fluido p* em qualquer corpo imerso em água é a força por unidade de área que atua nesse ponto. Sob condições hidrostáticas, a pressão do fluido em um ponto reflete o peso da coluna d'água sobre a área da seção transversal em torno desse ponto. Assim, é possível expressar a pressão em relação à pressão absoluta mas, geralmente, é expressa em relação à pressão atmosférica. Neste último caso, a pressão é chamada de *pressão relativa*, pois esta é a pressão de leitura que é obtida em medidores zerados para a atmosfera.

A *carga de pressão* ψ em um determinado ponto do fluido é a altura que uma coluna d'água alcançaria em um manômetro instalado nesse ponto. Em um corpo d'água em repouso, ψ é igual à profundidade do ponto de medição abaixo da superfície. Se *p* é definido como pressão relativa, ψ é definida pela relação

$$p = \rho g \psi = \gamma \psi \tag{A1.4}$$

Em outras palavras, a carga de pressão ψ é uma medida da pressão *p* do fluido.

As pressões do fluido também são desenvolvidas nas águas subterrâneas que fluem nos solos através dos poros nas formações geológicas. Na Seção 2.2, os elementos da mecânica dos fluidos apresentados neste apêndice são aplicados no desenvolvimento da teoria do escoamento das águas subterrâneas.

Apêndice II Equação para Escoamento Transiente em Meios Saturados Deformáveis

Um desenvolvimento rigoroso da equação para o escoamento transiente em meios porosos saturados deve reconhecer o fato que mudanças transientes de pressão no fluido resultam em deformações da estrutura granular de um meio poroso e essas transformações implicam que o meio, assim como a água, está em movimento. Esta percepção cria a necessidade de dois refinamentos na clássica derivação apresentada por Jacob (1940) e apresentada na Seção 2.11 deste texto. Primeiramente, como reconhecido por Biot (1955), é necessário reescrever a lei de Darcy em termos da velocidade relativa do fluido em relação aos grãos. Em segundo lugar, como reconhecido por Cooper (1966), é necessário considerar a conservação da massa para o meio, bem como para o fluido no volume de controle elementar. Podem ser desenvolvidas relações de continuidade de uma das três seguintes maneiras: (1) pela consideração de um volume de controle deformável em coordenadas deformáveis; (2) pela consideração de um volume elementar deformável em coordenadas fixas; ou (3) pela consideração de um volume elementar fixo em coordenadas fixas. Conforme Gambolati e Freeze (1973), usaremos um volume elementar fixo em coordenadas fixas. A abordagem requer o uso de notação vetorial e derivada material (derivada total, derivada substantiva). Se estes conceitos não são familiares, Aris (1962) e Wills (1958) apresentam tratamentos introdutórios. O desenvolvimento será apresentado aqui para um meio isotrópico, homogêneo, com condutividade hidráulica K, porosidade n, e compressibilidade α . A mesma abordagem é facilmente adaptada para meios heterogêneos e anisotrópicos.

Em notação vetorial, a forma tridimensional da equação lei de Darcy (Eq. (2.34)) é:

$$v^{-} = -K\nabla h \tag{A2.1}$$

onde $v = (v_x, v_y, v_z)$ é a velocidade relativa do fluido em relação aos grãos e $\nabla h = \delta h / \delta x$, $\delta h / \delta y$, $\delta h / \delta z$ é o gradiente hidráulico. Podemos expandir o vetor \overline{v} como:

$$v^{-} = n(v_{w}^{-} - v_{s}^{-}) \tag{A2.2}$$

onde $v_w \dot{e}$ a velocidade do fluido e $v_s \dot{f}$ é a velocidade do meio deformável. A equação de estado para a água [Eq. (2.47)] é

$$\rho = \rho_0 e^{\beta p} \tag{A2.3}$$

e para os grãos de solo, que são incompressíveis, é:

$$\rho_s = constante$$
(A2.4)

A equação da continuidade para a água é

$$-\nabla \cdot [npv_{w}] = \frac{\delta}{\delta t} [n\rho]$$
(A2.5)

e para o solo é

 $-\nabla \cdot [(1-n)\rho_s \nu_s] = \frac{\delta}{\delta t} [(1-n)\rho_s]$ (A2.6)

Nestas equações, $\nabla \cdot$ é o operador divergente:

 $\nabla \cdot = \frac{\delta}{\delta x} + \frac{\delta}{\delta y} + \frac{\delta}{\delta z}$

Expandindo a Eq. (A2.5), chegamos a

$$-\rho\nabla \cdot (nv_{w}) - nv_{w} \cdot \nabla\rho = n\frac{\delta\rho}{\delta t} + \rho\frac{\delta n}{\delta t}$$
(A2.7)

Cancelando ρ_s da Eq. (A2.6) e reescrevendo aquela equação, obtemos uma expressão para $\delta h/\delta t$. Essa pode ser substituída na Eq. (A2.7) juntamente com uma expressão para nv_w obtida da Eq. (A2.2). Dividindo tudo por ρ e rearranjando, a Eq. (A2.7) torna-se:

$$-\nabla \cdot \vec{v} - (\vec{\nu}) \nabla \rho = (\frac{n}{\rho}) (\frac{\delta \rho}{\delta t} + \vec{v} \cdot \vec{s} \cdot \nabla \rho) + \nabla \cdot \vec{v} \cdot \vec{s}$$
(A2.8)

Se utilizarmos a derivada material $D/Dt = \delta/\delta t + v \hat{s} \cdot \nabla$, a Eq. (A2.8) pode ser escrita como:

$$-\nabla \cdot \vec{v} - (\frac{\vec{v}}{\rho}) \cdot \Delta \rho = \frac{n}{\rho} \frac{Dp}{Dt} + \nabla \cdot \vec{v}_{s}$$
(A2.9)

O primeiro termo do lado direito da Eq. (A2.9) pode ser relacionado à compressibilidade da água β

$$\frac{D\rho}{Dt} = \rho \beta \frac{Dp}{Dt} \tag{A2.10}$$

A derivada material no lado direito da equação (A2.10) pode ser substituída por uma derivada parcial somente se a desigualdade é satisfeita:

$$v_{s}^{-}\cdot\nabla p \ll \frac{\delta p}{\delta t} \tag{A2.11}$$

Assumindo para o lado esquerdo da Eq. (A2.9) que

$$\left(\frac{\nu^{-}}{\rho}\right) \cdot \nabla \rho \ll \nabla \cdot \nu^{-} \tag{A2.12}$$

Então, substituindo as Eqs. (A2.1) e (A2.10) na Eq. (A2.9) resulta em

$$\nabla \cdot (K\nabla h) = n\beta \frac{\delta p}{\delta t} + \nabla \cdot v \dot{s}$$
(A2.13)

Em um campo de tensões tridimensional, o vetor de velocidade dos grãos $\vec{v}_s = (v_{sx}, v_{sy}, v_{sz})$ é relacionado ao vetor de deformação (ou deslocamento do solo) $\vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$ por

$$v \,\overline{}_{s=\frac{Du}{Dt}}^{-} \tag{A2.14}$$

Em um campo de tensões unidimensional,

$$v_{sx} = v_{sy} = u_x = u_y = 0$$
 (A2.15)

Se as condições da Eq. (A2.15) são satisfeitas, o termo final da Eq. (A2.13) pode ser expandido (Cooper, 1966; Gambolati e Freeze, 1973; Gambolati, 1973a) como

$$\nabla \cdot v_{s}^{-} = \frac{\delta v_{sz}}{\delta z} = \frac{\delta}{\delta z} \left(\frac{Du_{z}}{Dt} \right) = \frac{D}{Dt} \left(\frac{\delta u_{z}}{\delta z} \right) = \alpha \frac{Dp}{Dt}$$
(A2.16)

Apêndice II

em que α é a compressibilidade vertical do meio poroso. A mudança de derivada em torno da igualdade central é válida para um vetor de posição mas não em geral. A derivada material na expressão da direita na Eq. (A2.16) pode ser substituída pela derivada parcial se a Eq. (A2.11) é satisfeita. Nesse caso, a Eq. (A2.13) resulta em

$$\nabla \cdot (K\nabla h) = n\beta \frac{\delta p}{\delta t} + \alpha \frac{\delta p}{\delta t}$$
(A2.17)

Como $p = \rho g(h - z) e K é$ uma constante, a Eq. (A2.17) é simplificada para

$$\nabla^2 h = \frac{\rho g(\alpha + n\beta)}{K} \frac{\delta h}{\delta t}$$
(A2.18)

Ou, relembrando que $Ss = \rho g(\alpha + n\beta)$ e expandindo a notação vetorial,

$$\frac{\delta^2 h}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 h}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 h}{\delta z^2} = \frac{S_s}{K} \frac{\delta h}{\delta t}$$
(A2.19)

A Equação (A2.19) é idêntica à Eq. (2.75) desenvolvida por Jacob (1940). O desenvolvimento mais rigoroso demonstra que a validade da equação clássica de escoamento é baseada na satisfação das desigualdades das Eqs. (A2.11) e (A2.12) e das condições de tensão da Eq. (A2.15). É improvável que essas condições sejam sempre satisfeitas. Gambolati (1973b) mostra que quando a taxa de consolidação v_s supera a taxa de percolação do fluido v_w , como pode ocorrer em espessas camadas argilosas de baixa permeabilidade e alta compressibilidade, a desigualdade pode não ser satisfeita. Com respeito à condição de tensão, o termo $\nabla \cdot v_s$ no final da Eq. (A2.13) é realmente a saliente ponta do iceberg que relaciona o campo de escoamento tridimensional ao campo tridimensional de tensões. Biot (1941, 1955) apresentou essa relação e Verruijt (1969) proveu uma clara derivação. Schifman et al. (1969) desenvolveram uma comparação entre o procedimento clássico e de Biot, e Gambolati (1974) analisou a faixa de validade da ediasica de validade da clássica equação de escoamento.
Apêndice III Exemplo de uma Solução Analítica para um Problema de Valor de Contorno

Considere o problema simples de fluxo de água subterrânea mostrado na Figura 2.25(a). A equação de fluxo saturado em estado estacionário no plano xy é:

$$\frac{\delta^2 h}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 h}{\delta y^2} = 0 \tag{A3.1}$$

A definição matemática das condições de contorno é:

$$\frac{\delta h}{\delta y} = 0 \qquad \text{em} \quad y = 0 \quad \text{e} \quad y = y_L \tag{A3.2}$$

$$h = h_0 \qquad \text{em} \quad x = 0 \tag{A3.3}$$

$$h = h_1 \qquad \text{em} \quad x = x_L \tag{A3.4}$$

Resolveremos a equação para h(x,y) usando a técnica de separação de variáveis.

Suponha que a solução seja resultado de um produto da seguinte forma:

$$h(x, y) = X(x) \cdot Y(y) \tag{A3.5}$$

A equação (A3.1) então torna-se

$$Y\frac{\delta^2 X}{\delta x^2} + X\frac{\delta^2 Y}{\delta y^2} = 0$$
(A3.6)

Dividindo por XY obtém-se

$$\frac{1}{X}\frac{\delta^2 X}{\delta x^2} = -\frac{1}{Y}\frac{\delta^2 Y}{\delta y^2}$$
(A3.7)

Apêndice III

O lado esquerdo da equação é independente de y. Assim, o lado direito da equação, apesar de sua aparência, deve também ser independente de y, uma vez que é igual identicamente ao lado esquerdo. Similarmente, o lado direito da equação é independente de x, e da mesma forma o lado esquerdo. Se ambos os lados são independentes de x e y, cada lado deve ser igual a uma constante. Dessa forma:

$$\frac{1}{X}\frac{\delta^2 X}{\delta x^2} = G \quad \mathbf{e} \quad \frac{1}{Y}\frac{\delta^2 Y}{\delta y^2} = G \tag{A3.8}$$

A constante G pode ser positiva, negativa ou nula. Todos os três casos resultam em soluções de produtos, mas apenas o caso de G = 0 leva a uma solução que possui significado físico para este problema. Deste modo, as equações (A3.8) resultam em:

$$\frac{1}{X}\frac{\delta^2 X}{\delta x^2} = 0 \quad \mathbf{e} \quad \frac{1}{Y}\frac{\delta^2 Y}{\delta y^2} = 0 \tag{A3.9}$$

Essas são equações diferenciais ordinárias, cujas soluções são conhecidas como:

$$X = Ax + B e Y = Cy + D$$
 (A3.10)

A solução produto da Eq. (A3.5) torna-se:

$$h(x, y) = (Ax + B)(Cy + D)$$
 (A3.11)

Pode-se determinar os coeficientes A, B, C e D recorrendo às condições de contorno. Diferenciando a Eq. (A3.11) em relação a *y* produz

$$\frac{\delta h}{\delta v} = (Ax + B)C \tag{A3.12}$$

e recorrendo à Eq. (A3.2) implica que C = 0. A partir da Eq. (A3.11), resulta em

$$h(x, y) = (Ax + B)D = Ex + F$$
 (A3.13)

Valendo-se das condições de contorno das Eqs. (A3.3) e (A3.4) produz $F = h_0$ e $E = (h_0 - h_1)/x_L$. Desse modo, a solução é

$$h(x, y) = h_0 - (h_0 - h_1) \frac{x}{x_1}$$
(A3.14)

Essa equação é idêntica à Eq. (2.81), apresentada na Seção 2.11 sem demonstração.

É imediatamente claro que a Eq. (A3.14) satisfaz as condições de contorno das Eqs. (A3.3) e (A3.4). Diferenciando com respeito a y produz θ , satisfazendo a Eq. (A3.2). Diferenciando duas vezes com relação a x também produz θ , logo a solução Eq.(A3.14) satisfaz a equação de fluxo [Eq. (A3.1)].

Apêndice IV Equação de Debye-Hückel e Tabela Kielland para Coeficientes de Atividade Iônica

Expressão de Debye-Hückel para atividades iônicas individuais:

$$\log \gamma = \frac{-Az^2\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}}$$

Valores do Parâmetro de tamanho do íon a para íons comumente encontrados em águas naturais

a x 10 ⁸	Íon
2,5	NH_4^+
3,0	K^+ , $C\Gamma$, NO_3^-
3,5	OH^- , HS^- , MnO_4^- , F^-
4,0	SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-}
4,0-4,5	Na^+ , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, HSO_3^-
4,5	CO_3^{2-} , SO_3^{2-}
5	Sr^{2+} , Ba^{2+} , S^{2-}
6	Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}
8	Mg^{2+}
9	H^{+} , Al^{3+} , Fe^{3+}

Parâmetros A e B à pressão de 1 bar

Temperatura (°C)	Α	B (x 10 ⁻⁸)
0	0,4883	0,3241

Apêndice IV

5	0,4921	0,3249
10	0,4960	0,3258
15	0,5000	0,3262
20	0,5042	0,3273
25	0,5085	0,3281
30	0,5130	0,3290
35	0,5175	0,3297
40	0,5221	0,3305
50	0,5319	0,3321
60	0,5425	0,3338

Tabela de Kielland para coeficientes de atividade iônica a 25°C. Organizado pelo tamanho de íons (baseado na Equação de Debye-Hückel).

Carga	Tamanho	Íons]=							
	, ⁻ а		0,0005	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
1	2,5	$Rb^{+}, Cs^{+}, Ag^{+}, NH_{4}^{+}, Ti^{+}$	0,975	0,964	0,945	0,924	0,898	0,85	0,8	0,75
	3	$K^{+}, Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}, CN^{-}, NO_{3}^{-}, NO_{2}^{-}, OH^{-}, F^{-}, ClO_{4}^{-}$	0,975	0,964	0,945	0,925	0,899	0,85	0,805	0,755
	4	Na ⁺ , IO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , Cl ₂ ⁻ , C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	0,975	0,964	0,947	0,928	0,902	0,86	0,82	0,775
	6	Li^+ , $C_6H_5COO^-$	0,975	0,965	0,948	0,929	0,907	0,87	0,835	0,8
	9	H^{+}	0,975	0,967	0,95	0,933	0,914	0,88	0,86	0,83
2	4,5	$Pb^{2^+}, Hg^{2^+}, SO_4^{2^-}, CrO_4^{2^-}, CO_3^{2^-}, SO_3^{2^-}, C_2O_4^{2^-}, S_2O_3^{2^-}, C_2O_4^{2^-}, H_{citrato}^{2^-}$	0,903	0,867	0,805	0,742	0,665	0,55	0,455	0,37
	5	$Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2+}, WO_4^{2-}$	0,903	0,868	0,805	0,744	0,67	0,555	0,465	0,38
	6	$Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, CO^{2+}, ftalato^{2-}$	0,905	0,87	0,809	0,749	0,675	0,57	0,485	0,405

	8	Mg^{2+}, Be^{2+}	0,906	0,872	0,813	0,755	0,69	0,595	0,52	0,45
3	4	$PO_4^{3-}, Fe(CN)_6^{3-}, Cr(NH_3)_6^{3+}$	0,769	0,725	0,612	0,505	0,395	0,25	0,16	0,095
	9	Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Sc ³⁺ , In ³⁺ , e terras raras	0,802	0,738	0,632	0,54	0,445	0,325	0,245	0,18

*Note que esses tamanhos são valores arredondados para o tamanho efetivo em solução aquosa e não são o tamanho de íons simples, desidratado. Para uma discussão mais detalhada, veja o artigo original, do qual esses valores foram retirados [J.Kielland, J.Amer . Chem.Soc., 59, 1675 (1937)].

Apêndice V - Função Erro Complementar

$$erf(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\mu}} \int_{0}^{\beta} e^{-e^2} d\epsilon$$

$$erf (-\beta) = -erf \beta$$

$$erfc (-\beta) = 1 - erf (\beta)$$

β	$\operatorname{erf}(\beta)$	erfc (β)
0	0	1,0
0,05	0,056372	0,943628
0,1	0,112463	0,887537
0,15	0,167996	0,832004
0,2	0,222703	0,777297
0,25	0,276326	0,723674
0,3	0,328627	0,671373
0,35	0,379382	0,620618
0,4	0,428392	0,571608
0,45	0,475482	0,524518
0,5	0,520500	0,479500
0,55	0,563323	0,436677
0,6	0,603856	0,396144
0,65	0,642029	0,357971
0,7	0,677801	0,322199
0,75	0,711156	0,288844
0,8	0,742101	0,257899
0,85	0,770668	0,229332
0,9	0,796908	0,203092
0,95	0,820891	0,179109
1,0	0,842701	0,157299
1,1	0,880205	0,119795
1,2	0,910314	0,089686
1,3	0,934008	0,065992
1,4	0,952285	0,047715
1,5	0,966105	0,033895

Apêndice V

1,6	0,976348	0,023652
1,7	0,983790	0,016210
1,8	0,989091	0,010909
1,9	0,992790	0,007210
2	0,995322	0,004678
2,1	0,997021	0,002979
2,2	0,998137	0,001863
2,3	0,998857	0,001143
2,4	0,999311	0,000689
2,5	0,999593	0,000407
2,6	0,999764	0,000236
2,7	0,999866	0,000134
2,8	0,999925	0,000075
2,9	0,999959	0,000041
3	0,999978	0,000022

Apêndice VI Desenvolvimento de Equação de Diferenças Finitas para Escoamento Estacionário em Meio Homogêneo Isotrópico

A equação diferencial parcial que descreve o escoamento estacionário em duas dimensões, em meio homogêneo e isotrópico (Seção 2.11) é a equação de Laplace:

$$\frac{\delta^2 h}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 h}{\delta y^2} = 0 \tag{A6.1}$$

Para encontrar a equação de diferenças finitas para um nó interior da malha de nós usada para discretizar a região de escoamento, devemos substituir as derivadas parciais de segunda ordem da Eq. (A6.1) por quocientes de diferenças. Vamos considerar o primeiro termo da equação. Lembre-se que a definição de derivada parcial com respeito a *x* de uma função de duas variáveis h(x, z), é:

$$\frac{\delta h}{\delta x} = \lim \Delta x \longrightarrow 0 \quad \frac{h(x + \Delta x, z) - h(x, z)}{\Delta x}$$
(A6.2)

Em um computador, é impossível obter o limite quando $\Delta x \rightarrow 0$, mas é possível aproximar o limite atribuído, arbitrariamente, um pequeno valor para Δx . De fato, podemos fazer isso discretizando uma rede nodal com o espaçamento da malha Δx .

Para qualquer valor de *z*, por exemplo z_0 , podemos expandir $h(x, z_0)$ em uma Série de Taylor em torno do ponto (x_0, z_0) , como:

$$h(x, z_0) = h(x_0, z_0) + (x - x_0)\frac{\delta h}{\delta x}(x_0, z_0) + \frac{(x - x_0)^2}{2}\frac{\delta^2 h}{\delta x^2}(x_0, z_0) + \dots$$
(A6.3)

Se definirmos $x = x_0 + \Delta x$ (isto é conhecido como diferença progressiva), e desprezarmos os termos de ordem maior que a unidade, podemos aproximar $\delta h/\delta x$ por:

$$\frac{\delta h}{\delta x}(x_0, z_0) = \frac{h(x_0 + \Delta x, z_0) - h(x_0, z_0)}{\Delta x}$$
(A6.4)

Os termos desprezados da expansão de Taylor representam um erro de truncamento na aproximação por diferenças finitas.

Podemos obter uma expressão similar a (A6.4) substituindo uma diferença regressiva, $x = x_0 - \Delta x$, na equação (A6.3). Isto produz:

$$\frac{\delta h}{\delta x}(x_0, \ z_0) = \frac{h(x_0, \ z_0) - h(x_0 - \Delta x, \ z_0)}{\Delta x}$$
(A6.5)

Para obter uma aproximação para $\delta^2 h / \delta x^2$, escrevemos a equação diferencial em termos de $\delta h / \delta x$, utilizando uma expressão de diferença progressiva.

$$\frac{\delta^2 h}{\delta x^2}(x_0, z_0) = \frac{\frac{\delta h}{\delta x}(x_0 + \Delta x, z_0) - \frac{\delta h}{\delta x}(x_0, z_0)}{\Delta x}$$
(A6.6)

e substituímos a expressão de diferença regressiva Eq. (A6.5) na Eq. (A6.6) para obter

$$\frac{\delta^2 h}{\delta x^2}(x_0, z_0) = \frac{h(x_0 + \Delta x, z_0) - 2h(x_0, z_0) + h(x_0 - \Delta x, z_0)}{(\Delta x)^2}$$
(A6.7)

De maneira similar, podemos desenvolver uma equação diferencial para $\delta^2 h / \delta x^2$

$$\frac{\delta^2 h}{\delta z^2}(x_0, z_0) = \frac{h(x_0, z_0 + \Delta z) - 2h(x_0, z_0) + h(x_0, z_0 - \Delta z)}{(\Delta z)^2}$$
(A6.8)

Para uma malha quadrada, $\Delta x = \Delta z$, somando as Eqs. (A6.7) e (A6.8), a equação de Laplace, resulta

$$\frac{1}{(\Delta x)^2} [h(x_0 + \Delta x, z_0) + h(x_0 - \Delta x, z_0) + h(x_0, z_0 + \Delta z) + h(x_0, z_0 - \Delta z) + 4h(x_0, z_0)] = 0$$

Se deixarmos (x_o, z_o) ser o ponto nodal (i, j), a Eq. (A6.9) pode ser rearranjada para resultar:

$$h_{ij} = \frac{1}{4}(h_{i+1,j} + h_{i-1,j} + h_{i,j+1} + h_{i,j-1})$$
(A6.10)

que é idêntica à Eq. (5.24).

Apêndice VII Solução Analítica de Toth para o Escoamento Subterrâneo Regional

Toth (1962, 1963) apresentou duas soluções analíticas para o problema de valor de contorno para escoamento permanente vertical, bidimensional, saturado, homogêneo, isotrópico, limitado no topo pela superfície freática e nos outros três lados por fronteiras impermeáveis (área hachurada da figura 6.1, reproduzida em um sistema de coordenadas *xz* na figura A7.1)



Figura A7.1 – Região de escoamento para a solução analítica de Toth.

Primeiro ele considerou o caso em que a superfície freática é uma linha reta de declividade constante. Nesse caso, a região de escoamento na figura A7.1 é a região *ABCEA*. Como não é possível obter uma solução analítica em um domínio trapezoidal, Toth aproximou o campo real de escoamento pela região sombreada *ABCDA*. Ele projetou os valores de carga hidráulica da superfície real do lençol freático *AE* sobre a fronteira superior AD da região de solução. A aproximação é satisfatória para α pequeno.

A equação de fluxo é a equação de Laplace:

$$\frac{\delta^2 h}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 h}{\delta z^2} = 0 \tag{A7.1}$$

Para a região limitada por $x = s e z = z_0$, as condições de contorno são:

$$\frac{\delta h}{\delta x}(0, z) = \frac{\delta h}{\delta x}(s, z) = 0 \quad \text{em } AB \text{ e } CD$$

$$\frac{\delta h}{\delta x}(x, 0) = 0 \quad \text{em } BC \quad (A7.2)$$

 $h(x, z_0) = z_0 + cx \qquad \text{em} AD$

em que $c = tan \alpha$.

A solução analítica, obtida por separação de variáveis, é:

$$h(x, z) = z_0 + \frac{cs}{2} - \frac{4cs}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\cos\left[(2m+1)\pi x/s\right]\cosh\left[(2m+1)\pi z/s\right]}{(2m+1)^2\cosh\left[(2m+1)\pi z_0/s\right]}$$
(A7.3)

Esta equação satisfaz a equação de fluxo (A7.1) e as condições de contorno (A7.2). Quando plotada, leva à rede equipotencial mostrada na figura A7.1. O escoamento ocorre da fronteira de recarga DF através do domínio até a fronteira de descarga AF.

Toth também considerou o caso em que a superfície freática é representada como uma curva senoidal sobreposta à linha *AE* (para representar uma topografia ondulada). A condição de contorno torna-se, então:

$$h(x, z_0) = z_0 + cx + \alpha sin \ bx \quad \text{em } AD \tag{A7.4}$$

em que $c = tan \alpha$, $a = a'/cos \alpha$, $b = b'/cos \alpha$, a' representa a amplitude da curva senóide e b', sua frequência.

A solução analítica para este caso assume a forma:

$$h(x, z) = z_0 + \frac{cs}{2} + \frac{\alpha}{sb}(1 - \cos bs) + 2\sum_{m=1}^{\infty} \left[\frac{ab(1 - \cos bs \ \cos m\pi)}{b^2 - \frac{m^2 \pi^2}{s^2}} + \frac{cs^2}{m^2 \pi^2}(\cos m\pi - 1)\right]$$

$$\times \frac{\cos (m\pi x/s) \cosh (m\pi z/s)}{s \cdot \cosh (m\pi z_0/s)}$$
(A7.5)

A rede equipotencial descrita por essa função é similar à figura 6.2(b).

Apêndice VIII Solução Numérica do Problema de Valor de Contorno Representando Infiltração Unidimensional em um Sistema de Escoamento de Águas Subterrâneas com Recarga

Considere um escoamento unidimensional, vertical e homogêneo com o seu limite superior na superfície do solo e o seu limite inferior abaixo da superfície freática. Como descrito na Seção 6.4, a equação do escoamento para esse sistema é:

$$\frac{\delta}{\delta z} \left[K(\psi) (\frac{\delta \psi}{\delta z} + 1) \right] = C(\psi) \frac{\delta \psi}{\delta t}$$
(A8.1)

e as condições de contorno são:

$$\frac{\delta\psi}{\delta z} = \frac{R}{K(\psi)} - 1 \tag{A8.2}$$

no topo, e

$$\frac{\delta \Psi}{\delta z} = \frac{Q}{K_0} - 1 \tag{A8.3}$$

na base.

A solução é obtida em função da carga de pressão, $\psi(z, t)$. A posição da superfície freática em qualquer instante de tempo é dada pelo valor de z, no qual $\psi = 0$. As informações necessárias incluem as condições iniciais $\psi(z, 0)$, a taxa de precipitação *R*, a taxa de recarga de água subterrânea *Q*, e as curvas características não saturadas $K(\psi)$ e $C(\psi)$. Para $\psi \ge \psi_a$, $K = K_0$ e C = 0, sendo ψ_a , a carga de pressão de entrada de ar.

O esquema numérico de diferenças finitas usado por Rubin e Steinhardt (1963), Liakopoulos (1965b) e Freeze (1969b) é o esquema implícito de Richtmyer (1957). Nesse método, o plano (z,t) é representado por uma malha retangular de pontos j = 1,2,...,L ao longo do eixo z, e n = 1,2,..., ao longo do eixo t. A distância entre os nós verticais é Δz , e entre os intervalos de tempo, Δt . A solução em qualquer ponto (*j*,*n*) da malha é

Apêndice VIII

 ψ_j^n . Sob essa notação, o esquema de diferenças finitas para a Eq. (A8.1) para um nó interior (*j* = 2 até *j* = *L*-1), depois dos rearranjos pertinentes, é:

$$C(\psi_{III}) \left(\frac{\psi_{j}^{n} - \psi_{j}^{n-1}}{\Delta_{t}}\right) = \frac{1}{\Delta_{z}} \left\{ \left[K(\psi_{I}) \left(1 + \frac{1}{2\Delta_{z}} \left[\psi_{j+1}^{n-1} + \psi_{j+1}^{n} - \psi_{j}^{n-1} - \psi_{j}^{n}\right] - \left[K(\psi_{II}) \left(1 + \frac{1}{2\Delta_{z}} \left[\psi_{j}^{n-1} + \psi_{j}^{n} - \psi_{j-1}^{n-1} - \psi_{j-1}^{n}\right] \right) \right] \right\}$$
(A8.4)

em que os valores de ψ_I , ψ_{II} , e ψ_{III} , que determinam os valores de *K* e de *C* que serão aplicados em um nó em um determinado instante de tempo, são determinados por extrapolação de instantes anteriores, como descrito por Rubin e Steinhardt (1963). Equações de diferenças finitas que incorporam as condições de contorno (A8.2) e (A8.3) podem ser escritas para os nós nas fronteiras superior e inferior (j = 1, j = L).

Para cada intervalo de tempo, as aproximações por diferenças finitas constituem um sistema de *L* equações algébricas lineares, com *L* incógnitas. A fórmula geral é:

$$-A_{j}\psi_{j+1}^{n} + -B_{j}\psi_{j}^{n} - C_{j}\psi_{j-1}^{n} = D_{j}$$
(A8.5)

em que os coeficientes *A*, *B*, *C* e *D* variam com o nó (j = 1, j = 2 até *L*-1, j = L), com o instante de tempo (n = 1, n = 2, n > 2), e com a saturação ($\psi \ge \psi_a, \psi < \psi_a$). As variáveis, das quais *A*, *B*, *C* e *D* dependem, são os valores de ψ do instante de tempo anterior, os valores de contorno *R* e *Q*, e as relações funcionais *K*(ψ) e *C*(ψ).

Os valores de ψ_i^n são calculados pela seguinte relação recorrente:

$$\psi_{j}^{n} = E_{j}\psi_{j+1}^{n} + F_{j}$$
 (A8.6)

em que

$$E_{j} = \frac{A_{j}}{B_{j} - C_{j}E_{j-1}}$$
$$F_{j} = \frac{D_{j} + C_{j}F_{j-1}}{B_{j} - C_{j}E_{j-1}}$$

Os coeficientes *E* e *F* são calculados de *j* = 1 até *j* = *L*, e os ψ 's são calculados forma reversa, de *j* = *L* até *j* = 1, usando a Eq. (A8.6). Para *j* = 1, $E_1 = A_1/B_1$ e $F_1 = D_1/B_1$. Se o nó superior (*j* = *L*) está saturado, surgem complicações.

Se $K(\psi)$ e $C(\psi)$ apresentam histerese, essas relações são implementadas no programa computacional na forma de tabelas de valores, representando as curvas de umedecimento e de drenagem. O programa deve localizar a curva correta, considerando se o nó analisado está umedecendo ou secando, e verificar a evolução do nó para determinar o valor de ψ para o qual ocorreu uma mudança de umedecimento para drenagem, ou vice versa.

Apêndice IX Desenvolvimento da Equação de Diferenças Finitas para o Escoamento Transiente em um Aquífero Heterogêneo, Anisotrópico, Horizontal e Confinado

A equação diferencial parcial que descreve o escoamento transiente através de um meio anisotrópico saturado (Seção 2.11) é:

$$\frac{\delta}{\delta x} \left(K_x \frac{\delta h}{\delta x} \right) + \frac{\delta}{\delta y} \left(K_y \frac{\delta h}{\delta y} \right) + \frac{\delta}{\delta z} \left(K_z \frac{\delta h}{\delta z} \right) = S_s \frac{\delta h}{\delta t}$$
(A9.1)

Para um aquífero horizontal, confinado de espessura, b, a forma bidimensional da equação (A9.1) se reduz para:

$$\frac{\delta}{\delta x} \left(T_x \frac{\delta h}{\delta x} \right) + \frac{\delta}{\delta y} \left(T_y \frac{\delta h}{\delta y} \right) = S \frac{\delta h}{\delta t}$$
(A9.2)

em que T_x e T_y são os componentes principais do tensor de transmissividade definido por T = Kb, e S é o armazenamento definido por $S = S_s b$. Para encontrar a equação de diferenças finitas para um nó no interior da malha usada para discretizar a região de escoamento, devemos substituir as derivadas parciais da Eq. (A9.2) por diferenças. Usando as definições desenvolvidas no Apêndice VI, a notação *ijk* da seção 8.8 e a figura 8.26(c), podemos escrever a expressão de diferenças finitas:

$$\frac{\delta}{\delta x} (T_x \frac{\delta h}{\delta x}) \simeq \frac{1}{\Delta_x} [(T_x \frac{\delta h}{\delta x})_{i+1/2,j}^k - (T_x \frac{\delta h}{\delta x})_{i-1/2,j}^k]$$
(A9.3)

em que o subscrito (i + 1/2, j) significa que a quantidade entre parênteses é avaliada no ponto médio entre os nós (i, j) e (i+1, j), e o sobrescrito k significa que a quantidade entre parênteses é avaliada no instante de tempo k. Os termos do lado direito Eq. (A9.3) podem ser aproximados por:

$$\left(T_x \frac{\delta h}{\delta x}\right)_{i+1/2,j}^k = \left(T_x\right)_{i+1/2,j} \left(h_{i+1,j}^k - h_{i,j}^k\right) \frac{1}{\Delta x}$$
(A9.4a)

Apêndice IX

$$\left(T_{x}\frac{\delta h}{\delta x}\right)_{i-1/2,j}^{k} = \left(T_{x}\right)_{i-1/2,j} \left(h_{i,j}^{k} - h_{i-1,j}^{k}\right)_{\Delta x}^{1}$$
(A9.4b)

Se definirmos $(T_x)_{i+1/2,j}$ e $(T_x)_{i-1/2,j}$ como médias simples na forma

$$(T_x)_{i+1/2,j} \simeq \frac{(T_x)_{i+1,j} + (T_x)_{i,j}}{2}$$
(A9.5)

essas expressões podem ser substituídas nas Eqs. (A9.4), e as Eqs. (A9.4) podem subsequentemente ser substituídas na Eq. (A9.3) para obter:

$$\frac{\delta}{\delta x} \left(T_x \frac{\delta h}{\delta x} \right) \approx \frac{1}{2\Delta_x^2} \{ \left[(T_x)_{i+1,j} + (T_x)_{i,j} \right] h_{i+1,j}^k$$

$$- \left[(T_x)_{i+1,j} + 2(T_x)_{i,j} + (T_x)_{i-1,j} \right] h_{i,j}^k + \left[(T_x)_{i,j} + (T_x)_{i-1,j} \right] h_{i-1,j}^k \}$$
(A9.6)

Similarmente:

$$\frac{\delta}{\delta y} (T_y \frac{\delta h}{\delta y}) \approx \frac{1}{2\Delta_y^2} \{ [(T_y)_{i,j+1} + (T_y)_{i,j}] h_{i,j+1}^k$$

$$- [(T_y)_{i,j+1} + 2(T_y)_{i,j} + (T_y)_{i,j-1}] h_{i,j}^k + [(T_y)_{i,j} + (T_y)_{i,j-1}] h_{i,j-1}^k \}$$
(A9.7)

Finalmente, podemos aproximar o lado direito da equação (A9.2) por:

$$S\frac{\delta h}{\delta t} \simeq S_{ij} \frac{h_{ij}^{k} - h_{ij}^{k-1}}{\Delta_t}$$
(A9.8)

Substituindo as Eqs. (A9.6), (A9.7) e (A9.8) para os três termos da Eq. (A9.2) e agrupando os termos, obtemos a equação geral de diferenças finitas para um nó interno em um aquífero heterogêneo e anisotrópico:

$$Ah_{i,j}^{k} = B_{i,j-1}^{k} + Ch_{i+1,j}^{k} + Dh_{i,j+1}^{k} + Eh_{i-1,j}^{k} + F$$
(A9.9)

em que

$$A = \frac{1}{2\Delta_x^2} [(T_x)_{i+1,j} + 2(T_x)_{i,j} + (T_x)_{i-1,j}] + \frac{1}{2\Delta_y^2} [(T_y)_{i,j+1} + 2(T_y)_{i,j} + (T_y)_{i,j-1}] + \frac{S_{i,j}}{\Delta_i}$$
$$B = \frac{1}{2\Delta_y^2} [(T_y)_{i,j} + (T_y)_{i,j-1}]$$

$$C = \frac{1}{2\Delta_x^2} [(T_x)_{i+1,j} + (T_x)_{i,j}]$$
$$D = \frac{1}{2\Delta_y^2} [(T_y)_{i,j+1} + (T_y)_{i,j}]$$
$$E = \frac{1}{2\Delta_x^2} [(T_x)_{i,j} + (T_x)_{i-1,j}]$$
$$F = \frac{S_{i,j}}{\Delta_t} \bullet h_{i,j}^{k-1}$$

Se o aquífero é homogêneo e isotrópico, $T_x = T_y = T$ para todo (*i*, *j*) e $S_{i,j} = S$ para todo (*i*, *j*). Sob essas condições, e para uma malha quadrada com $\Delta_x = \Delta_y$, os coeficientes da Eq. (A9.9) tornam-se:

$$A = \frac{4T}{\Delta_x^2} + \frac{S_{ij}}{\Delta_t}$$
$$B = C = D = E = \frac{T}{\Delta_x^2}$$
$$F = \frac{S}{\Delta_t} \bullet h_{i,j}^{k-1}$$

Se dividirmos por $\frac{T}{\Delta_x^2}$, percebe-se que esses coeficientes são os mesmos que aqueles desenvolvidos de uma maneira menos rigorosa na seção 8.8 e apresentados em conexão com a Eq. (8.57).

Trescott et al. (1976) sugeriram que existem algumas vantagens em utilizar a média harmônica ao invés da média aritmética na Eq. (A9.5). Essa abordagem muda os coeficientes na equação de diferenças finitas, mas não altera os conceitos contidos no desenvolvimento.

A equação (A9.9) é escrita em termos dos valores de carga hidráulica em cinco nós no instante de tempo k, e um nó no instante de tempo k-1. Essa forma é conhecida como aproximação por diferenças regressivas (ou atrasada). Remson et al. (1971) notam que existem algumas vantagens computacionais em usar a aproximação por diferença central, conhecida como esquema *Crank-Nicholson*, que utiliza valores de carga hidráulica em cinco nós no instante de tempo k e cinco nós no instante de tempo k-1. O procedimento implícito de direções alternadas (ADIP) utilizado por Pinder e Bredehoeft (1968) envolve duas equações de diferenças finitas, uma no plano xt e outra no plano yt. Cada uma utiliza valores de carga em três nós no instante de tempo k, e três nós no instante de tempo k-1.

Apêndice X Derivação da Equação de Advecção-Dispersão para Transporte de Solutos em Meio Poroso

A equação derivada aqui é uma representação da lei de conservação de massa. A derivação se baseia em Ogata (1970) e Bear (1972). Ela assume que o meio poroso é homogêneo e isotrópico, encontra-se saturado, o fluxo da água em estado estacionário e a lei de Darcy é válida. Sob essa hipótese, o fluxo é descrito pela velocidade linear média, a qual transporta a substância dissolvida por advecção. Se esse fosse o único mecanismo de transporte atuante, os solutos não-reativos transportados pelo fluido se moveriam como um plugue. Na realidade, há um processo de mistura adicional, a dispersão hidrodinâmica (Seção 2.13), que é causada pelas variações na velocidade microscópica dentro de cada canal de poro e de um canal para o outro. Se desejarmos descrever o processo de transporte em uma escala macroscópica, usando parâmetros macroscópicos e levando em consideração o efeito de mistura microscópica, é necessário introduzir um segundo mecanismo de transporte, em adição à advecção, para considerar a dispersão hidrodinâmica.

Para estabelecer uma demonstração matemática da equação de conservação de massa, o fluxo do soluto entrando e saindo de um volume elementar representativo do meio poroso será considerado (Figura A10.1). Em coordenadas cartesianas a descarga específica v possui componentes (v_x , v_y , v_z) e a velocidade linear média $\overline{v} = v/n$ possui componentes (\overline{v}_x , \overline{v}_y , \overline{v}_z). A taxa de transporte advectivo é igual a \overline{v} . A concentração de um soluto *C* é definido como a massa de soluto por unidade de volume da solução. A massa de soluto por unidade de volume do meio poroso é, por consequência, nC. Para um meio homogêneo, a porosidade n é uma constante e $\delta (nC)/\delta x = n\delta C/\delta x$.



FIGURA A10.1 - Balanço de massa em um elemento cúbico no espaço.

A massa do soluto transportado na direção x pelos dois mecanismos de transporte do soluto pode ser representada como

transporte por advecção =
$$\overline{v_x} nC \, dA$$
 (A10.1)

transporte por dispersão =
$$nD_x \frac{\delta C}{\delta x} dA$$
 (A10.2)

onde D_x é o coeficiente de dispersão na direção x e dA é a área da seção elementar do elemento cúbico. O coeficiente de dispersão D_x está relacionado à dispersividade α_x e ao coeficiente de difusão D^* pela Eq. (9.4):

$$D_x = \alpha_x \overline{v_x} + D^* \tag{A10.3}$$

A forma da componente de dispersão incorporada na Eq. (A10.2) é análoga à primeira Lei de Fick.

Apêndice X

se *FX* representa a massa total do soluto por unidade de área transportada na direção *x* por unidade de tempo, então:

$$F_x = \overline{v}_x nC - nD_x \frac{\delta C}{\delta x} \tag{A10.4}$$

O sinal negativo antes do termo dispersivo indica que o contaminante se move para a zona de menor concentração. Da mesma forma, expressões nas outras duas direções são escritas

$$F_{y} = \overline{v}_{y} nC - nD_{y} \frac{\delta C}{\delta y}$$
(A10.5)

$$F_z = \overline{v}_z nC - nD_z \frac{\delta C}{\delta z} \tag{A10.6}$$

A quantidade total de soluto entrando no elemento cúbico (figura A10.1) é

$$F_x dz dy + F_y dz dx + F_z dx dy$$

A quantidade total saindo do elemento cúbico é

$$(F_x + \frac{\delta F_x}{\delta x} dx) dz \ dy + (F_y + \frac{\delta F_y}{\delta y} dy) dz \ dx + (F_z + \frac{\delta F_z}{\delta z} \ dx \ dy)$$

onde os termos parciais indicam a variação espacial da massa de soluto em uma direção específica. A diferença na quantidade que entra e que sai do elemento é, portanto,

$$\left(\frac{\delta F_x}{\delta x} + \frac{\delta F_y}{\delta y} + \frac{\delta F_z}{\delta z}\right) dx dy dz$$

Porque a substância dissolvida é assumida como não-reativa, a diferença entre o fluxo que entra e que sai é igual à quantidade da substância acumulada no próprio elemento. A taxa de variação de massa no elemento é

$$-n\frac{\delta C}{\delta t}\,dx\,dy\,dz$$

A equação de conservação de massa completa, portanto, torna-se

$$\frac{\delta F_x}{\delta x} + \frac{\delta F_y}{\delta y} + \frac{\delta F_z}{\delta z} = n \frac{\delta C}{\delta t}$$
(A10.7)

Apêndice X

Substituindo-se as expressões (A10.4), (A10.5) e (A10.6) na Eq. (A10.7) e cancelando n de ambos lados da equação tem-se que :

$$\left[\frac{\delta}{\delta x}(D_x\frac{\delta C}{\delta x}) + \frac{\delta}{\delta y}(D_y\frac{\delta C}{\delta y})\frac{\delta}{\delta x}(D_z\frac{\delta C}{\delta z})\right] - \left[\frac{\delta}{\delta x}(\vec{v}_x C) + \frac{\delta}{\delta y}(\vec{v}_y C) + \frac{\delta}{\delta z}(\vec{v}_z C)\right] = \frac{\delta C}{\delta t}$$
(A10.8)

Em meios homogêneos em que a velocidade (\vec{v}) é estável e uniforme (p.e., se essa não varia no tempo ou espaço), os coeficientes de dispersão D_x , D_y e D_z não variam através do espaço e a Eq. (A10.8) torna-se

$$\left[D_x \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} + D_y \frac{\delta^2 C}{\delta y^2} + D_z \frac{\delta^2 C}{\delta z^2}\right] - \left[\overline{v}_x \frac{\delta C}{\delta x} + \overline{v}_y \frac{\delta C}{\delta y} + \overline{v}_z \frac{\delta C}{\delta z}\right] = \frac{\delta C}{\delta t}$$
(A10.9)

Em uma dimensão

$$D_x \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - \overline{v}_x \frac{\delta C}{\delta x} = \frac{\delta C}{\delta t}$$
(A10.10)

Em alguma aplicações, a direção unidimensional é tomada como uma coordenada curvilinear na direção do fluxo ao longo da linha de fluxo. A equação de transporte torna-se, então,

$$D_l \frac{\delta^2 C}{\delta l^2} - \overline{\nu}_l \frac{\delta C}{\delta l} = \frac{\delta C}{\delta t}$$
(A10.11)

onde *l* é a direção ao longo da linha de fluxo, D_l o coeficiente de dispersão longitudinal e \vec{v}_l a velocidade linear média ao longo da linha de fluxo.

Para um problema bidimensional, é possível definir duas direções de coordenadas curvilíneas, $S_l \in S_v$, onde S_l é direcionada ao longo da linha de fluxo e S_t é ortogonal a esta. A equação de transporte resulta em

$$D_{l}\frac{\delta^{2}C}{\delta S_{l}^{2}} + D_{t}\frac{\delta^{2}C}{\delta S_{t}^{2}} - \overline{\nu}_{l}\frac{\delta C}{\delta S_{l}} = \frac{\delta C}{\delta t}$$
(A10.12)

Apêndice X

onde D_1 e D_1 são os coeficientes de dispersão longitudinal e transversal, respectivamente.

Se v_l varia ao longo de uma linha de corrente e D_l e D_t variam no espaço, a equação (A10.12) resulta em

$$\frac{\delta}{\delta S_l} (D_l \frac{\delta C}{\delta S_l}) + \frac{\delta}{\delta S_t} (D_l \frac{\delta C}{\delta S_l}) - \frac{\delta}{\delta S_l} (\overline{v}_l C) = \frac{\delta C}{\delta t}$$
(A10.13)

As equações (A10.8) a (A10.13) representam seis formas da equação de advecção-dispersão para o transporte de solutos em meios porosos saturados. A equação (A10.11) é idêntica à Eq. (9.3) na Seção 9.2. A solução de qualquer uma dessas equações fornece a concentração do soluto *C* em função do espaço e tempo. Ela tomará a forma C(x, y, z, t) para as Eqs. (A10.8) e (A10.9); C(l, t) para a Eq. (A10.11) *e* $C(S_{, r}S_{, t}et)$ para as Eqs. (A10.12) e (A10.13). Existem várias soluções analíticas conhecidas para as formas mais simples da equação de transporte. A Eq. (9.5) da Seção 9.2 é uma solução analítica da Eq. (A10.11), e a Eq. (9.6) é uma solução analítica da Eq. (A10.9). Em muitas situações de campo, análises bi- ou tridimensionais são necessárias. Adicionalmente, as velocidades são raramente uniformes e as dispersões são geralmente variáveis no espaço. Para essas condições, métodos numéricos adaptados para computadores devem ser usados para obter tais soluções.

O coeficiente de dispersão em meio tridimensional em meios porosos, isotrópicos, homogêneos como expresso na Eq. (A10.12) é um tensor simétrico de segunda ordem com nove componentes. *Dl* e *Dt* são os termos diagonais da forma bidimensional. As propriedades direcionais do coeficiente de dispersão são causadas pela natureza do processo de dispersão nas direções transversal e longitudinal. Se o meio é anisotrópico, a descrição matemática do processo de dispersão aumenta de complexidade. Não existem soluções numéricas ou analíticas disponíveis para sistemas anisotrópicos. Apenas para meios isotrópicos, o coeficiente de dispersão foi representado com sucesso por métodos experimentais.

É possível estender a equação de transporte para incluir os efeitos de retardação do transporte do soluto por adsorção, reação química, transformação biológica ou decaimento radioativo. Neste caso, o balanço de massa no volume elementar deve incluir um termo "sumidouro". Para a retardação devido a adsorção, a equação de transporte em um meio homogêneo em um sistema unidimensional ao longo da direção de fluxo toma a forma

$$D_l \frac{\delta^2 C}{\delta l^2} - \overline{v}_l \frac{\delta C}{\delta l} + \frac{\rho_b}{n} \frac{\delta S}{\delta t} = \frac{\delta C}{\delta t}$$
(A10.14)

em que ρb é a massa específica (densidade absoluta) do meio poroso, *n* a porosidade e *S* a massa do constituinte químico adsorvido a uma unidade de massa da parte sólida do meio poroso. O primeiro termo da Eq. (A10.14) é o termo de dispersão, o segundo é o termo de advecção e o terceiro é o termo de reação. Este termo de reação é tratado na Seção 9.2, em conexão com as Eqs. (9.9) a (9.13). Soluções analíticas para a Eq. (A10.14) são apresentadas por Codell e Schreiber (in press). A Figura 9.12 apresenta exemplos de soluções realizadas por Pickens e Lennox (1976) usando métodos numéricos.

Referências

- ADAMS, R. S., JR. 1973. Factors influencing soil adsorption and bioactivity of pesticides. *J. Residue Rev.*, 47, pp. 1–54.
- ALBERTSON, M. L., and D. B. SIMONS. 1964. Fluid mechanics. Handbook of Applied Hydrology, ed. V. T. Chow. McGraw-Hill, New York, pp. 7.1–7.49.
- ALLEN, J. R. C. 1970. Physical Processes of Sedimentation. George Allen & Unwin, London, 248 pp.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. 1972. The migration of petroleum products in soil and ground water. Amer. Petrol. Inst. Publ. 4149, Washington, D.C.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. 1967. Permeability and Capillarity of Soils. ASTM, Philadelphia, 210 pp.
- AMYX, J. W., D. M. BASS, JR., and R. L. WHITING. 1960. Petroleum Reservoir Engineering Physical Properties. McGraw-Hill, New York.
- ANDERSON, D. M., and N. R. MORGENSTERN. 1973. Physics, chemistry and mechanics of frozen ground. Permafrost, 2nd Intern. Conf. U.S. Nat. Acad. Sci.—U.S. Nat. Res. Council, Washington, D.C., pp. 257–288.
- APGAR, M. A., and W. B. SATHERTHWAITE, JR. 1975. Ground water contamination associated with the Llangollen landfill, New Castle County, Delaware. Proc. Res. Symp., Gas and Leachate from Landfills, New Brunswick, N.J. U.S. Environmental Protection Agency, National Environmental Research Center, Cincinnati, Ohio.
- ARGERSINGER, W. J., A. W. DAVIDSON, and O. D. BONNER. 1950. Thermodynamics of ion exchange phenomena. Kansas Acad. Sci. Trans., 53, pp. 404–410.
- ARIS, R. 1962. Vectors, Tensors and the Basic Equations of Fluid Mechanics. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- ATLANTIC–RICHFIELD HANFORD COMPANY. 1976. Preliminary Feasibility Study of Storage of Radioactive Wastes in Columbia River Basalts. Rept. ARH–ST–137, Vol. 1, 168 pp.
- ATWATER, G. I. 1966. The effect of decrease in porosity with depth on oil and gas reserves in sandstone reservoirs. Unpublished paper presented to School of Earth Sciences, Stanford University, Stanford, Calif., Jan. 10.
- AYERS, R. S., and R. C. BRANSON, eds. 1973. Nitrates in the upper Santa Anna River Basin in relation to ground water pollution. Calif. Agr. Exp. Sta. Bull. 861, p. 60.
- BABCOCK, K. L. 1963. Theory of the chemical properties of soil colloidal systems at equilibrium. Hilgardia, 34, pp. 417–542.
- BABCOCK, K. L., and R. K. SCHULZ. 1963. Effect of anions on the sodium-calcium exchange in soils. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 27, pp. 630–631.
- BACK, W. 1961. Techniques for mapping of hydrochemical facies. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 424—D, pp. 380–382.
- BACK, W. 1966. Hydrochemical facies and ground-water flow patterns in northern part of Atlantic Coastal Plain. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 498—A, 42 pp.

- BACK, W., and I. BARNES. 1969. Relation of electrochemical potentials and iron content to groundwater flow patterns. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 498–C, 16 pp.
- BACK, W., and J. A. CHERRY. 1976. Chemical aspects of present and future hydrogeologic problems. Proc. Symp. Adv. Groundwater Hydrol. Amer. Water Resources Assoc.
- BACK, W., and B. B. HANSHAW. 1965. Chemical geohydrology. Adv. Hydrosci., 2, pp. 49–109.
- BACK, W., and B. B. HANSHAW. 1970. Comparison of chemical hydrogeology of the carbonate peninsulas of Florida and Yucatan. J. Hydrol., 10, pp. 330–368.
- BAETSLÉ, L. H. 1967. Computational methods for the prediction of underground movement of radionuclides. J. Nuclear Safety, 8, no. 6, pp. 576–588.
- BAETSLÉ, L. H. 1969. Migration of radionuclides in porous media.Progress in Nuclear Energy, Series XII, Health Physics, ed. A. M. F. Duhamel. Pergamon Press, Elmsford, N.Y., pp. 707–730.
- BANIN, A., and D. M. ANDERSON. 1974. Effects of salt concentration changes during freezing on the unfrozen water content of porous materials. Water Resources Res., 10, pp. 124–128.
- BARNES, I., and J. D. HEM. 1973. Chemistry of subsurface waters. Ann. Rev. Earth Planetary Sci., 1, pp. 157–301.
- BAUER, W. J. 1974. Land treatment designs, present and future. Proc. Intern. Conf. Land for Waste Management, ed. J. Thomlinson. National Research Council, Ottawa, Canada, pp. 343–346.
- BAVER, L. D., W. H. GARDNER, and W. R. GARDNER. 1972. Soil Physics, 4th ed. John Wiley & Sons, New York.
- BEAR, J. 1972. Dynamics of Fluids in Porous Media. American Elsevier, New York.
- BEAR, J., and G. DAGAN. 1965. The relationship between solutions of flow problems in isotropic and anisotropic soils. J. HydroI., 3, pp. 88–96.
- BEAR, J., and O. LEVIN. 1967. The optimal yield of an aquifer. Intern. Assoc. Sci. Hydrol., Proc. Haifa Symp. Publ. 72, pp. 401–412.
- BEAR, J., D. ZASLAVSKY, and S. IRMAY. 1968. Physical Principles of Water Percolation and Seepage. UNESCO, Paris, 465 pp.
- BEEK, J., and F. A. M. DE HAAN. 1974. Phosphate removal by soil in relation to waste disposal. Proc. Intern. Conf. Land for Waste Management, ed. J. Thomlinson. National Research Council, Ottawa, Canada, pp. 77–86.
- BENNION, D. W., and J. C. GRIFFITHS. 1966. A stochastic model for predicting variations in reservoir rock properties. Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs., 237, no. 2, pp. 9–16.
- BERNER, R. A. 1971. Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill, New York, 240 pp.
- BERRY, F. A. F. 1959. Hydrodynamics and Geochemistry of the Jurassic and Cretaceous Systems in the San Juan Basin, Northwestern New Mexico and Southwestern Colorado. Unpublished Ph.D. thesis, Stanford University.
- BERRY, F. A. F. 1969. Relative factors influencing membrane Filtration effects in geologic environments. Chem. Geol., 4, pp. 295–301.

BERSON, R. P. 1964. What is watershed runoff? J. Geophys. Res., 69, pp. 1541–1551.

- BIANCHI, W. C., and E. E. HASKELL, JR. 1966. Air in the vadose zone as it affects water movements beneath a recharge basin. Water Resources Res., 2, pp. 315–322.
- BIANCHI, W. C., and E. E. HASKELL, JR. 1968. Field observations compared with Dupuit-Forchheimer theory for mound heights under a recharge basin. Water Resources Res., 4, pp. 1049–1057.
- BILLINGS, G. K., B. HITCHON, and D. R. SHAW. 1969. Geochemistry and origin of formation waters in western Canada sedimentary basin. Chem. Geol., 4, pp. 211–223.
- BIOT, M. A. 1941. General theory of three-dimensional consolidation. J. Appl. Phys., 12, pp. 155–164.
- BIOT, M. A. 1955. Theory of elasticity and consolidation for a porous anisotropic solid. J. Appl. Phys., 26, pp. 182–185.
- BISHOP, A. W. 1955. The use of the slip circle in the stability analysis of slopes. Géotechnique, 5, pp. 7–17.
- BISHOP, A. W., and G. E. BLIGHT. 1963. Some aspects of effective stress in saturated and partly saturated soils. Géotechnique, 13, pp. 177–197.
- BISHOP, A. W., and N. R. MORGENSTERN. 1960. Stability coefficients for earth slopes. Géotechnique, 10, pp. 29–150.
- BISWAS, A. 1970. History of Hydrology. North-Holland, Amsterdam, 336 pp.
- BJERRUM, L., and F. JORSTAD. 1964. Rockfalls in Norway. Norwegian Geotechnical Institute, Oslo.
- BLACK, C. A., ed. 1965. Methods in Soil Analysis, Part 1. American Society of Agronomy, Madison, Wis., 770 pp.
- BLANEY, H. F., and W. D. CRIDDLE. 1950. Determining water requirements in irrigated areas from climatological and irrigation data. U.S. Dept. Agr. Soil Conserv. Serv., Rept. T.P. 96.
- BLATT, H., G. MIDDLETON, AND R. MURRAY. 1972. Origin of Sedimentary Rocks. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 634 pp.
- BLOMEKE, J. O., J. P. NICHOLS, and W. C. MCCLAIN. 1973. Managing radioactive wastes. Phys. Today, 26, pp. 36–42.
- BODMAN, G. B., and E. A. COLMAN. 1943. Moisture and energy conditions during downward entry of water into soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 8, pp. 116–122.
- BOERSMA, L. 1965. Field measurement of hydraulic conductivity below a water table. Methods of Soil Analysis, Part 1, ed. C. A. Black. American Society of Agronomy, Madison, Wis., pp. 222–233.
- BOLT, G. H., and P. H. GROENEVELT. 1969. Coupling phenomena as a possible cause for non–Darcian behaviour of water in soil. Bull. Intern. Assoc. Sci. Hydrol., 14, no. 2, pp. 17–26.
- BOSTOCK, C. A. 1971. Estimating truncation error in image well theory. Water Resources Res., 7, pp. 1658–1660.

- BOTTOMLEY, D. 1974. Influence of Hydrology and Weathering on the Water Chemistry of a Small Precambrian Shield Watershed. Unpublished M.Sc. thesis, University of Waterloo.
- BOULTON, G. S. 1974. Processes and patterns of glacial erosion. Glacial Geomorphology, ed. D. R. Coates. State University of New York, Binghamton, N.Y., pp. 41–87.
- BOULTON, G. S. 1975. Processes and patterns of subglacial sedimentation: a theoretical approach. Ice Ages: Ancient and Modern, ed. A. E. Wright and F. Moseley. Geol. J. Spec. Issue No. 6, pp. 7–42.
- BOULTON, N. S. 1954. The drawdown of the water table under non-steady conditions near a pumped well in an unconfined formation. Proc. Inst. Civil Engrs., 3, pp. 564–579.
- BOULTON, N. S. 1955. Unsteady radial flow to a pumped well allowing for delayed yield from storage. Proc. Gen. Assembly Rome, Intern. Ass. Sci. Hydrol. Publ. 37, pp. 472–477.
- BOULTON, N. S. 1963. Analysis of data from nonequilibrium pumping tests allowing for delayed yield from storage. Proc. Inst. Civil Engrs., 26, pp. 469–482.
- BOUSSINESQ, J. 1904. Recherches théoretiques sur l'écoulement des nappes d'eau infiltrées dans le sol et sur le débit des sources. J. Math. Pure Appl., 10, pp. 5–78.
- BOUWER, H. 1962. Analyzing ground-water mounds by resistance network. J. Irrig. Drain. Div., Proc. Amer. Soc. Civ. Engrs., 88 (IR3), pp. 15–36.
- BOUWER, H. 1965. Theoretical aspects of seepage from open channels. J. Hydraul. Div., Proc. Amer. Soc. Civil Engrs., 91 (HY3), pp. 37–59.
- BOUWER, H., and R. D. JACKSON. 1974. Determining soil properties. Drainage for Agriculture, ed. J. van Schilfgaarde. American Society of Agronomy, Madison, Wis., pp. 611–672.
- BOUWER, H., and W. C. LITTLE. 1959. A unifying numerical solution for two-dimensional steady flow problems in porous media with an electrical resistance network Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 23, pp. 91–96.
- BRADSHAW, P. M. D., ed. 1975. Conceptual models in exploration geochemistry: the Canadian Cordillera and Canadian Shield. J. Geochem. Exploration, 4, pp. 1–231.
- BRADSHAW, R. L., and W. C. MCCLAIN. 1971. Project salt vault: a demonstration of the disposal of high-activity solidified wastes in underground salt mines. Rept. ORNL-4555, Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn.
- BREDEHOEFT, J. D., and B. B. HANSHAW. 1968. On the maintenance of anomalous fluid pressures: I. Thick sedimentary sequences. Geol. Soc. Amer. Bull., 79, pp. 1097–1106.
- BREDEHOEFT, J. D., and I. S. PAPADOPOULOS. 1965. Rates of vertical groundwater movement estimated from the earth's thermal profile. Water Resources Res., 1, pp. 325–328.
- BREDEHOEFT, J. D., and G. F. PINDER. 1970. Digital analysis of areal flow in multiaquifer groundwater systems: a quasi three-dimensional model. Water Resources Res., 6, pp. 883–888.
- BREDEHOEFT, J. D., and G. F. PINDER. 1973. Mass transport in flowing groundwater. Water Resources Res., 9, pp. 194–209.

- BREDEHOEFT, J. D., and R. A. YOUNG. 1970. The temporal allocation of groundwater: a simulation approach. Water Resources Res.. 6, pp. 3–21.
- BREDEHOEFT, J. D., C. R. BLYTH, W. A. WHITE, and G. B. MAXEY. 1963. Possible mechanism for concentration of brines in subsurface formations. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 47, pp. 257–269.
- BRICKER, O. P. 1967. Cations and silica in natural waters: control by silicate minerals. Intern. Assoc. Sci. Hydrol. Publ. 78, pp. 110–119.
- BRICKER, O. P., A. E. GODFREY, and E. T. CLEAVES. 1968. Mineral-water interaction during the chemical weathering of silicates. Advances in Chemistry Series No. 73, American Chemical Society, Washington, D.C.
- BRIGGS, G. F., and A. G. FIEDLER, eds. 1966. Ground Water and Wells. Edward E. Johnson, Inc., St. Paul, Minn.
- BROADBENT, F. E. 1971. Nitrogen in soil and water. Symp. Nitrogen Soil Water, University of Guelph, Guelph, Ontario, p. 56.
- BROCK, T. D. 1966. Principles of Microbial Ecology. Prentice-Hall, Englewood Cliff's, N.J., 306 pp.
- BROWN, I. C., ed. 1967. Groundwater in Canada. Geol. Surv. Can. Econ. Geol. Rept. No. 24.
- BROWN, R. H., A. A. KONOPLYANTSEV, J. INESON, and U. S. KOVALEVSKY, eds. 1972. Ground Water Studies: An International Guide for Research and Practice, Studies and Reports in Hydrology, UNESCO, 7, no. 10, pp. 1–18.
- BRUTSAERT, W. F., E. A. BREITENBACH, and D. K. SUNADA. 1971. Computer analysis of free-surface well flow. J. Irrig. Drain. Div., Proc. Amer. Soc. Civil Engrs., 97, pp. 405–420.
- BURAs, N. 1966. Dynamic programming in water resource development. Adv. Hydrosci., 3, pp. 367–412.
- BURKHOLDER, H. C. 1976. Methods and data for predicting nuclide migration in geologic media. Intern. Symp. Management of Wastes from the LWR Fuel Cycle, Denver, Colo.
- BURNS, E. A., and D. A. MCLAREN. 1975. Factors affecting pesticide loss from soil. Soil Biochemistry, Vol. 4. Marcel Dekker, New York.
- BURT, O. 1967. Temporal allocation of groundwater. Water Resources Res., 3, pp. 45–56.
- BURT, T. P., and P. J. WILLIAMS. 1976. Hydraulic conductivity in frozen soils. Earth Surface Processes, 1, pp. 249–360.
- CALIF. BUREAU or SANITARY ENGINEERING. 1963. Occurrence of nitrate in ground water supplies in southern California. Bureau of Sanitary Engineering, State Department of Public Health.
- CAMP, T. R. 1963. Water and Its Impurities. Reinhold, New York, 355 pp.
- CAMPBELL, M. D., and J. H. LEHR. 1973. Water Well Technology. McGraw-Hill, New York.
- CARBOGNIN, L., P. GATTO, G. MOZZI, G. GAMBOLATI, and G. RICCERI. 1976. New trend in the subsidence of Venice. 2nd Intern. Symp. Land Subsidence, Anaheim, Calif.

- CARDER, D. S. 1970. Reservoir loading and local earthquakes. Geol. Soc. Amer. Eng. Geol. Case Histories, 8, pp. 51–61.
- CARROLL, D. 1962. Rainwater as a chemical of geologic processes—a review. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1535-G.
- CARSLAW, H. S., and J. C. JAEGER. 1959. Conduction of Heat in Solids. Oxford University Press, London.
- CARSON, M. A., and M. J. KIRKBY. 1972. Hillslope Form and Process. Cambridge University Press, Cambridge, England, 475 pp.
- CARTWRIGHT, K. 1968. Thermal prospecting for groundwater. Water Resources Res., 4, pp. 395–401.
- CARTWRIGHT, K. 1974. Tracing shallow groundwater systems by soil temperatures. Water Resources Res., 10, pp. 847–855.
- CASAGRANDE, A. 1961. Control of seepage through foundations and abutments of dams. Géotechnique, 11, pp. 161–181.
- CASAGRANDE, L. 1952. Electro-osmotic stabilization of soils, Boston Society of Civil Engineers. Contrib. Soil Mech., 1941–1953, 285 pp.
- CASTILLO, E. R., J. KRIZEK, and G. M. KARADI. 1972. Comparison of dispersion characteristics in fissured rock. Proc. 2nd Intern. Symp. Fundamentals of Transport Phenomena in Porous Media, Guelph, Ontario, 2, pp. 778–797.
- CEDERGREN, H. R. 1967. Seepage, Drainage, and Flow Nets. John Wiley & Sons, New York.
- CEDERGREN, H. R. 1975. Drainage and dewatering. Foundation Engineering Handbook, ed. H. F. Winterkorn and H. Y. Fang. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 221–243.
- CHAMBERLAIN, T. C. 1885. The requisite and qualifying conditions of artesian wells. U.S. Geol. Surv. Ann. Rept., pp. 125–173.
- CHEBOTAREV, I. I. 1955. Metamorphism of natural waters in the crust of weathering. Geochim. Cosmochim. Acta, 8, pp. 22–48, 137–170, 198–212.
- CHERRY, J. A. 1972. Geochemical processes in shallow groundwater flow systems in five areas in southern Manitoba, Canada. Proc. 24th Intern. Geol. Congr., Montreal, Sec. 11, pp. 208–221.
- CHERRY, J. A., G. E. GRISAK, and W. E. CLISTER. 1973. Hydrogeologic studies at a subsurface radioactive waste management site in west-central Canada. Intern. Symp. Underground Waste Management Artificial Recharge, AAPG– USGS, New Orleans, ed. J. Braunstein, pp. 436–467.
- CHERRY, J. A., G. E. GRISAK, and R. E. JACKSON. 1974. Hydrogeological factors in shallow subsurface radioactive waste management in Canada. Proc. Intern. Conf. Land for Waste Management, ed. J. Thomlinson. National Research Council, Ottawa, Canada, pp. 131–146.
- CHERRY, J. A., R. W. GILLHAM, and J. F. PICKENS. 1975. Contaminant hydrogeology: Part 1 : physical processes. J. Geosci. Can., 2, pp. 76–84.

- CHERRY, J. A., R. W. GILLHAM, G. E. GRISAK, and D. L. LUSH. In press. Hydrogeological factors in shallow subsurface radioactive waste management. Proc. Symp. Management Low-Level Radio-active Waste, ed. Melvin Carter. U.S. Environmental Protection Agency.
- CHILDS, E. C. 1943. The water table, equipotentials, and streamlines in drained land. Soil Sci., 56, pp. 317–330.
- CHILDS, E. C. 1969. The Physical Basis of Soil Water Phenomena. Wiley-Interscience, New York.
- CHILDS, K. E., S. B. UPCHURCH, and B. ELLIS. 1974. Sampling of variable waste migration patterns in groundwater. Groundwater, 12, pp. 369–376.
- CHILINGAR, G. V. 1963. Relationship between porosity, permeability, and grain-size distribution of sands and sandstones. Proc. Intern. Sedimentol. Congr., Amsterdam, Antwerp.
- CHOPPIN, G. 1965. Chemistry, 38, p. 11.
- CHOW, V. T., ed. 1964a. Handbook of Applied Hydrology. McGraw-Hill, New York.
- CHOW, V. T., ed. 1964b. Hydrology and its development. Handbook of Applied Hydrology, McGraw-Hill, New York, pp. 1.1–1.22.
- CHRISTIANSEN, E. A., and S. H. WHITAKER. 1976. Glacial thrusting of drift and bedrock. Glacial Till: An Interdisciplinary Study, ed. R. F. Leggett. Roy. Soc. Can. Spec. Publ. 12, pp. 121–130.
- CHRISTIANSEN, E. A., S. H. WHITAKER, and W. A. MENELEY. ca. 1971. Groundwater Program. Saskatchewan Research Council.
- CLARKE, W. B., and G. KUGLER. 1973. Dissolved helium in groundwater: a possible method for uranium and thorium prospecting. Econ. Geol., 68, pp. 243–251.
- CLAYTON, L., and S. R. MORAN. 1974. A glacial process-form model. Glacial Geomorphology, ed. D. R. Coates. State University of New York, Binghamton, N.Y., pp. 89–119.
- CLAYTON, R. N., I. FRIEDMAN, D. L. GRAF, T. K. MAYEDA, W. F. MEENTS, and N. F. SHIMP. 1966. The origin of saline formation waters. J. Geophys. Res., 71, pp. 3869–3882.
- CLEAVES, E. T., A. E. GODFREY, and O. P. BRICKER. 1970. Geochemical balance of a small watershed and its geomorphic implications. Geol. Soc. Amer. Bull., 81, pp. 3015–3032.
- CLEAVES, E. T., D. W. FISHER, and O. P. BRICKER. 1974. Chemical weathering of serpentinite in the eastern Piedmont of Maryland. Geol. Soc. Amer. Bull., 85.
- CLOKE, P. L. 1966. The geochemical application of Eh-pH diagrams. J. Geol. Educ., 4, pp. 140–148.
- COATES, D. R., ed. 1977. Landslides. Geol. Soc. Am. Rev. Eng. Geol., 3.
- CODELL, R. B., and D. L. SCHREIBER. In press. NRC models for evaluating the transport of radionuclides in groundwater. Proc. Symp. Low-level Radioactive Waste Management. U.S. Geological Survey and National Regulatory Commission, Atlanta, Ga.
- COHEN, B. L. June 1977. The disposal of radioactive wastes from fission reactors. Sci. Amer., 236, no. 6.
- COLLINS, R. E. 1961. Flow of Fluids Through Porous Materials. Reinhold, New York.
- COOLEY, R. L. 1971. A finite-difference method for unsteady flow in variably saturated porous media: application to a single pumping well. Water Resources Res., 7, pp. 1607–1625.

- COOPER, H. H. 1966. The equation of groundwater flow in fixed and deforming coordinates. J. Geophys. Res., 71, pp. 4785–4790.
- COOPER, H. H., Jr., and C. E. JACOB. 1946. A generalized graphical method for evaluating formation constants and summarizing well field history. Trans. Amer. Geophys. Union, 27, pp. 526–534.
- COOPER, H. H., Jr., and M. I. RORABAUGH. 1963. Groundwater movements and bank storage due to flood stages in surface streams. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1536–J.
- COOPER, H. H., Jr., F. A. KOHOUT, H. R. HENRY, and R. E. GLOVER. 1964. Sea water in coastal aquifers. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1613–C, 84 pp.
- COOPER, H. H., Jr., J. D. BREDEHOEFT, and I. S. PAPADOPOULOS. 1967. Response of a finite-diameter well to an instantaneous charge of water. Water Resources Res., 3, pp. 263–269.
- COPLEN, T. B. 1970. Isotopic fractionation of water by ultra-filtration. Unpublished Ph.D. thesis, University of Chicago.
- CRANK, J. 1956. The Mathematics of Diffusion. Oxford University Press, Oxford, 347 pp.
- CROLL, B. T. 1972. The impact of organic pesticides and herbicides upon groundwater pollution. Ground Water Pollution in Europe, ed. John A. Cole. Water Information Center, Inc., Port Washington, N.Y., pp. 350–364.
- CUSTER, G. S. 1976. Shallow ground-water salinization in dryland farm areas of Montana. Montana Universities Joint Water Resources Res. Center Rept. No. 79, Bozeman, Mont.
- CUSTODIO, E., and M. R. LLAMAS. 1974. Hidrologia Subterranea. Ediciones Omega, Barcelona, Spain, 2 vols.
- DAGAN, G. 1967. A method of determining the permeability and effective porosity of unconfined anisotropic aquifers. Water Resources Res., 3, pp. 1059–1071.
- DAMSGAARD, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. Tellus, 16, pp. 436–468.
- DARCY, H. 1856. Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Victor Dalmont, Paris.
- DAVIDSON, J. M., LI–TSE OU, and P. S.C. RAO. 1976. Behavior of high pesticide concentrations in soil water systems. Proc. Res. S ymp. Residual Management by Land Disposal, ed. W. H. Fuller, University of Arizona, Tucson, Ariz.
- DAVIS, S. N. 1964. Silica in streams and ground water. Amer. J. Sci., 262, pp. 870–891.
- DAVIS, S. N. 1969. Porosity and permeability of natural materials. Flow Through Porous Media, ed. R. J. M. De Wiest. Academic Press, New York, pp. 54–89.
- DAVIS, S. N., and R. J. M. DE WIEST. 1966. Hydrogeology. John Wiley & Sons, New York, 463 pp.
- DAVISON, C. A. 1976. A hydrogeochemical investigation of a brine disposal lagoon—aquifer system, Esterhazy, Saskatchewan. Unpublished Master's thesis, University of Waterloo.
- DEERE, D. U., and F. D. PATTON. 1967. Effect of pore pressure on the stability of slopes. Geol. Soc. Amer.–Soc. Civil Engrs. Symp. New Orleans. La.

- DE GEOFFROY, J., S. M. WU, and R. W. HEINS. 1967. Geochemical coverage by spring sampling method in the Southwest Wisconsin zinc area. Econ. Geol., 62, 679–697.
- DEJU, R. A. 1971. A model of chemical weathering of silicate minerals. Geol. Soc. Amer. Bull., 82.
- DELWICHE, C. C. 1967. Energy relationships in soil biochemistry. Soil Biochemistry, ed. A. D. McLaren and G. H. Peterson. Marcel Dekker, New York, pp. 173–193.
- DENBIGH, K. B. 1966. The Principles of Chemical Equilibrum: With Applications in Chemistry and Chemical Engineering, 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge, England.
- DESAI, C. S., and J. F. ABEL. 1972. Introduction to the Finite Element Method. Van Nostrand Reinhold, New York.
- DE WIEST, R. J. M. 1962. Free-surface flow in homogeneous porous mediums. Trans. Amer. Soc. Civil Engrs., 127, pp. 1045–1084.
- DE WIEST, R. J. M. 1966. On the storage coefficient and the equations of groundwater flow. J. Geophys. Res., 71, pp. 1117–1122.
- DEWSNUT, R. L., D. W. JENSEN, and R. W. SWENSON. 1973. A Summary Digest of State Water Laws. National Water Commission.
- DICKER, D. 1969. Transient free-surface flow in porous media. Flow Through Porous Media, ed. R. J. M. De Wiest. Academic Press, New York, pp. 293–330.
- DIETZ, D. N. 1971. Pollution of permeable strata by oil components. Water Pollution by Oil, ed. Peter Hepple. Elsevier, Amsterdam, pp. 128–142.
- DOBRIN, M. B. 1960. Introduction to Geophysical Prospecting. McGraw-Hill, New York, 446 pp.
- DOMENICO, P. A. 1972. Concepts and Models in Groundwater Hydrology. McGraw-Hill, New York.
- DOMENICO, P. A. 1977. Transport phenomena in chemical rate processes in sediments. Ann. Rev. Earth Planet Sci., 5, pp. 287–317.
- DOMENICO, P. A., and M. D. MIFFLIN. 1965. Water from low-permeability sediments and land subsidence. Water Resources Res., 1, pp. 563–576.
- DOMENICO, P. A., and V. V. PALCIAUSKAS. 1973. Theoretical analysis of forced convective heat transfer in regional groundwater flow. Geol. Soc. Amer. Bull., 84, pp. 3803–3814.
- DOMENICO, P. A., D. ANDERSON, and C. CASE. 1968. Optimal groundwater mining. Water Resources Res., 4, pp. 247–255.
- DONALDSON, I. G. 1962. Temperature gradients in the upper layers of the earth's crust due to convective water flows. J. Geophys. Res., 67, pp. 3449–3459.
- DONALDSON, I. G. 1970. The simulation of geothermal systems with a simple convective model. Geothermics, Spec. Issue 2, Vol. 2, pt. 1, pp. 649–654.
- DONER, H. E., and A. D. MCLAREN. 1976. Soil Nitrogen Transformations: A Modeling Study, Vol 1: Environmental Biogeochemistry, ed. J. O. Nriagu. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich.
- DORSEY, N. E. 1940. Properties of ordinary water-substance in all its phases; water-vapor, water and all the ices. Amer. Chem. Soc. Monogr. No. 81, Reinhold, New York.

- DREWRY, W. A., and R. E. ELIASSEN. 1968. Virus movement in groundwater. J. Water Pollution Control Fed., 40, pp. 257–271.
- DROST, W., D. KLOTZ, A. KOCH, H. MOSER, F. NEUMAIER, and W. RAUERT. 1968. Point dilution methods of investigating groundwater flow by means of radioisotopes. Water Resources Res., 4, pp. 125–146.
- DUDLEY, J. G., and D. A. STEPHENSON. 1973. Nutrient enrichment of ground water from septic tank disposal systems. Upper Great Lakes Regional Commission.
- DUNNE, T. 1978. Field studies of hillslope flow processes. Hillslope Hydrology, ed. M. J. Kirkby. Wiley-Interscience, New York, pp. 227–293.
- DUNNE, T., and R. D. BLACK. 1970a. An experimental investigation of runoff production in permeable soils. Water Resources Res., 6, pp. 478–490.
- DUNNE, T., and R. D. BLACK. 1970b. Partial area contributions to storm runoff in a small New England watershed. Water Resources Res., 6, pp. 1296–1311.
- DUPUIT, J. 1863. Études théoriques et pratiques sur le mouvement des eaux dans les canaux découverts et à travers les terrains perméables. Dunod, Paris.
- DYCK, J. H., W. S. KEYS, and W. A. MENELEY. 1972. Application of geophysical logging to ground-water studies in southern Saskatchewan. Can. J. Earth Sci., 9, pp. 78–94.
- EAGLESON, P. S. 1970. Dynamic Hydrology. McGraw-Hill, New York, 462 pp.
- EBACK, E. A., and R. R. WHITE. 1958. Mixing of fluids flowing through beds of packed solids. Amer. Inst. Chem. Eng. J., 4, no. 2.
- ECKEL, E. B., ed. 1958. Landslides and Engineering Practice. Highway Res. Board, Spec. Rept. No. 29.
- EDMUNDS, W. M. 1973. Trace element variations across an oxidation-reduction barrier in a limestone aquifer. Proc. Symp. Hydrogeochem. Biochem., Tokyo 1970, The Clarke Company, Washington, D.C., pp. 500–526.
- ELDER, J. W. 1965. Physical processes in geothermal areas. Terrestrial Heat Flow, ed. W. H. K. Lee, Amer. Geophys. Union Monogr. 8, pp. 211–239.
- ELLIS, R. R., L. DEVI, and W. A. WEIBENGA. 1968. The investigation of water flow through porous mediums by means of radiotracers, Water Resources Res., 4, pp. 413–416.
- EL-PRINCE, A. M., and K. L. BABCOCK. 1975. Prediction of ion exchange equilibria in aqueous systems with more than two counter ions. Soil Sci., 120, pp. 332–338.
- EMSELLEM, Y., and G. de MARSILY. 1971. An automatic solution for the inverse problem. Water Resources Res., 7, pp. 1264–1283.
- EVANS, D. M. 1966. The Denver area earthquakes and the Rocky Mountain Arsenal disposal well. Mountain Geol., 3, pp. 23–26.
- FARQUAR, G. F., and F. A. ROVERS. 1973. Gas production during refuse decomposition. Water, Air Soil Pollution, 2.

- FARVOLDEN, R. N. 1963. Geologic controls on groundwater storage and base flow. J. Hydrol., 1, pp. 219–249.
- FARVOLDEN, R. N., and G. M. HUGHES. 1976. Hydrogeological implications in solid waste disposal. Bull Intern. Assoc. Sci. Hydrol., pp. 146–158.
- FARVOLDEN, R. N., and J. P. NUNAN. 1970. Hydrogeologic aspects of dewatering at Welland. Can. Geotech. J., 7, pp. 194–204.
- FAYERS, F. J., and J. W. SHELDON. 1962. The use of a high-speed digital computer in the study of the hydrodynamics of geologic basins. J. Geophys. Res., 67, pp. 2421–2431.
- FERGUSON, J . F., and J . GAVIS. 1972. A review of the arsenic cycle in natural waters. Water Research. Pergamon Press, Oxford, pp. 1259–1274.
- FERRIS, J. G., D. B. KNOWLES, R. H. BROWNE, and R. W. STALLMAN. 1962. Theory of aquifer tests. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper I536-E.
- FERRO, C., G. P. GIANNOTTI, M. MITTEMBERGHER, D. MUSY, G. SIDOTI, E. STAMPHONE, and C. VALLONE. 1973. Utilization of clay formations for storage of solid high-level radioactive wastes. Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing.Organization for Economic Cooperation and Development and International Atomic Energy Agency, Paris, pp. 887–916.
- FETH, J. H., C. C. ROBERTSON, and W. L. POLZER. 1964. Sources of mineral constituents in water from granitic rocks, Sierra Nevada, California and Nevada. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1535–1, 170 pp.
- FLOWER, F. B. 1976. Case history of landfill gas movement through soils. Gas and Leachate from Landfills, ed. E. J . Genetelli and J. Cirello. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 600/9-76-004, pp. 177–189.
- FORD, T. D., and C. H. D. CULLINGFORD, eds. 1976. The Science of Speleology. Academic Press, New York, 594 pp.
- FORCHHEIMER, P. 1930. Hydraulik. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart.
- FORSYTHE, G. E., and W. R. WASOW. 1960. Finite-Difference Methods for Partial Differential Equations. John Wiley & Sons, New York.
- FOSTER, M. D. 1950. The origin of high sodium bicarbonate waters in the Atlantic and Gulf Coastal Plains. Geochim. Cosmochim. Acta, 1, pp. 33–48.
- FOSTER, S. S. D. 1975. The chalk groundwater tritium anomaly—a possible explanation. J. Hydrol., 25, pp. 159–165.
- FOSTER, S. S. D., and R. I. CREASE. 1972. Nitrate pollution of chalk groundwater in East Yorkshire: a hydrogeological appraisal. Groundwater Pollution in Europe, ed. J. A. Cole. Water Information Center, Port Washington, N.Y., pp. 269–271.
- FREEZE, R. A. 1967. Quantitative interpretation of regional groundwater flow patterns as an aid to water balance studies. Intern. Assoc. Sci. Hydrol., Gen. Assembly of Berne, Publ. 78, pp. 154–173.
- FREEZE, R. A. 1969a. Regional groundwater flow—Old Wives Lake Drainage Basin, Saskatchewan. Can. Inland Waters Branch, Sci. Series No. 5, 245 pp.
- FREEZE, R. A. 1969b. The mechanism of natural groundwater recharge and discharge: 1. Onedimensional, vertical, unsteady, unsaturated flow above a recharging or discharging groundwater flow system. Water Resources Res., 5, pp. 153–171.
- FREEZE, R. A. 1971a. Three-dimensional, transient, saturated-unsaturated flow in a groundwater basin. Water Resources Res., 7, pp. 347–366.
- FREEZE, R. A. 1971b. Influence of the unsaturated flow domain on seepage through earth dams. Water Resources Res., 7, pp. 929–941.
- FREEZE, R. A. 1972a. Role of subsurface flow in generating Surface runoff: 1. Baseflow contributions to channel flow. Water Resources Res., 8, pp. 609–623.
- FREEZE, R. A. 1972b. Role of subsurface How in generating surface runoff: 2. Upstream source areas. Water Resources Res., 8, pp. 1272–1283.
- FREEZE, R. A. 1974. Streamflow generation. Rev. Geophys. Space Phys., 12, pp. 627–647.
- FREEZE, R. A. 1975. A stochastic conceptual analysis of one-dimensional groundwater flow in non-uniform homogeneous media. Water Resources Res., 11, pp. 725–741.
- FREEZE, R. A., and J. BANNER. 1970. The mechanism of natural groundwater recharge and discharge: 2. Laboratory column experiments and field measurements. Water Resources Res., 6, pp. 138–155.
- FREEZE, R. A., and P. A. WITHERSPOON. 1966. Theoretical analysis of regional groundwater flow:1. Analytical and numerical solutions to the mathematical model. Water Resources Res., 2, pp. 641–656.
- FREEZE, R. A., and P. A. WITHERSPOON. 1967. Theoretical analysis of regional groundwater flow:2. Effect of water-table configuration and subsurface permeability variation. Water Resources Res., 3, pp. 623–634.
- FREEZE, R. A., and P. A. WITHERSPOON. 1968. Theoretical analysis of regional groundwater flow: 3. Quantitative interpretations. Water Resources Res., 4, pp. 581–590.
- FRIED, J. J. 1975. Groundwater Pollution, Elsevier, Amsterdam, 330 pp.
- FRIED, J. J., P. C. LEVEQUE, D. POITRINAL, and J. SEVERAC. 1974. Local studies of miscible pollutions of groundwater: the single well pulse technique. Groundwater Pollution in Europe, ed. J. A. Cole. Water Information Center, Port Washington, N.Y., pp. 388–406.
- FRIND, E. O. 1970. Theoretical analysis of aquifer response due to dewatering at Welland. Can. Geotech. J., 7, pp. 205–216.
- FRIND, E. O., and G. F. PINDER. 1973. Galerkin solution of the inverse problem for aquifer transmissivity. Water Resources Res., 9, pp. 1397–1410.
- FRITZ, P., R. J. DRIMMIE, and F. W. RENDER. 1974. Stable isotope contents of a major prairie aquifer in central Manitoba, Canada. Isotope Techniques in Groundwater Hydrology. Intern. Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 379–397.

- FRITZ, P., J. A. CHERRY, K. U. WEYER, and M. SKLASH. 1976. Storm runoff analyses using environmental isotopes and major ions.Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology. Intern. Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 111–130.
- FUHRIMAN, D. K., and J. R. BARTON. 1971. Ground water pollution in Arizona, California, Nevada and Utah. Environ. Protect. Agency. Rept. 16060 ERU.
- GAMBOLATI, G. 1973a. Equation for one-dimensional vertical flow of groundwater: 1. The rigourous theory. Water Resources Res., 9, pp. 1022–1028.
- GAMBOLATI, G. 1973b. Equation for one-dimensional vertical flow of groundwater: 2. Validity range of the diffusion equation. Water Resources Res., 9, pp. 1385–1395.
- GAMBOLATI, G. 1974. Second-order theory of flow in three-dimensional deforming media. Water Resources Res., 10, pp. 1217–1228.
- GAMBOLATI, G. 1976. Transient free surface flow to a well: An analysis of theoretical solutions. Water Resources Res., 12, pp. 27–39.
- GAMBOLATI, G., and R. A. FREEZE. 1973. Mathematical simulation of the subsidence of Venice: 1. Theory. Water Resources Res., 9, pp. 721–733.
- GAMBOLATI, G., P. GATTO, and R. A. FREEZE. 1974a. Mathematical simulation of the subsidence of Venice: 2. Results. Water Resources Res., 10, pp. 563–577.
- GAMBOLATI, G., P. GATTO, and R. A. FREEZE. 1974b. Predictive simulation of the subsidence of Venice. Science, 183, pp. 849–851.
- GARLAND, G. A., and D. C. MOSHER. 1975. Leachate effects from improper land disposal. J. Wasteage, 6, pp. 42–48.
- GARRELS, R. M. 1967. Genesis of some ground waters from igneous rocks. Researches in Geochemistry, Vol. 2, ed. P. H. Abelson. John Wiley & Sons, New York, 663 pp.
- GARRELs, R. M., and C. L. CHRIST. 1965. Solutions, Minerals and Equilibria. Harper & Row, New York, 450 pp.
- GARRELs, R. M., and P. HOWARD. 1957. Reactions of feldspars and mica with water at low temperature and pressure. Proc. 6th Nat. Conf. Clays Clay Minerals.
- GARRELS, R. M., and F. T. MACKENZIE. 1967. Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, ed. R. F. Gould. American Chemical Society Publications, Washington, D.C.
- GASPAR, E., and M. ONCESCU. 1972. Radioactive Tracers in Hydrology. American Elsevier, New York, 90 pp.
- GATES, J. S., and C. C. KISIEL. 1974. Worth of additional data to a digital computer model of a ground-water basin. Water Resources Res., 10, pp. 1031–1038.
- GERA, F ., and D. G. JACOBS. 1972. Considerations in the long-term management of high-level radioactive wastes. Rept. ORNL–4762, Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn., 151 pp.
- GERBA, C. P., C. WALLIS, and J. L. MELNICK. 1975. The fate of wastewater bacteria and viruses in soil. J. Irri. Drainage Div., Proc. Amer. Soc. Civil Engrs., 101, pp. 157–174.

- GERMANOV, A. I., G. A. VOLKOV, A. K. LISITSIN, and V. S. SEREBENNIKOV. 1958. Investigation of the oxidation reduction potential of ground waters. Acad. Sci. USSR, Moscow, Inst. Geol. Ore Deposits, Petrogr., Mineral, Geochem., pp. 322–329.
- GHYBEN, W. B. 1888. Nota in verband met de voorgenomen putboring nabij Amsterdam. Tijdschrift van Let Koninklijk Inst. van Ing.
- GIBBS, H. J., and W. Y. HOLLAND. 1960. Petrographic and engineering properties of loess. U.S. Bur. Reclamation, Eng. Monogr. No. 28.
- GIBSON, U. P., and R. D. SINGER. 1971. Water Well Manual. Premier Press, Berkeley, California 156 pp.
- GIGER, W., and P. V. ROBERTS. 1977. Characterization of refractory organic carbon. Water Pollution Microbiology, Vol. 2, ed. Ralph Mitchell. Wiley-Interscience, New York.
- GILLHAM, R. W., and J. A. CHERRY. 1978. Field evidence of denitrification in shallow groundwater flow systems. Proc. 13th Can. Symp. Water Pollution Res. McMaster University, Hamilton, Ontario.
- GILLHAM, R. W., and L. R. WEBBER. 1969. Nitrogen contamination of groundwater by barnyard leachates. J. Water Pollution Control Fed., 41, pp. 1752–1762.
- GOFF, K. J. 1971. Hydrology and chemistry of the Shoal Lakes Basin, Interlake Area, Manitoba. Unpublished Master's thesis, University of Manitoba.
- GOODALL, D. C., and R. M. QUIGLEY. 1977. Pollutant migration from two sanitary landfill sites near Sarnia, Ontario. Can. Geotech. J., 14, pp. 223–236.
- GOODMAN, R. E., D. G. MOYE, A. VAN SCHALKWYK, and I. JAVANDEL. 1965. Ground water inflows during tunnel driving. Eng. Geol., 2, pp. 39–56.
- GOSLING, A. W., E. A. JENNE, and T. T. CHAO. 1971. Gold content of natural waters in Colorado. Econ. Geol. 66, pp. 309–313.
- GRAF, D. L., I. FRIEDMAN, and W. F. MEENTS. 1965. The origin of saline formation waters: II. Isotropic fractionation by shale micropore systems. Illinois State Geol. Surv. Circ. 393, 32 pp.
- GRAHAM, G. S., S. E. KESLER, and J. C. van LOON. 1975. Fluorine in groundwater as a guide to Pb– Zn—Ba—F mineralization. Econ. Geol., 70, pp. 396–398.
- GRANE, F. E., and G. H. F. GARDNER. 1961. Measurements of transverse dispersion in granular media. Chem. Eng. Data, 6, pp. 283–287.
- GRAY, D. M., et al. 1970. Handbook on the Principles of Hydrology. National Research Council, Canada.
- GRAY, D. M., G. A. MCKAY, and J. M. WIGHAM. 1970. Energy, evaporation and evapotranspiration. Handbook on the Principles of Hydrology, ed. D. M. Gray. National Research Council, Canada.
- GREEN, D. W., H. DABIRI, C. F. WEINAUG, and R. PRILL. 1970. Numerical modeling of unsaturated groundwater flow and comparison of the model to a field experiment. Water Resources Res., 6, pp. 862–874.
- GREENKORN, R. A., and D. P. KESSLER. 1969. Dispersion in heterogenous nonuniform anisotropic porous media. Ind. Eng. Chem., 61, pp. 14–32.

- GRICE, R. H. 1968. Hydrogeology of the jointed dolomites, Grand Rapids Hydroelectric Power Station, Manitoba, Canada. Geol. Soc. Amer. Eng. Geol. Case Histories, 6, pp. 33–48.
- GRIFFIN, R. A., K. CARTWRIGHT, N. F. SHIMP, J. D. STEELE, R. R. BUCH, W. A. WHITE, G. M. HUGES, and R. H. GILKESON. 1976. Alteration of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals: Part 1. Column leaching and field verification. Illinois State Geol. Surv. Bull. 78.
- GRIM, R. E. 1968. Clay mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 596 pp.
- GRISAK, G. E. 1975. Nitrates in shallow groundwater near Lethbridge. Tech. Rept. Environ. Protection Services, Edmonton, Alberta.
- GRISAK, G. E., and J. A. CHERRY. 1975. Hydrogeologic characteristics and response of fractured till and clay confining a shallow aquifer.Can. Geotech. J., 12, pp. 23–43.
- GRISAK, G. E., J. A. CHERRY, J. A. VONHOF, and J. P. BLEUMLE. 1976. Hydrogeologic and hydrochemical properties of fractured till in the interior plains region. Glacial Till, ed. R. F. Legget. Spec. Publ. Roy. Soc. Can., pp. 304–335.
- GRISAK, G. E., W. F. MERRITT, and D. W. WILLIAMS. 1977. A fluoride borehole dilution apparatus for groundwater velocity measurements. Can. Geotech. J., 14, pp. 554–561.
- GROBA, F., and J. HAHN. 1972. Variations of groundwater chemistry by anthropogenic factors in northwest Germany. Proc. 24th Intern. Geol. Congr. Montreal, Sec. 11, Hydrogeol., pp. 270–281.
- GROENEWOLD, G., and others. In press. Geology and hydrogeology of the Knife River Basin, West-Central North Dakota. North Dakota Geol. Surv. Rept. Investigation 65.
- GROVE, D. B., and W. A. BEETEM. 1971. Porosity and dispersion constant calculations for a fractured carbonate aquifer using the two well tracer method. Water Resources Res., 7, pp. 128–134.
- GUENTHER, W. B. 1968. Quantitative Chemistry. Addison-Wesley, Reading, Mass.
- GUENTHER, W. B. 1975. Chemical Equilibrium: A Practical Introduction for the Physical and Life Sciences. Plenum Press, New York, 248 pp.
- GUGGENHEIM, E. A. 1949. Thermodynamics: An Advanced Treatment for Chemists and Physicists, 4th ed. North-Holland, Amsterdam.
- GUPTA, S. K., and K. K. TANGI. 1976. A three-dimensional Galerkin finite-element solution of flow through multiaquifers in Sutter Basin, California. Water Resources Res., 12, pp. 155–162.
- GURR, C. G., T. J . MARSHALL, and J . T. HUTTON. 1952. Water movement in soil due to a temperature gradient. Soil Sci., 24, pp. 335–344.
- GYMER, R. G. 1973. Chemistry: An Ecological Approach. Harper & Row, New York, 801 pp.
- HAGMAIER, J. L. 1971. Groundwater flow, hydrochemistry, and uranium deposition in the Power River Basin, Wyoming. Ph.D. thesis, University of North Dakota, 166 pp.
- HAGUE, R., D. W. SCHMEDDING, and V. H. FREED. 1974. Aqueous solubility, adsorption, and vapour behaviour of polychlorinated bipheryl arochor 1254. J. Environ. Sci. Technol., 8, no. 2, pp. 139–142.

- HALEVY, E., H. MOSER, O. ZELLHOFER, and A. ZUBER. 1967. Borehole dilution techniques: a critical review. Isotopes in Hydrology. IAEA, Vienna, pp. 531–564.
- HALL, E. S. 1972. Some chemical principles of groundwater pollution. Groundwater Pollution in Europe, ed. J. A. Cole. Water Information Center, Port Washington, N.Y.
- HALL, F. R. 1968. Baseflow recessions—a review. Water Resources Res., 4, pp. 973–983.
- HAMAKER, J. W., and J. M. THOMPSON. 1972. Physicochemical relationships of organic chemicals in soils—adsorption. Organic Chemicals in the Soil Environment, ed. C. A. Goring and J. W. Hamahu. Marcel Dekker, New York, 49 pp.
- HAMBLIN, W. K. 1976. The Earth's Dynamic Systems: A Textbook in Physical Geology. Burgess, Minneapolis, Minn.
- HAMILTON, T. M. 1970. Groundwater flow in part of the Little Missouri River Basin, North Dakota. Unpublished Ph.D. thesis, University of North Dakota.
- HANSHAW, B. B. 1962. Membrane properties of compacted clays. Ph.D. thesis, Harvard University.
- HANSHAW, B. B., and T. B. COPLEN. 1973. Ultrafiltration by a compacted clay membrane: 11. Sodium ion exclusion at various ionic strengths. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, pp. 2311–2327.
- HANSHAW, B. B., W. BACK, and R. G. DEIKE. 1971. A geochemical hypothesis for dolomitization by ground water. Econ. Geol, pp. 710–724.
- HANTUSH, M. S. 1956. Analysis of data from pumping tests in leaky aquifers. Trans. Amer. Geophys. Union, 37, pp. 702–714.
- HANTUSH, M. S. 1960. Modification of the theory of leaky aquifers. J. Geophys. Res., 65, pp. 3713–3725.
- HANTUSH, M. S. 1962. Drawdown around a partially-penetrating well. Amer. Soc. Civil Engrs. Trans., 127, pp. 268–283.
- HANTUSH, M. S. 1964. Hydraulics of wells. Adv. Hydrosci., 1, pp. 281–432.
- HANTUSH, M. S. 1967. Growth and decay of groundwater mounds in response to uniform percolation. Water Resources Res., 3, pp. 227–234.
- HANTUSH, M. S., and C. E. JACOB. 1955. Nonsteady radial flow in an infinite leaky aquifer. Trans. Amer. Geophys. Union, 36, pp. 95–100.
- HARLAN, R. L. 1973. Analysis of coupled heat-fluid transport in partially frozen soil. Water Resources Res., 9, pp. 1314–1323.
- HARR, M. E. 1962. Groundwater and Seepage. McGraw-Hill, New York.
- HARRISON, S. S., and L. CLAYTON. 1970. Effects of groundwater seepage on fluvial processes. Bull. Geol. Soc. Amer., 81, pp. 1217–1226.
- HAWKES, H. E., and J. S. WEBB. 1962. Geochemistry in Mineral Exploration. Harper & Row, New York, 415 pp.

- HEALY, J. H. 1975. Recent highlights and future trends in research on earthquake prediction and control. Rev. Geophys. Space Phys., 13, pp. 361–364.
- HEALY, J. H., W. W. RUBEY, D. T. GRIGGS, and C. B. RALEIGH. 1968. The Denver earthquakes. Science, 161, pp. 1301–1310.
- HEDBERG, H. D. 1964. Geologic aspects of origin of petroleum. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 48, pp. 1755–1803.
- HEDLIN, R. A. 1972. Nitrate contamination of ground water in the Neepawa-Langruth area of Manitoba. Can. J. Soil Sci., pp. 75–84.
- HELFFERICH, F. 1962. Ion Exchange. McGraw-Hill, New York.
- HELGESON, H. C. 1970. A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems. Min. Soc. Amer. Spec. Paper No. 3, pp. 155–186.
- HELM, D. C. 1975. One-dimensional simulation of aquifer system compaction near Pixley, California: 1. Constant Parameters. Water Resources Res., 11, pp. 465–478.
- HELM, D. C. 1976. One-dimensional simulation of aquifer system compaction near Pixley, California: 2. Stress-dependent parameters. Water Resources Res., 12, pp. 375–391.
- HEM, J. D. 1967. Equilibrium chemistry of iron in ground water. Principles and Applications of Water Chemistry, ed. S. D. Faust and J. V. Hunter. John Wiley & Sons, New York.
- HEM, J. D. 1970. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1473, 363 pp.
- HENRY, H. R. 1960. Salt water intrusion into coastal aquifers. Intern. Assoc. Sci. Hydrol, Publ. 52, pp. 478–487.
- HERZBERG, A. 1901. Die Wasserversorgung einiger Nordseebader. J. Gasbeleucht. Wasserversorg., 44, pp. 815–819.
- HEWLETT, J. D., and A. R. HIBBERT. 1963. Moisture and energy conditions within a sloping soil mass during drainage. J. Geophys. Res., 68, pp. 1081–1087.
- HEWLETT, J. D., and A. R. HIBBERT. 1967. Factors affecting the response of small watersheds to precipitation in humid areas. Forest Hydrology, ed. W. E. Sopper and H. W. Lull. Pergamon Press, Oxford, pp. 275–290.
- HEWLETT, J. D., and W. L. NUTTER. 1970. The varying source area of streamflow from upland basins. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs. Symp. Interdisciplinary Aspects of Watershed Management, Montana State University, Bozeman, pp. 65–93.
- HIGGINS, G. H. 1959. Evaluation of the groundwater contamination hazard from underground nuclear explosives. J. Geophys. Res., 64., pp. 1509–1519.
- HILL, R. A. 1940. Geochemical patterns in Coachella Valley, Calif. Trans. Amer. Geophys. Union, 21.
- HITCHON, B. 1969a. Fluid flow in the Western Canada Sedimentary Basin: 1. Effect of topography. Water Resources Res., 5, pp. 186–195.

- HITCHON, B. 1969b. Fluid flow in the Western Canada Sedimentary Basin: 2. Effect of geology. Water Resources Res., 5, pp. 460–469.
- HITCHON, B. 1971. Origin of oil: geological and geochemical constraints. Origin and Refinery of Petroleum, Advances in Chemistry Series, No. 103, American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 30–66.
- HITCHON, B. 1976. Hydrogeochemical aspects of mineral deposits in sedimentary rocks. Handbook of Stratabound and Stratiform Ore Deposits, ed. K. H. Wolf. Elsevier, New York, pp. 53–66.
- HITCHON, B. 1977. Geochemical links between oil fields and ore deposits in sedimentary rocks. Proc. Forum on Oil and Ore in Sediments, Imperial College, London, 34 pp.
- HITCHON, B., and I. FRIEDMAN. 1969. Geochemistry and origin of formation waters in the Western Canada Sedimentary Basin: 1. Stable isotopes of hydrogen and oxygen. Geochim. Cosmochim. Acta, 35, pp. 1321–1349.
- HITCHON, B., and J. HAYS. 1971. Hydrodynamics and hydrocarbon occurrences, Surat Basin, Queensland, Australia. Water Resources Res., 7, pp. 658–676.
- HITCHON, B., G. K. BILLINGS, and J. E. KLOVAN. 1971. Geochemistry and origin of formation waters in the Western Canada Sedimentary Basin: III. Factors controlling chemical composition. Geochim. Cosmochim. Acta, 35, pp. 567–598.
- HOAG, R. B., and G. R. WEBBER. 1976. Significance for mineral exploration of sulphate concentrations in groundwaters. CIM Bull., 69, no. 776, pp. 86–91.
- HOBSON, G. 1967. Seismic methods in mining and groundwater exploration. Proc. Can. Centennial Conf. Mining Groundwater Geophys. Geol. Surv. Can., Econ. Geol. Rept. 26, pp. 148–176.
- HODGE, R. A. L., and R. A. FREEZE. 1977. Groundwater flow systems and slope stability. Can. Geotech J., 14, pp. 466–476.
- HOEK, E., and J. BRAY. 1974. Rock Slope Engineering. Institute of Mining and Metallurgy, London.
- HOEKSTRA, P. 1966. Moisture movement in soils under temperature gradients with the cold-side temperature below freezing. Water Resources Res., 2, pp. 241–250.
- HOLLAND, H. D., T. V. KIRSIPU, J. S. HUEFNER, and U. M. OXBURGH. 1964. On some aspects of the chemical evolution of cave waters. J. Geol., 72, no. 1, pp. 36–67.
- HOLMES, R. M., and G. W. ROBERTSON. 1959. A modulated soil moisture budget. Monthly Weather Rev., 87, no. 3, pp. 1–7.
- HORNBERGER, G. M., I. REMSON, and A. A. FUNGAROLI. 1969. Numeric studies of a composite soil moisture groundwater system. Water Resources Res., 5, pp. 797–802.
- HORNBERGER, G. M., J. EBERT, and I. REMSON. 1970. Numerical solution of the Boussinesq equation for aquifer-stream interaction. Water Resources Res., 6, pp. 601–608.
- HORTON, R. E. 1933. The role of infiltration in the hydrologic cycle. Trans. Amer. Geophys. Union, 14, pp. 446–460.

- HOUSTON, W. N. 1972. The surface chemistry and geochemistry of feldspar weathering. Unpublished Master's thesis, McMaster University.
- HOWARD, A. D. 1964a. Processes of limestone cavern development. Intern. J. SpeleoI., 1, pp. 47–60.
- HOWARD, A. D. 1964b. Model for cavern development under artesian groundwater flow, with special reference to the Black Hills. Nat. Speleol. Soc. Bull., 26, pp. 7–16.
- HOWARD, A. D., and B. Y. HOWARD. 1967. Solution of limestone under laminar flow between parallel boundaries. Caves and Karst, 9, pp. 25–40.
- HUBBERT, M. K. 1940. The theory of groundwater motion. J. Geol., 48, pp. 785–944.
- HUBBERT, M. K. 1954. Entrapment of petroleum under hydrodynamic conditions. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 37, pp. 1954–2026.
- HUBBERT, M. K. 1956. Darcy's law and the field equations of the flow of underground fluids. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 207, pp. 222–239.
- HUBBERT, M. K., and W. W. RUBEY. 1959. Role of fluid pressures in mechanics of overthrust faulting: I. Mechanics of fluid-filled porous solids and its application to overthrust faulting. Bull. Geol. Soc. Amer., 70, pp. 115–166.
- HUGGENBERGER, F., J. LETEY, and W. J. FARMER. 1972. Observed and calculated distribution of lindane in soil columns as influenced by water movement. J. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36, pp. 544–548.
- HUGHES, G. M., R. A. LANDON, and R. N. FARVOLDEN. 1971. Hydrogeology of solid waste disposal sites in northeastern Illinois. U.S. Environ. Protection Agency Rept. SW-12D, 154 pp.
- HUNTOON, P. W. 1974. Predicting water-level declines for alternative groundwater developments in the Upper Big Blue River Basin, Nebraska. Univ. Nebraska, Inst. Agr. Natural Resources, Resource Rept., 106 pp.
- HVORSLEV, M. J. 1951. Time lag and soil permeability in groundwater observations. U.S. Army Corps Engrs. Waterways Exp. Sta. Bull. 36, Vicksburg, Miss.
- IBRAHIM, H. A., and W. BRUTSAERT. 1965. Inflow hydrographs from large unconfined aquifers. J. Irr. Drain. Div., Proc. Amer. Soc. Civil Engrs., 91 (IR2), pp. 21–38.
- ILIFF, N. A. 1973. Organic chemicals in global aspects of chemistry. Toxicology and Technology as Applied to the Environment, Vol. 2, ed. F. Coulson and F. Korte. Academic Press, New York, 64 pp.
- INESON, J ., and R. A. DOWNING. 1964. The groundwater component of river discharge and its relationship to hydrogeology. J. Inst. Water Eng., 18, pp. 519–541.
- INESON J., and R. F. PACKHAM. 1967. Contamination of water by petroleum products. The Joint Problems of the Oil and Water Industry, ed. Peter Hepple. Proc. Symp. Brighton, England, Inst. Petrol., pp. 97–116.
- IRMAY, S. 1958. On the theoretical derivation of Darcy and Forchheimer formulas. Trans. Amer. Geophys. Union, 39, pp. 702–707.

- JACOB, C. E. 1939. Fluctuations in artesian pressure produced by passing railroad trains as shown in a well on Long Island, New York. Trans. Amer. Geophys. Union, 20, pp. 666–674.
- JACOB, C. E. 1940. On the flow of water in an elastic artesian aquifer. Trans. Amer. Geophys. Union, 2, pp. 574–586.
- JACOB, C. E. 1950. Flow of groundwater. Engineering Hydraulics, ed. H. Rouse. John Wiley & Sons, New York, pp. 321–386.
- JACOBSON, R. L., and D. LANGMUIR. 1970. The chemical history of some spring waters in carbonate rocks. Ground Water, 8, pp. 5–9.
- JAEGER, J. C. 1971. Friction of rocks and stability of rock slopes. Géotechnique, 21, pp. 97–134.
- JAEGER, C. 1972. Rock Mechanics and Engineering. Cambridge University Press, London.
- JAKUCS, L. 1973. The karstic corrosion of naturally occurring limestones in the geomorphology of our age, Symp. Karst-Morphogenesis Intern. Geogr. Union, 52 pp.
- JAVANDEL, I., and P. A. WITHERSPOON. 1969. A method of analyzing transient fluid flow in multilayered aquifers. Water Resources Res., 5, pp. 856–869.
- JENNE, E. A. 1968. Control of Mn, Fe, Ni, Cu, and Zn concentration in soils and waters: significant role of hydrous Mn and Fe oxides. Trace Inorganics in Water, American Chemical Society Publication 73, pp. 337–387.
- JENSEN, H. E., and K. L. BABCOCK. 1973. Cation-exchange equilibria on a Yolo loam. Hilgardia, 41, pp. 475–488.
- JEPPSON, R. W. 1968. Axisymmetric seepage through homogeneous and nonhomogeneous porous mediums. Water Resources Res., 4, pp. 1277–1288.
- JEPPSON, R. W., and R. W. NELSON. 1970. Inverse formulation and finite-difference solution to partially-saturated seepage from canals. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 34, pp. 9–14.
- JOHN, K. W. 1968. Graphical stability analysis of slopes in jointed rock. J. Soil Mech. Found. Div., Proc. Amer. Soc. Civil Engrs., 49 (SM2), pp. 497–526.
- JOHNSON, A. I., and D. A. MORRIS. 1962. Physical and hydrologic properties of water bearing deposits from core holes in the Las Banos–Kettleman City Area, California. U.S. Geol. Surv. Open–File Dept., Denver, Colo.
- JOHNSON, A. I., R. P. MOSTON, and D. A. MORRIS. 1968. Physical and hydrologic properties of water bearing deposits in subsiding areas in central California. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 497A.
- JOHNSTON, P. M. 1962. Geology and ground-water resources of the Fairfax Quadrangle, Virginia. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1539-L.
- JONES, P. H., and H. E. SKIBITZKE. 1956. Subsurface geophysical methods in groundwater hydrology. Adv. Geophys., 3, pp. 241–300.
- KARPLUS, W. J. 1958. Analog Simulation. McGraw-Hill, New York.
- KAUFMAN, W. J. 1974. Chemical pollution of ground water. Water Technol./Quality, pp. 152–158.

- KAY, B. D., and D. L. ELRICK. 1967. Adsorption and movement of lindane in soils. J. Soil Sci., 104, pp. 314–322.
- KAZMANN, R. G. 1956. Safe yield in groundwater development, reality or illusion? J. Irr. Drain. Div., Proc. Amer. Soc. Civ. Engrs., 82 (IR3), 12 pp.
- KAZMANN, R. G. 1972. Modern Hydrology, 2nd ed. Harper & Row, New York.
- KAZMANN, R. G. 1974. Waste surveillance in subsurface disposal projects. Ground Water Proc. 2nd NWWA-EPA National Ground Water Quality Symp., 1, pp. 418–426.
- KEMPER, W. D., J. OLSEN, and C. J. DEMOODY. 1975. Dissolution rate of gypsum in flowing groundwater. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 39, pp. 458–463.
- KERN, D. B. 1960. The hydration of carbon dioxide. J. Chem. Educ., 37, pp. 14–23.
- KEYS, W. S. 1967. Borehole geophysics as applied to groundwater. Proc. Canadian Centennial Conf. Mining Groundwater Geophys. Geol. Surv. Can., Econ. Geol. Rept. 26, pp. 598–612.
- KEYS, W. S. 1968. Logging in groundwater hydrology. Groundwater, 6, pp. 10–18.
- KHARAKA, Y. K., and I. BARNES. 1973. SOLMNEQ, solution—mineral equilibrium computations. U.S. Geol. Surv. Computer Contr. NTIS Rept. PB2-15899.
- KHARAKA, Y. K., and F. A. F. BERRY. 1973. Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes: I. Experimental investigation. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, pp. 2577–2603.
- KHARAKA, Y. K., and W. C. SMALLEY. 1976. Flow of water and solutes through compacted clays. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 60, pp. 973–980.
- KHARAKA, Y. K., F. A. F. BERRY, and I. FRIEDMAN. 1973. Isotopic composition of oil-field brines from Kettleman North Dome, California, and their geologic implications. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, pp. 1899–1908.
- KIMMEL, G. E., and O. C. BRAIDS. 1974. Leachate plumes in a highly permeable aquifer. Ground Water, 12, pp. 388–393.
- KIPP, K. L. 1973. Unsteady flow to a partially penetrating finite radius well in an unconfined aquifer. Water Resources Res., 9, pp. 448–462.
- KIRKBY, M. J., and R. J. CHORLEY. 1967. Throughflow, overland flow, and erosion. Bull. Intern. Assoc. Sci. Hydrol., 12, no. 3, pp. 5–21.
- KIRKHAM, D. 1964. Soil Physics. Handbook of Applied Hydrology, ed. V. T. Chow. McGraw-Hill, New York, pp. 5.1–5.26.
- KIRKHAM, D. 1967. Explanation of paradoxes in Dupuit-Forchheimer seepage theory. Water Resources Res., 3, pp. 609–622.
- KIRKHAM, D., and W. L. POWERs. 1972. Advanced Soil Physics. Wiley-Interscience, New York.
- KLEIN, J. M. 1974. Geochemical behaviour of silica in the artesian ground water of the closed basin area, San Luis Valley, Colorado. Unpublished M.Sc. thesis, School of Mines, Boulder, Col.
- KLEIN, S. A. 1964. The fate of detergents in septic tank systems and oxidation ponds. Sanitary Eng. Res. Lab. SERL Rpt. No. 64-1, University of California, Berkeley.

- KLOTZ, D., and H. MOSER. 1974. Hydrodynamic dispersion as aquifer characteristic: model experiments with radioactive tracers. Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, Vol. 2. Intern. Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 341–354.
- KLUTE, A. 1965a. Laboratory measurement of hydraulic conductivity of saturated soil. Methods of Soil Analysis, Part 1, ed. C. A. Black. American Society of Agronomy, Madison, Wis., pp. 210–221.
- KLUTE, A. 1965b. Laboratory measurement of hydraulic conductivity of unsaturated soil. Methods of Soil Analysis, Part 1, ed. C. A. Black. American Society of Agronomy, Madison, Wis., pp. 253–261.
- KLUTE, A. 1965c. Water diffusivity. Methods of Soil Analysis, Part 1, ed. C. A. Black. American Society of Agronomy, Madison, Wis., pp. 262–272.
- KNUTSON, G. 1966. Tracers for ground water investigations. Groundwater Problems (Proc. Intern. Symp. Stockholm, Sweden). Pergamon Press, Oxford.
- KOHOUT, F. A. 1960a. Cyclic flow of salt water in the Biscayne aquifer of southeastern Florida. J. Geophys. Res., 65, pp. 2133–2141.
- KOHOUT, F. A. 1960b. Flow pattern of fresh water and salt water in the Biscayne aquifer of the Miami area, Florida. Intern. Assoc. Sci. Hydrol. Publ. 52, pp. 440–448.
- KONIKOW, L. F., and J. D. BREDEHOEFT. 1974. Modeling flow and chemical quality changes in an irrigated steam-aquifer system. Water Resources Res., 10, no. 3, pp. 546–562.
- KRAUSKOPF, K. B. 1956. Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta, 10, pp. 1–26.
- KRAUSKOPF, K. B. 1967. Introduction to Geochemistry. McGraw-Hill, New York.
- KREITLER, C. W., and D. C. JONES. 1975. Natural soil nitrate: the cause of the nitrate contamination of ground water in Runnels county, Texas. Ground Water, 13, no. 1, pp. 53–61.
- KRONE, R. B., P. H. MCGAUHEY, and H. B. GOTAAS. 1957. Direct discharge of groundwater with sewage effluents. Amer. Soc. Civil Engrs., J. Sanit. Eng. Div., 83 (SA4), pp. 1–25.
- KRONE, R. B., G. T. ORLAB, and C. HODGKINSON. 1958. Movement of coliform bacteria through porous media. Sewage Industrial Wastes, 30, pp. 1–13.
- KROSZYNSKI, U. I., and G. DAGAN. 1975. Well pumping in unconfined aquifers: the influence of the unsaturated zone. Water Resources Res., 11, pp. 479–490.
- KRUSEMAN, G. P., and N. A. de RIDDER. 1970. Analysis and evaluation of pumping test data. Intern. Inst. Land Reclamation and Improvement Bull. 11, Wageningen, The Netherlands.
- KRYNINE, D. P., and W. R. JUDD. 1957. Principles of Engineering Geology and Geotechnics. McGraw-Hill, New York.
- KU, H. F. H., B. G. KATZ, D. J. S. SULAM, and R. K. KRULIKAS. 1978. Scavenging of chromium and cadmium by aquifer material, South Farmingdale—Massapequa area, Long Island, New York. Ground Water, 16, pp. 112–118.
- KUBO, A. S., and D. J. ROSE. 1973. Disposal of nuclear wastes. Science, 182, pp. 1205–1211.

- LAL, D., and B. PETERS. 1962. Cosmic ray produced isotopes and their applications in problems of geophysics. Progr. Elementary Particle Cosmic Ray Phys., 6, pp. 1–74.
- LAL, D., and H. E. SUESS. 1968. The radioactivity of the atmosphere and hydrosphere. Ann. Rev. Nuclear Sci., 18, pp. 407–434.
- LAMBE, T. W. 1951. Soil Testing for Engineers. John Wiley & Sons, New York, 165 pp.
- LANCE, J. C., C. P. GERBA, and J. L. MELNICK. 1977. Virus movement in soil columns flooded with secondary sewage effluent. Appl. J. Environ. Microbiol.
- LANEY, R. L. 1965. A comparison of the chemical composition of rainwater and ground water in western North Carolina. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 525-C, pp. C187—189.
- LANGMUIR, D. 1970. Eh-pH determination. Methods in Sedimentary Petrology, ed. R. E. Carver. Wiley-Interscience, New York, pp. 597–635.
- LANGMUIR, D. 1971. The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania. Geochim. Cosmochim. Acta, 35, pp. 1023–1045.
- LANGMUIR, D., and D. O. WHITTEMORE. 1971. Variation in the stability of precipitated ferric oxyhydroxides. Proc. Symp. Nonequilibrium Systems in Natural Water Chem. ed. J. D. Hem. Advances in Chemistry Series No. 106, American Chemical Society, Washington, D. C., pp. 209–234.
- LATTMAN, L. A., and R. R. PARIZEK. 1964. Relationship between fracture traces and the occurrence of ground water in carbonate rocks. J. Hydrol., 2, pp. 73–91.
- LECKIE, J. O., and R. O. JAMES. 1974. Control mechanisms for trace metals in natural waters. Aqueous-Environmental Chemistry of Metals, ed. A. J. Rubin, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich., pp. 1–127.
- LECKIE, J. O., and M. B. NELSON. In press. Role of natural heterogeneous Sulfide systems in controlling the concentration and distribution of heavy metals. Amer. J. Sci.
- LECKIE, J. O., J. G. PACE, and C. HALVADAKIS. 1975. Accelerated refuse stabilization through controlled moisture application. Unpublished report, Dept. Environmental Engineering, Stanford University, Stanford, Calif.
- LEE, C. H., and T. S. CHENG. 1974. On seawater encroachment in coastal aquifers. Water Resources Res., 10, pp. 1039–1043.
- LEE, D. R. 1976. The role of groundwater in eutrophication of a lake in glacial outwash terrain. Intern. J. Speleol., 8, pp. 117–126.
- LEE, D. R. 1977. A device for measuring seepage flux in lakes and estuaries. Limnol. Oceanogr., 22, pp. 140–147.
- LEE, D. R., and J. A. CHERRY. In press. A field exercise on groundwater flow using seepage meters and minipiezometers. J. Geol. Educ.
- LEENHEER, J. A., and E. W. D. HUFFMAN, JR. 1977. Classification of organic solutes in water using macroreticular resins. J. Res., U.S. Geol. Surv.
- LEGGET, R. F. 1962. Geology and Engineering, 2nd ed. McGraw-Hill, New York.

- LEGRAND, H. E. 1949. Sheet structure, a major factor in the occurrence of ground water in the granites of Georgia. Econ. Geol., 44, pp. 110–118.
- LEGRAND, H. E. 1954. Geology and ground water in the Statesville area. North Carolina: North Carolina Dept. Conservation Development, Div. Mineral Resources Bull. 68.
- LENNOX, D. H., and V. CARLSON. 1967. Integration of geophysical methods for groundwater exploration in the prairie provinces, Canada. Proc. Can. Centennial Conf. Mining Groundwater Geo-Phys., Geol. Surv. Can., Econ. Geol. Rept. 26, pp. 517–533.
- LEVORSEN, A. I. 1967. Geology of Petroleum, 2nd ed. W. H. Freeman, San Francisco, 724 pp.
- LEWIS, B.-A. G. 1976. Selenium in biological systems, and pathways for its volatilization in higher plants. Environmental Biogeochemistry, ed. J. O. Nriagir. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich., p. 1.
- LIAKOPOULOS, A. C. 1965a. Theoretical solution of the unsteady unsaturated flow problems in soils. Bull. Intern. Assoc. Sci. Hydrol., 10, pp. 5–39.
- LIAKOPOULOS, A. C. 1965b. Variation of the permeability tensor ellipsoid in homogeneous anisotropic soils. Water Resources Res., 1, pp. 135–141.
- LINSLEY, R. K., M. A. KOHLER, and J. L. H. PAULHUS. 1975. Hydrology for Engineers. McGraw-Hill, New York.
- LISSEY, A. 1967. The use of reducers to increase the sensitivity of piezometers. J. Hydrol., 5, pp. 197–205.
- LISSEY, A. 1968. Surficial mapping of groundwater flow systems with application to the Oak River Basin, Manitoba. Ph.D. thesis, University of Saskatchewan, 141 pp.
- LOHMAN, S. W., ed. 1972. Definitions of selected groundwater terms—revisions and conceptual refinements. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1988, 21 pp.
- LONDE, P., G. VIGIER, and R. VORMERINGER. 1969. Stability of rock slopes—a three dimensional study. J. Soil Mech. Found. Div., Proc. Amer. Soc. Civil Engrs., 95 (SM1), pp. 235–262.
- LOUIS, C. 1969. A study of groundwater flow in jointed rock and its influence on the stability of rock masses. Imperial College, Rock Mech. Res. Rept. 10.
- LOVELL, R. E., L. DUCKSTEIN, and C. C. KISIEL. 1972. Use of subjective information in estimation of aquifer parameters. Water Resources Res., 8, pp. 680–690.
- LUMB, P. 1975. Slope failures in Hong Kong. Quart. J. Eng. Geol., 8, pp. 31–65.
- LUTHIN, J. N. 1953. An electrical resistance network for solving drainage problems. Soil Sci., 75, pp. 259–274.
- LUTHIN, J. N., and P. R. DAY. 1955. Lateral flow above a sloping water table. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., 18, pp. 406–410.
- LUTHIN, J. N., and R. E. GASKELL. 1950. Numerical solutions for tile drainage of layered soils. Trans. Amer. Geophys. Union, 31, pp. 595–602.
- LVOVITCH, M. I. 1970. World water balance: general report. Proc. Symp. World Water Balance, Intern. Assoc. Sci. Hydrol., 2, pp. 401–415.

MAASLAND, M. 1957. Soil anisotropy and land drainage. Drainage of Agricultural Lands, ed.

- N. Luthin. American Society of Agronomy, Madison, Wis., pp. 216–285.
- MADDOCK, T. 1974. The operation of a stream-aquifer system under stochastic demands. Water Resources Res., 10, pp. 1–10.
- MALCOLM, R. L., and J. A. LEENHEER. 1973. The usefulness of organic carbon parameters in water quality investigations. Inst. Environ. Sci. Proc., No. 19, Anaheim, Calif., pp. 336–340.
- MANTELL, C. L., ed. 1975. Solid Wastes: Origin, Collection, Processing, and Disposal. Wiley-Interscience, New York, 1127 pp.
- MARCUS, H., and D. E. EVENSON. 1961. Directional permeability in anisotropic porous media. Water Resources Center Contrib. No. 31, University of California, Berkeley.
- MARINO, M. A. 1975a. Artificial groundwater recharge: I. Circular recharging area. J. Hydrol., 25, pp. 201–208.
- MARINO, M. A. 1975b. Artificial groundwater recharge: II. Rectangular recharging area. J. Hydrol., 26, pp. 29–37.
- MASCH, F. D., and K. J. DENNY. 1966. Grain-size distribution and its effect on the permeability of unconsolidated sands. Water Resources Res., 2, pp. 665–677.
- MATTHESS, G. 1974. Heavy metals as trace constituents in natural and polluted groundwaters. Geol. Mijnbouw, 53, pp. 149–155.
- MATHEWS, W. H., and J. R. MACKAY. 1960. Deformation of soils by glacier ice and the influence of pore pressure and permafrost. Roy. Soc. Can. Trans., S4, ser. 3, sec. 4, pp. 27–36.
- MAWSON, C. A., and A. E. RUSSELL. 1971. Canadian experience with a national waste-management facility. Management of Low- and Intermediate-Level Radioactive Wastes, IAEC, Vienna, pp. 183–194.
- MAXEY, G. B. 1964. Hydrogeology. Handbook of Applied Hydrology, ed. V. T. Chow. McGraw-Hill, New York, pp. 4.1–4.38.
- MAXWELL, J. C. 1964. Influence of depth, temperature, and geologic age on porosity of quartzose sandstone. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 48, pp. 697–709.
- MAZOR, E. 1972. Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from noble gases dissolved in groundwaters: Jordan Rift Valley, Israel. Geochim. Cosmochim. Acta, 36, pp. 1321–1336.
- MCBRIDE, M. S., and H. O. PFANNKUCH. 1975. The distribution of seepage within lakebeds. U.S. Geol. Surv. J. Res., 3, no. 5, pp. 505–512.
- MCCARTY, P. L. 1965. Thermodynamics of biological synthesis and growth. Advances in Water Pollution Research, ed. J. K. Baars, Pergamon Press, New York, pp. 169–187.
- MCCRACKEN, D. D., and W. S. DORN. 1964. Numerical Methods and Fortran Programming with Applications in Engineering and Science. John Wiley & Sons, New York.
- MCDONALD, H. R., and D. WANTLAND. 1961. Geophysical procedures in ground water study. Trans. Amer. Soc. Civil Engrs., 126, pp. 122–135.

- MCGARY, L. M., and T. W. LAMBERT. 1962. Reconnaissance of ground-water resources of the Jackson Purchase region, Kentucky. U.S. Geol. Surv. Hydrol. Atlas 13.
- MCGINNIS, L. D. 1968. Glaciation as a possible cause of mineral deposition. Econ. Geol., 63, pp. 390–400.
- MCGUINNESS, C. L. 1963. The role of groundwater in the National Water Situation. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1800.
- MCKEE, J. E. 1956. Oily substances and their effects on the beneficial uses of water. State Water Pollution Control Board Publ. 16, Sacramento, Calif.
- MCKEE, J. E., F. B. LAVERLY, and R. M. HERTEL. 1972. Gasoline in groundwater. J. Water Pollution Control Fed., 44, pp. 293–302.
- MCKELVEY, J. G., and I. H. MILNE. 1962. The flow of salt through compacted clay. Clay and Clay Minerals, 9, pp. 248–259.
- MCWHORTER, D. B. 1971. Infiltration affected by flow of air. Colorado State Univ. Hydrol. Paper 49, Fort Collins, Colo.
- MEINZER, O. E. 1923. The occurrence of groundwater in the United States, with a discussion of principles. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 489.
- MEINZER, O. E. 1927. Plants as indicators of groundwater. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 577, 91 pp.
- MERCER, J. W., G. F. PINDER, and I. G. DONALDSON. 1975. A Galerkin finite-element analysis of the hydrothermal system at Wairakei, New Zealand. J. Geophys. Res. 80, pp. 2608–2621.
- MEYBOOM, P. 1961. Estimating groundwater recharge from stream hydrographs. J. Geophys. Res., 66, pp. 1203–1214.
- MEYBOOM, P. 1964. Three observations on stream-flow depletion by phreatophytes. J. Hydrol., 2, pp. 248–261.
- MEYBOOM, P. 1966a. Groundwater studies in the Assiniboine River Drainage Basin: I. The evaluation of a flow system in south-central Saskatchewan. Geol. Surv. Can. Bull. 139, 65 pp.
- MEYBOOM, P. 1966b. Unsteady groundwater flow near a willow ring in hummocky moraine. J. Hydrol., 4, pp. 38–62.
- MEYBOOM, P. 1967. Groundwater studies in the Assiniboine River Drainage Basin: II. Hydrologic characteristics of phreatophytic vegetation in south-central Saskatchewan. Geol. Surv. Can. Bull 139, 64 pp.
- MEYBOOM, P. 1968. Hydrogeology: A decennial appraisal and forecast. The Earth Sciences in Canada: A Centennial Appraisal and Forecast, ed. E. R. W. Neale. Roy. Soc. Can. Spec. Publ. 11, pp. 203–221.
- MILLER, D. W., F. A. DELUCA, and T. L. TESSIER. 1974. Groundwater contamination in the northeast states. U.S. Environ. Protect. Agency Rept. EPA 660/2-74-056.
- MOENCH, A. F., and T. A. PRICKETT. 1972. Radial flow in an infinite aquifer undergoing conversion from artesian to water table conditions. Water Resources Res., 8, pp. 494–499.

- MOHSEN, M. F. N. 1975. Gas migration from sanitary landfills and associated problems. Unpublished Ph.D. thesis, University of Waterloo.
- MOLLARD, J. D. 1973. Landforms and Surface Materials of Canada: A Stereoscopic Airphoto Atlas and Glossary. J. D. Mollard and Associates Ltd. Regina, Sask., Canada.
- MOOK, W. G. 1972. Application of natural isotopes in ground water hydrology. Geol. Mijnbouw, 51.
- MOORE, G. W., and G. NICHOLAS. 1964. Speleology. Heath, Boston.
- MOORE, J. E., and L. A. WOOD. 1967. Data requirements and preliminary results of an analog-model evaluation—Arkansas River Valley in Eastern Colorado. Ground Water, 5, no. 1, pp. 20–23.
- MORAN, R. E. 1976. Geochemistry of selenium in ground water near Golden, Jefferson County, Colorado. Geol. Soc. Armr. Abst., Aim. Meeting, 8, no. 6, 1018 pp.
- MORAN, S. R. 1971. Glaciotectonic structures in drift. Till: A Symposium, ed. R. P. Goldthwait. Ohio State University Press, Columbus. Ohio, pp. 127–248.
- MORAN, S. R., J. A. CHERRY, and J. H. ULMER. 1976. An environmental assessment of a 250 MMSCFD dry ash Surgi coal gasification facility in Dunn Country, North Dakota. Univ. North Dakota, Eng. Exp. Sta. Bull. 76-12-EES-01.
- MORAN, S. R., J. A. CHERRY, J. H. ULMER, and W. PETERSON. 1978a. Geology and subsurface hydrology of the Dunn Center Area, North Dakota. North Dakota Geol. Surv. Rept. Invest. 61.
- MORAN, S. R., G. GROENEWOLD, and J. A. CHERRY. 1978b. Hydrogeologic and geochemical concepts and methods in overburden investigations for reclamation of mined land. North Dakota Geol. Surv. Rept. Invest. 62, 150 pp.
- MOREY, G. W., R. O. FOURNIER, and J. J. ROWE. 1962. The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25°C to 300°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 26, pp. 1029–1043.
- MOREY, G. W., R. O. FOURNIER, and J. J. ROWE. 1964. The solubility of amorphous silica at 25°C. J. Geophys. Res., 69, no. 10, pp. 1995–2002.
- MORGAN, C. O. and M. D. WINNER, JR. 1962. Hydrochemical facies in the 400 foot and 600 foot sands of the Baton Rouge Area, Louisiana. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 450-B, pp. B120–121.
- MORGENSTERN, N. R., and V. E. PRICE. 1965. The analysis of the stability of general slip surfaces. Géotechnique, 15, pp. 79–93.
- MUNNICH, K. O. 1957. Messung des 14C-Gehaltes von hartem Groundwasser. Naturwissenshaften, 44, p. 32.
- MURRAY, C. R. 1973. Water use, consumption, and outlook in the U.S. in 1970. J. Amer. Water Works Assoc., 65, pp. 302–308.
- MURRAY, C. R., and E. B. REEVES. 1972. Estimated use of water in the United States in 1970. U.S. Geol. Surv. Circ. 676.
- NACE, R. L., ed. 1971. Scientific framework of world water balance. UNESCO Tech. Papers Hydrol., 7, 27 pp.

- NARASIMHAN, T. N. 1975. A unified numerical model for saturated-unsaturated groundwater flow. Ph.D. dissertation, University of California, Berkeley.
- NELSON, R. W. 1968. In place determination of permeability distribution for heterogeneous porous media through analysis of energy dissipation. Soc. Petrol. Engrs. J., 8, pp. 33–42.
- NEUMAN, S. P. 1972. Theory of flow in unconfined aquifers considering delayed response of the water table. Water Resources Res., 8, pp. 1031–1045.
- NEUMAN, S. P. 1973a. Calibration of distributed parameter groundwater flow models viewed as a multiple-objective decision process under uncertainty. Water Resources Res., 9, pp. 1006–1021.
- NEUMAN, S. P. 1973b. Supplementary comments on theory of flow in unconfined aquifers considering delayed response of the water table. Water Resources Res., 9, pp. 1102–1103.
- NEUMAN, S. P. 1974. Effect of partial penetration on flow in unconfined aquifers considering delayed gravity response. Water Resources Res., 10, pp. 303–312.
- NEUMAN, S. P. 1975a. Analysis of pumping test data from anisotropic unconfined aquifers considering delayed gravity response. Water Resources Res., 11, pp. 329–342.
- NEUMAN, S. P. 1975b. Role of subjective value judgement in parameter identification. Modeling and Simulation of Water Resources Systems, ed. G. C. Vansteenkiste. North-Holland, Amsterdam, pp. 59–82.
- NEUMAN, S. P., and P. A. WITHERSPOON. 1969a. Theory of flow in a confined two-aquifer system. Water Resources Res., 5, pp. 803–816.
- NEUMAN, S. P., and P. A. WITHERSPOON. 1969b. Applicability of current theories of flow in leaky aquifers. Water Resources Res., 5, pp. 817–829.
- NEUMAN, S. P., and P. A. WITHERSPOON. 1972. Field determination of the hydraulic properties of leaky multiple-aquifer systems. Water Resources Res., 8, pp. 1284–1298.
- NEWBURY, R. W., J. A. CHERRY, and R. A. Cox. 1969. Groundwater-streamflow systems in Wilson Creek Experimental Watershed. Can. J. Earth Sci., 6, pp. 613–623.
- NIGHTINGALE, H. I. 1970. Statistical evaluation of salinity and nitrate content and trends beneath urban and agricultural areas. Ground Water, 8, no. 1, pp. 22–28.
- NOBLE, E. A. 1963. Formation of ore deposits by water of compaction. Econ. Geol. 58, pp. 1145–1156.
- NORTON, D., and J. KNIGHT. 1977. Transport phenomena in hydrothermal systems: cooling plutons. Amer. J. Sci., 277, pp. 937–981.
- OGATA, A. 1970. Theory of dispersion in a granular medium. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 411-I.
- OGATA, A., and R. B. BANKS. 1961. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 411-A.
- OLSEN, H. W. 1969. Simultaneous fluxes of liquid and charge in saturated kaolinite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 33, pp. 334–338.

- ONISHI, H., and E. B. SANDELL. 1955. Geochemistry Of arsenic. Geochim. Cosmochim. Acta, 7, pp. 1–33.
- OPPENHEIMER, C. H. 1963. Editor's Preface. Introduction to Geological Microbiology, by S. V. Kuznetsov, M. V. Ivanov, and N. N. Lyalikova. McGraw-Hill, New York, 251 pp.
- OREGON STATE UNIVERSITY. 1974. Disposal of environmentally hazardous wastes. Task Force Rept. Environ. Health Sci. Center Oregon State Univ.
- PACES, T. 1973. Steady-state kinetics and equilibrium between ground water and granitic rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, pp. 2641–2663.
- PACES, T. 1976. Kinetics of natural water systems. Proc. Symp. Interpretation of Environmental Isotopes and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology, Intern. Atomic Energy Agency Spec. Publ., Vienna.
- PALCIAUSKAS, V. V., and P. A. DOMENICO. 1976. Solution chemistry, mass transfer, and the approach to chemical equilibrium in porous carbonate rocks and sediments. Geol. Soc. Amer. Bull., 87, pp. 207–214.
- PAPADOPOULOS, I. S., J. D. BREDEHOEFT, and H. H. COOPER. 1973. On the analysis of slug test data. Water Resources Res., 9, pp. 1087–1089.
- PARIZEK, R. R. 1969. Glacial ice-contact rings and ridges. Geol. Soc. Amer. Spec. Paper 123, INQUA volume.
- PARIZEK, R. R., and L. J. DREW. 1966. Random drilling for water in carbonate rocks. Proc. Symp. Short Course Computers Operations Res. Mineral Ind. Exp. Sta., Vol. 3. Pennsylvania State University. University Park, Pa., pp. 1–22.
- PARK, C. F., Jr., and R. A. MacDIARMID. 1975. Ore Deposits, 3rd ed. W. H. Freeman, San Francisco, 529 pp.
- PARKER, G. G., and V. T. STRINGFIELD. 1950. Effects of earthquakes, trains, tides, winds, and atmospheric pressure changes on water in the geologic formations of southern Florida. Econ. Geol., 45, pp. 441–160.
- PARKS, G. A. 1967. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Equilibrium Concepts in Natural Water Systems. American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 121–160.
- PARSONS, M. L. 1970. Groundwater thermal regime in a glacial complex. Water Resources Res., 6, pp. 1701–1720.
- PATTEN, E. P. 1965. Design. construction and use of electric analog model. Analog Model Study of Groundwater in Houston District, by L. A. Wood and R. K. Gabrysch. Texas Water Comm. Bull. 6508.
- PATTEN, E. P., and G. D. BENNETT. 1963. Application of electrical and radioactive well logging to ground-water hydrology. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1544-D.
- PATTON, F. D., and D. U. DEERE. 1971. Geologic factors controlling slope stability in open pit mines. Stability in Open Pit Mining. ed. C. O. Brawner and V. Milligan. American Institute of Mining Engineers. New York. pp. 23–18.

- PATTON, F. D., and A. J. HENDRON, Jr. 1974. General report on mass movements. Proc. 2nd Intern. Congr., Intern. Assoc. Eng. Geol., Sao Paulo, Brazil, 2, pp. V-GR.1–V-GR.57.
- PAULING. L.. and P. PAULING. 1975. Chemistry. W. H. Freeman, San Francisco, 767 pp.
- PAYNE, B. R. 1972. Isotope hydrology. Adv. Hydrosci., 8, pp. 95–138.
- PEARSON. F. J. Jr., and I. FRIEDMAN. 1970. Sources of dissolved carbonate in an aquifer free of carbonate minerals. Water Resources Res., 6, pp. 1775–1781.
- PEARSON. F. J. Jr., and B. B. HANSHAW. 1970. Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon014 dating. Isotope Hydrology. International Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 271–286.
- PEARSON, F. J., Jr., and D. E. WHITE. 1967. Carbon-14 ages and flow rates of water in Carrizo sand, Atascosa County, Texas. Water Resources Res., 3, pp. 251–261.
- PECK, A. J. 1960. The water table as affected by atmospheric pressure. J. Geophys. Res., 65, pp. 2383–2388.
- PECKHAM, A. E., and W. G. BELTER. 1962. Considerations for selection and operation of radioactive burial sites. 2nd Ground Disposal Radioactive Wastes Conf., USAEC Rept. TED-7668, Book 2, Chalk River, Canada. pp. 428–436.
- PELTON, W. L., K. M. KING, and C. B. TANNER. 1960. An evaluation of the Thornthwaite and mean temperature methods for determining potential evapotranspiration. Agronomy J., 52, pp. 387–395.
- PENMAN. H. L. 1948. Natural evaporation from open water, bare soil and grass. Proc. Roy. Soc. Lond., A193. pp. 120–145.
- PERCIOUS. D. J. 1969. Aquifer dispersivity by recharge-discharge of a fluorescent dye tracer through a single well. Unpublished M.Sc. thesis, University of Arizona.
- PERKINS, T. K., and O. C. JOHNSTON. 1963. A review of diffusion and dispersion in porous media. J. Soc. Petrol. Eng., 3, pp. 70–83.
- PERLMUTTER, N. M., M. LIEBER, and H. L. FRAUENTHAL. 1964. Contamination of ground water by detergents in a suburban environment—south Farmingdale area, Long Island, New York. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 501-C, pp. 170–175.
- PETERSON, R. 1954. Studies of the Bearspaw Shale at a damsite. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs., Soil Mech. Found. Div., Vol. 80, No. 476.
- PETROVIC, R., R. A. BERNER, and M. B. GOLDHABER. 1976. Rate control in dissolution of alkali feldspars: 1. Study of residual feldspar grains by x-ray photoelectron microscopy. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, pp. 537–548.
- PFERD, J. W., R. H. FAKUNDINY, and J. F. DAVIS. 1977. Geology and integrity of low-level waste burial techniques at West Valley, New York. Symp. Management Low-Level Radioactive Waste, Atlanta, Ga.
- PHILIP, J. R. 1957a. The theory of infiltration: 1. The infiltration equation and its solution. Soil Sci., 83, pp. 345–357.
- PHILIP, J. R. 1957b. The theory of infiltration: 2. The profile at infinity. Soil Sci., 83, pp. 435448.

- PHILIP, J. R. 1957c. The theory of infiltration: 3. Moisture profiles and relation to experiment. Soil Sci., 84, pp. 163–178.
- PHILIP, J. R. 1957d. The theory of infiltration: 4. Sorptivity and algebraic infiltration equations. Soil Sci., 84, pp. 257–264.
- PHILIP, J. R. 1957e. The theory of infiltration: 5. The influence of the initial moisture content. Soil Sci., 84, pp. 329–339.
- PHILIP, J. R. 1957f. Evaporation, and moisture and heat fields in the soil. J. Meteor., 14, pp. 354–366.
- PHILIP, J. R. 1958a. The theory of infiltration: 6. Effect of water depth over soil. Soil Sci., 85, pp. 278–286.
- PHILIP, J. R. 1958b. The theory of infiltration: 7. Soil Sci., 85, pp. 333–337.
- PHILIP, J. R., and D. A. de VRIES. 1957. Moisture movement in porous materials under temperature gradients. Trans. Amer. Geophys. Union, 38, pp. 222–232.
- PICKENS, J. F., and W. C. LENNOX. 1976. Numerical simulation of waste movement in steady groundwater flow systems. Water Resources Res., 12, no. 2, pp. 171–180.
- PICKENS, J. F., J. A. CHERRY, G. E. GRISAK, W. F. MERRITT, and B. RISTO. In press. A multilevel device for water sampling and piezometric monitoring in cohesionless deposits. Ground Water.
- PIERSOL, R. J., L. E. WORKMAN, and M. C. WATSON. 1940. Porosity, total liquid saturation, and permeability of Illinois oil sands. Illinois Geol. Surv. Rept. Invest. 67.
- PINDER, G. F. 1973.Illinois Geol. Surv. Rept. Invest A Galerkin-finite element simulation of groundwater contamination on Long Island, N.Y. Water Resources Res., 9, no. 6, pp. 1657–1669.
- PINDER, G. F., and J. D. BREDEHOEFT. 1968. Application of the digital computer for aquifer evaluation. Water Resources Res., 4, pp. 1069–1093.
- PINDER, G. F., and H. H. COOPER, Jr. 1970. A numerical technique for calculating the transient position of the saltwater front. Water Resources Res., 6, pp. 875–882.
- PINDER, G. F., and E. O. FRIND. 1972. Application of Galerkins procedure to aquifer analysis. Water Resources Res., 8, pp. 108–120.
- PINDER, G. F., and W. G. GRAY. 1977. Finite Element Simulation in Surface and Subsurface Hydrology. Academic Press, New York, 295 pp.
- PINDER, G. F., and J. F. JONES. 1969. Determination of ground-water component of peak discharge from chemistry of total runoff. Water Resources Res., 5, pp. 438–445.
- PINDER, G. F., and S. P. SAUER. 1971. Numerical simulation of flood–wave modification clue to bank storage effects. Water Resources Res., 7, pp. 63–70.
- PIPER, A. M. 1960. Interpretation and current status of ground-water rights. U.S. Geol. Surv. Circ. 432.

- PIPER, A. M. 1970. Disposal of liquid wastes by injection underground—neither myth nor millennium. U.S. Geol. Surv. Circ. 631.
- PIPER, A. M. 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. Trans. Amer. Geophys. Union, 25, pp. 914–923.
- PIRSON, S. J. 1958. Oil Reservoir Engineering. McGraw-Hill, New York.
- PIRSON, S. J. 1963. Handbook of Well Log Analysis for Oil and Gas Formation Evaluation. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- PITEAU, D. R., and F. L. PECKOVER. In press. Rock slope engineering. Landslides: Analysis and Control, ed. R. Schuster and R. Krizek. Transportation Research Board, U.S. Department of Transportation.
- POLAND, J. F. 1972. Subsidence and its control. Underground Waste Management and Environmental Implications. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Mem. 18, pp. 50–71.
- POLAND, J. F., and G. H. DAVIS. 1969. Land subsidence due to withdrawal of fluids. Geol. Soc. Amer. Rev. Eng. Geol., 2, pp. 187–269.
- POLUBARINOVA-KOCHINA, P. Ya. 1962. Theory of Groundwater Movement. Princeton University Press, Princeton, N.J., 613 pp.
- POURBAIX, M. J. N., J. VAN MUYLDER, and N. DE ZHOUBOV. 1963. Atlas d'Equilibres Electrochémiques à 25°C. Gauthier-Villars, Paris. (J. A. Franklin, trans., Pergamon Press, London, 1966.)
- PRICKETT, T. A. 1965. Type curve solution to aquifer tests under water table conditions. Ground Water, 3, no. 3, pp. 5–14.
- PRICKETT, T. A. 1975. Modeling techniques for groundwater evaluation. Adv. Hydrosci., 10, pp. 1–143.
- PRICKETT, T. A., and C. G. LONNOQUIST. 1968. Comparison between analog and digital simulation techniques for aquifer evaluation. Proc. Symp. Use Analog Digital Computers Hydrol., Intern. Assoc. Sci. Hydrol., Publ. 81, pp. 625–634.
- PRICKETT, T. A. and C. G. LONNQUIST. 1971. Selected digital computer techniques for groundwater resource evaluation. Illinois State Water Surv. Bull. 55, 62 pp.
- RAGAN, R. M. 1968. An experimental investigation of partial-area contributions. Intern. Assoc. Sci. Hydrol. Gen. Assembly, Berne, Publ. 76, pp. 241–249.
- RAINWATER, F. H., and L. O. THATCHER. 1960. Methods for collection and analysis of water samples. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1454, 301 pp.
- RALEIGH, C. B., J. H. HEALY, and J. D. BREDEHOEFT. 1972. Faulting and crustal stress at Rangely Colorado. Flow and Fracture of Rocks Monogr. 16, American Geophysical Union, Washington, D.C. pp. 275–284.
- RASMUSSEN, W. C., and G. E. ANDREASEN. 1959. Hydrologic budget of the Beaverdam Creek basin, Maryland. U.S. Geol. Surv., Water-Supply Paper 1472.
- RAUCH, H. W., and W. B. WHITE. 1977. Dissolution kinetics of carbonate rocks: 1. Effects of lithology on dissolution rate. Water Resources Res., 13, no. 2, pp. 381–394.

- REARDON, E. J., and P. FRITZ. 1978. Computer modelling of groundwater 13C and 14C, isotope compositions. J. Hydrol., 36, pp. 201–224.
- REDDELL, D. L., and D. K. SUNADA. 1970. Numerical simulation of dispersion in groundwater aquifers. Hydrol. Paper No. 41. Colorado State University, Fort Collins, 79 pp.
- REEVE, R. C. 1965. Hydraulic head. Methods in Soil Analysis, Part 1, ed. C. A. Black. American Society of Agronomy, Madison, Wis., pp. 180–196.
- REISENAUER, A. E. 1963. Methods for solving problems of multidimensional, partially-saturated steady flow in soils. J. Geophys. Res., 68, pp. 5725–5733.
- REMSON, I., C. A. APPEL, and R. A. WEBSTER. 1965. Ground-water models solved by digital computer. J. Hydraul. Div., Proc. Amer. Soc. Civil Engrs., 91 (HY3), pp. 133–147.
- REMSON, I., G. M. HORNBERGER, and F. J. MOLZ. 1971. Numerical Methods in Subsurface Hydrology. Wiley-Interscience, New York.
- RENDER, F. W. 1970. Geohydrology of the metropolitan Winnipeg area as related to groundwater supply and construction. Canadian Geotech. J., 7, pp. 243–274.
- RENDER, F. W. 1971. Electric analog and digital modeling of the upper carbonate aquifer in the metropolitan Winnipeg area. Geol. Assoc. Can. Spec. Paper 9, pp. 311–320.
- RENDER, F. W. 1972. Estimating the yield of the upper carbonate aquifer in the metropolitan Winnipeg area by means of a digital model. Proc. 24th Intern. Geol. Congr., Sec. 11, pp. 36–45.
- RETTIE, J. R., and F. W. PATTERSON. 1963. Some foundation considerations at the Grand Rapids Hydroelectric Project. Eng. J. Eng. Inst. Can., 46, no. 12, pp. 32–38.
- RICH, J. L. 1921. Moving underground water as a primary cause of the migration and accumulation of oil and gas. Econ. Geol., 16, pp. 347–371.
- RICHARDS, L. A. 1931. Capillary conduction of liquids through porous mediums. Physics, 1, pp. 318–333.
- RICHARDS, L. A. 1965. Physical condition of water in soil. Methods of Soil Analysis, Part 1, ed. C. A. Black. American Society of Agronomy, Madison, Wis., pp. 128–152.
- RICHARDS, S. J. 1965. Soil suction measurements with tensiometers. Methods in Soil Analysis, Part 1, ed. C. A. Black, American Society of Agronomy, Madison, Wis., pp. 153–163.
- RICHARDSON, R. M. 1962a. Northeastern burial ground studies. 2nd Ground Disposal Radioactive Waste Conf. USAEC Rept. TID-7628 Book 2, Chalk River, Can., pp. 460–461.
- RICHARDSON, R. M. 1962b. Significance of climate in relation to the disposal of radioactive waste at shallow depth below ground. Proc. on Retention and Migration of Radioactive Ions Through the Soil. Commissariat à l'Energie Atomique, Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, Saclay, France, pp. 207–211.
- RICHTMYER, R. D. 1957. Difference Methods Initial Value Problems. Wiley-Interscience, New York.

- RIFAI, M. N. E., W. J. KAUFMAN, and D. K. TODD. 1956. Dispersion phenomena in laminar flow through porous media. Report No. 3. I.E.R. Series 90, Sanitary Eng. Res. Lab., Univ. Calif, Berkeley.
- RILEY, F. S. 1969. Analysis of borehole extensometer data from central California. Proc. Tokyo Symp. Land Subsidence, Intern. Assoc. Sci. Hydrol., 2, pp. 423–431.
- ROBECK, G. G. 1969. Microbial problems in groundwater. Ground Water, 7, pp. 33–35.
- ROBERTSON, J. B. 1974. Digital modeling of radioactive and chemical waste transport in the Snake River Plain aquifer at the National Reactor Testing Station, Idaho. U.S. Geol. Surv., Water Resources Div., IDO-22054, Idaho Falls, Idaho.
- ROBERTSON, J. M., C. R. TOUSSAINT, and M. A. JORQUE. 1974. Organic compounds entering ground water from a landfill. Environ. Protect. Technol. Ser. EPA 660/2-74-077.
- ROBINSON, R. A., and R. H. STOKES. 1965. Electrolyte Solutions, 2nd ed. Butterworth, London.
- ROBINSON, T. W. 1958. Phreatophytes. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1423, 84 pp.
- ROBINSON, T. W. 1964. Phreatophyte research in the western States, March 1959 to July 1964. U.S. Geol. Surv. Circ. 495.
- ROSE, H. E. 1945. An investigation into the laws of flow of fluids through beds of granular material. Proc. Inst. Mech. Engrs., 153, pp. 141–148.
- ROSSINI, F. D., D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, S. LEVINE, and I. JAFFE. 1952. Selected values of chemical thermodynamics properties. U.S. Nat. Bur. Standards Circ. 500, 1268 pp.
- ROUTSON, R. C., and R. J. SERNE. 1972. Experimental Support studies for the percol and transport models. Battelle, Pacific Northwest Laboratories BNWL–1719, Richland, Wash.
- ROVERS, F. A., and G. T. FARQUHAR. 1974. Evaluating contaminant attenuation in the soil to improve landfill selection and design. Proc. Intern. Conf. Land for Waste Management, Ottawa, Can.
- ROWE, P. W. 1972. The relevance of soil fabric to site investigation practice. Géotechnique, 22, pp. 195–300.
- RUBIN, J. 1968. Theoretical analysis of two-dimensional transient flow of water in unsaturated and partly unsaturated soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 32, pp. 607–615.
- RUBIN, J., and R. STEINHARDT. 1963. Soil water relations during rain infiltration: 1. Theory. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 27, pp. 246–251.
- RUBIN, J., R. STEINHARDT, and P. REINIGER. 1964. Soil water relations during rain infiltration: II. Moisture content profiles during rains of low intensities. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 28, pp. 1–5.
- RUNNELS, D. D. 1969. Diagenesis, chemical sediments and the mixing of waters. J. Sedimentary Petrol., 39, pp. 1188–1201.
- SAGAR, B., S. YAKOWITZ, and L. DUCKSTEIN. 1975. A direct method for the identification of the parameters of dynamic nonhomogeneous aquifers. Water Resources Res., 11, pp. 563–570.

- SALITERNIK, C. 1972. Groundwater pollution by nitrogen compounds. 6th Intern. Conf. Water Pollution Res., Jerusalem.
- SCALF, M. R. 1977. Groundwater pollution problems in the southwestern United States. U.S. Environ. Protect. Agency, Rept. 600/3-77-012.
- SCALE, M. R., J. W. KEELEY, and C. J. LAFEVERS. 1973. Groundwater pollution in the south central States. U.S. Environ. Protect. Agency Rept. EPA-122–73-268, June.
- SCHEIDEGGER, A. 1960. Physics of Flow Through Porous Media. University of Toronto Press, Toronto, Canada.
- SCHICHT, R. J., and W. C. WALTON. 1961. Hydrologic budgets for three small watersheds in Illinois. Illinois State Water Surv. Rept. Invest. 40.
- SCHIFFMAN, R. L., A. T. F. CHEN, and J. C. JORDAN. 1969. An analysis of consolidation theories. J. Soil Mech. Found. Div., Amer. Soc. Civil Engrs., 95 (SM1), pp. 285–312.
- SCHNEIDER, R. 1962. An application of thermometry to the study of groundwater. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1544-B, 16 pp.
- SCHOELLER, H. 1955. Géochimie des eaux souterraines. Rev. Inst. Franc. Pétrole, Paris, 10, no. 3, pp. 181–213, and 10, no. 4, pp. 219–246.

SCHOELLER, H. 1959. Arid zone hydrology recent developments. UNESCO Rev., Reicardi, 12.

- SCHOELLER, H. 1962. Les Eaux souterraines. Mason et Cie, Paris.
- SCHOLZ, C. H., L. R. SYKES, and Y. P. AGGARWAL. 1973. Earthquake prediction: a physical basis. Science, 181, pp. 803–810.
- SCHUSTER, R., and R. KRIZEK, eds. In press. Landslides: Analysis and Control. Transportation Research Board, U.S. Department of Transportation.
- SCHWARTZ, F. W. 1974. The origin of chemical variations in groundwaters from a small watershed in southwestern Ontario. Can. J. Earth Sci., 11, no. 7, pp. 893–904.
- SCHWARTZ, F. W. 1975. On radioactive waste management: an analysis of the parameters controlling subsurface contaminant transfer. J. Hydrol., 27, pp. 51–71.
- SCHWILLE, F. 1967. Petroleum contamination of the subsoil—a hydrological problem. The Joint Problems of the Oil and Water Industries. ed. Peter Hepple. Elsevier, Amsterdam, pp. 23–53.
- SCOTT, J. S., and F. W. RENDER. 1964. Effect of an Alaskan earthquake on water levels in wells at Winnipeg and Ottawa, Canada. J. Hydrol., 2, pp. 262–268.
- SCOTT, R. F. 1963. Principles of Soil Mechanics. Addison-Wesley, Reading, Mass.
- SEABER, P. R. 1962. Cation hydrochemical facies of groundwater in the Englishtown Formation, New Jersey. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 450-B, pp. B124-B126.
- SEABURN, G. E. 1970. Preliminary results of hydrologic studies at two recharge basins on Long Island, New York. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 627-C, 17 pp.
- SEIDELL, A. 1958. Solubilities, 1, 4th ed. American Chemical Society, D. van Nostrand Co., Princeton, NJ.

- SEGOL, G., and G. F. PINDER. 1976. Transient simulation of saltwater intrusion in southeastern Florida. Water Resources Res., 12, pp. 65–70.
- SHACKELFORD, W. M., and L. H. KEITH. 1976. Frequency of organic compounds identified in water. Analytical Chemistry Branch, Environmental Research Laboratory, Athens, Ga.
- SHARP, J. C. In press. Groundwater. Pit Slope Design Manual. Canada Department of Energy Mines and Resources.
- SHARP, J. C., and Y. N. T. MAINI. 1972. Fundamental considerations on the hydraulic characteristics of joints in rock. Percolation Through Fissured Rock. edited by W. Wittke. International Society of Rock Mechanics, Stuttgart.
- SHARP, J. C., Y. N.T. MAINI, and T. R. HARPER. 1972. Influence of groundwater on the stability of rock masses: 1. Hydraulics within rock masses. Trans. Inst. Min. and Met. Lond., 81, pp. A13–A20.
- SHAW, F.S., and R. V. SOUTHWELL. 1941. Relaxation methods applied to engineering problems: VII. Problems relating to the percolation of fluids through porous materials. Proc. Roy. Soc. Lond., A178, pp. 1–17.
- SHERARD, J. L., R. J. WOODWARD, S. F. GIZIENSKI, and W. A. CLEVENGER. 1963. Earth and Earth-Rock Dams. John Wiley & Sons, New York.
- SHTERNINA, E. B. 1960. Solubility of gypsum in aqueous solutions of salts. Intern. Geol. Rev., 1, pp. 605–616.
- SHTERNINA, E. B., and E. V. FROLOVA. 1945. Solubility of the system CaCO3–CaSO4–NaCl–CO2–H2O at 25°C. Compt. Rend. (Doklady) Acad. Sci. URSS, 47, no. 1, pp. 33–35.
- SILLEN, L. G., and A. E. MARTELL. 1964. Stability Constants of Metal Ion Complexes. Chem. Soc. Lond. Spec. Publ. 17.
- SILLEN, L. G. and A. E. MARTELL. 1971. Stability constants of metal ion complexes (Supplement). Chem. Soc. Lond. Spec. Publ. 25.
- SIMPSON, F. 1976. Deep well injection of fluid industrial wastes in Canada. Proc. 15th Ann. Conf, Ontario Petrol. Inst.
- SINGH, K. P. 1969. Theoretical baseflow curves J. Hydraul. Div., Proc. Amer. Soc. Civil Engrs., 95 (HY6), pp. 2029–2048.
- SKEMPTON, A. W. 1961. Effective stress in soils, concrete and rocks. Conference on Pore Pressures and Suction in Soils. Butterworth, London, pp. 4–16.
- SKIBITZKE, H. E., and G. M. ROBERTSON. 1963. Dispersion in groundwater flowing through heterogeneous materials. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 386-B.
- SKINNER, B. J., and P. B. BARTON, Jr. 1973. Genesis of mineral deposits. Ann. Rev. Earth Planetary Sci., 1, pp. 183–211.
- SKLASH, M. G. 1978. Isotope studies of runoff from small headwater basins. Ph.D. thesis, University of Waterloo, Ontario.

- SKLASH, M. G., R. N. FARVOLDEN, and P. FRITZ. 1976. A conceptual model of watershed response to rainfall developed through the use of oxygen-18 as a natural tracer. Can. J. Earth Sci., 13, pp. 271–283.
- SMITH, R. E., and D. A. WOOLHISER. 1971. Overland flow on an infiltrating surface. Water Resources Res., 7, pp. 899–913.
- SNOW, D. T. 1968. Rock fracture spacings, openings, and porosities. J. Soil Mech. Found. Div., Proc. Amer. Soc. Civil Engrs., 94, pp. 73–91.
- SNOW, D.T. 1969. Anisotropic permeability of fractured media. Water Resources Res., 5, pp. 1273–1289.
- SPALDING, R. F., J. R. GORMLY, B. H. CURTIS, and M. E. EXNER. 1978. Nonpoint nitrate contamination of groundwater in Merrick County, Nebraska. Ground Water, 16, pp. 86–95.
- SPIEKER, A. M. 1968. Effect of increased pumping of groundwater in the Fairfield-New Baltimore area, Ohio—a prediction by analog-model study. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 605-C.
- STALLMAN, R. W. 1956. Use of numerical methods for analyzing data on groundwater levels. Intern. Assoc. Sci. Hydrol. Publ. 41, pp. 227–231.
- STALLMAN, R. W. 1963. Computation of groundwater velocity from temperature data. Methods of Collecting and Interpreting Groundwater Data, ed. R. Bentall, U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1544-H, pp. H36–H46.
- STALLMAN, R. W. 1964. Multiphase fluids in porous media—a review of theories pertinent to hydrologic studies. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 411E.
- STALLMAN, R. W. 1971. Aquifer-test design, observation and data analysis. Techniques of Water Resources Investigations of the U.S. Geological Survey. Chap. Bl. Government Printing Office, Washington, D.C.
- STEPHENSON, D. A. 1971. Groundwater flow system analysis in lake environments, with management and planning implications. Water Resources Bull., 7, pp. 1038–1047.
- STEPHENSON, G. R., and R. A. FREEZE. 1974. Mathematical simulation of subsurface flow contributions to snowmelt runoff, Reynolds Creek Watershed, Idaho. Water Resources Res., 10, pp. 284–294.
- STREETER, V. L. 1962. Fluid Mechanics, 3rd ed. McGraw-Hill, New York.
- STRELTSOVA, T. D. 1972. Unsteady radial flow in an unconfined aquifer. Water Resources Res., 8, pp. 1059–1066.
- STUART, W. T., E. A. BROWN, and E. C. RHODEHAMEL. 1954. Groundwater investigations of the Marquette iron-mining district. Michigan. Geol. Surv. Div. Tech. Rept. 3.
- STUMM, W., and J. J. MORGAN. 1970. Aquatic Chemistry. John Wiley & Sons, New York, 583 pp.
- SUAREZ, D. L. 1974. Heavy metals in waters and Soil associated with several Pennsylvania landfills. Unpublished Ph.D. thesis. The Pennsylvania State University, 222 pp.
- SUGISAKI, R. 1959. Measurement of effective flow velocity of groundwater by means of dissolved gases. Amer. J. Sci, 259, pp. 144–153.

- SUGISAKI, R. 1961. Geochemical study of ground water. Nagoya Univ. J. Earth Sci., 10, no. 1, pp. 1–33.
- SUMMERS, W. K. 1972. Specific capacities of wells in crystalline rocks. Ground Water, 10, no. 6, pp. 37–47.
- SUMMERS, W. K., and Z. SPIEGAL. 1974. Groundwater Pollution: A Bibliography. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich.
- SUTCLIFFE, R. C. 1970. World water balance: a geophysical problem. Proc. Symp. World Water Balance, Intern. Assoc. Sci. Hydrol., 1, pp. 19–24.
- SWARTZENDRUBER, D. 1962. Non-Darcy flow behaviour in liquid-saturated porous media. J. Geophys. Res., 67, pp. 5205–5213.
- SWEET, B. H., and R. D. ELLENDER. 1972. Electroosmosis: a new technique for concentrating viruses from water. Water Res., 6, pp. 775–779.
- TARDY, Y. 1971. Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs. Chem. Geol., 7, pp. 253–271.
- TAYLOR, G. S., and J. N. LUTHIN. 1969. Computer methods for transient analysis of water table aquifers. Water Resources Res., 5, pp. 144–152.
- TAYLOR, S. A., and J. W. CARY. 1964. Linear equations for the simultaneous flow of matter and energy in a continuous Soil system. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 28, pp. 167–172.
- TERZAGHI, K. 1925. Erdbaumechanic auf Bodenphysikalischer Grundlage. Franz Deuticke, Vienna.
- TERZAGHI, K. 1950. Mechanism of landslides. Berkey Volume: Application of Geology to Engineering Practice. Geological Society of America, New York, pp. 83–123.
- TERZAGHI, K., and R. B. PECK. 1967. Soil Mechanics in Engineering Practice, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York.
- THEIS, C. V. 1935. The relation between the lowering of the piezometric surface and the rate and duration of discharge of a well using groundwater storage. Trans. Amer. Geophys. Union, 2, pp. 519–524.
- THOMAS, H. E. 1951. The Conservation of Groundwater. McGraw-Hill, New York.
- THOMAS, H. E. 1958. Hydrology vs. water allocation in the eastern United States. The Law of Water Allocation in the Eastern United States. Ronald Press, New York.
- THOMPSON, G. M., J. M. HAYES, and S. N. DAVIS. 1974. Fluorocarbon tracers in hydrology. Geophys. Res. Letters, 1, pp. 377–380.
- THOMPSON, T. F. 1966. San Jacinto Tunnel. Engineering Geology in Southern California, Assoc. Eng. Geol. Spec. Publ., pp. 104–107.
- THORNTHWAITE, C. W. 1948. An approach toward a rational classification of climate. Geog. Rev., 38, pp. 55–94.
- THRAIKILL, J . 1968. Chemical and hydrologic factors in the excavation of limestone caves. Geol. Soc. Amer. Bull., 79, pp. 19–46.

- TODD, D. K. 1955. Ground-water in relation to a flooding stream. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs., 81, pp. 1–20, separate 628.
- TODD, D. K. 1959. Ground Water Hydrology. John Wiley & Sons, New York.
- TODD, D. K., and D. E. O. MCNULTY. 1976. Polluted Groundwater. Water Information Center, Port Washington, NY.
- TOLMAN, C. F. 1937. Groundwater. McGraw-Hill, New York.
- TÓTH, J . 1962. A theory of groundwater motion in small drainage basins in central Alberta. J. Geophys. Res., 67, pp. 4375–4387.
- TÓTH, J. 1963. A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. J. Geophys. Res., 68, pp. 4795–4812.
- TÓTH, J. 1966. Mapping and interpretation of field phenomena for groundwater reconnaissance in a prairie environment, Alberta Canada. Bull. Intern. Assoc. Sci. Hydrol., 11, no. 2, pp. 1–49.
- TÓTH, J. 1968. A hydrogeological study of the Three Hills area, Alberta. Research Council of Alberta, Geol. Div., Bull. 24.
- TÓTH, J . 1970. Relation between electric analogue patterns of groundwater flow and accumulation Of hydrocarbons. Can. J. Earth Sci., 7, pp. 988–1007.
- TRAINER, F. W., and R. C. HEATH. 1976. Bicarbonate content of groundwater in carbonate rock in eastern North America. J. Hydrol., 31, pp. 37–55.
- TREFZGER, R. E. 1966. Tecolote tunnel. Engineering Geology in Southern California. Assoc. Eng. Geol. Spec. Publ., pp. 108–113.
- TRESCOTT, P. C., G. F. PINDER, and S. P. LARSON. 1976. Finite-difference model for aquifer simulation in two-dimensions with results of numerical experiments. Techniques of Water Resources Investigations of the U.S. Geol. Surv., Book 7, Chap. Cl, 116 pp.
- TRUESDELL, A. H., and B. F. JONES. 1974. WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. U.S. Geol. Surv. J. Res., 2, pp. 233–248.
- TURK, L. J. 1975. Diurnal fluctuations of water tables induced by atmospheric pressure changes. J. Hydrol., 26, pp. 1–16.
- S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1973a. Manual of Individual Water Supply Systems. Report EPA-430/9-74-007, 155 pp.
- S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1973b. Water Quality Criteria 1972, EPA R3 73033. Government Printing Office, Washington, D.C.
- S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1974a. Land Application of Sewage Effluents and Sludges: Selected Abstracts. Government Printing Office, Washington, D.C.
- S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1974b. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Office of Technology Transfer, Washington, D.C., pp. 105–106.
- S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1975. Water programs: national interim primary drinking water regulations. Federal Register, 40, no. 248.

- S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1976. Manual of Water Well Construction Practices. Report EPA-570/9-75-001, 156 pp.
- S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1977. The report to Congress: waste disposal practices and their effects on ground water. USEPA Office of Water Supply, Office of Solid Waste Management Programs.
- VAN BAVEL, C. H. M. 1966. Potential evapotranspiration: the combination concept and its experimental verification. Water Resources Res., 2, pp. 455–467.
- VAN DAM, J. 1967. The migration of hydrocarbons in a water bearing stratum. The Joint Problems of the Oil and Water Industries, ed. Peter Hepple. Institute of Petroleum, London.
- VAN EVERDINGEN, R. O. 1968a. The influence of the South Saskatchewan Reservoir on the local groundwater regime—a prognosis. Geol. Surv. Can. Paper 65-39.
- VAN EVERDINGEN, R. O. 1968b. Studies of formation waters in Western Canada: geochemistry and hydrodynamics. Can. J. Earth Sci., 5, pp. 523–543.
- VAN EVERDINGEN, R. O. 1968c. Mobility of main ion species in reverse osmosis and the modification of subsurface brines. Canadian J. Earth Sci., 5, pp. 1253–1260.
- VAN EVERDINGEN, R. O. 1976. Geocryological terminology. Can. J. Earth Sci., 13, no. 6, pp. 862–867.
- VAN EVERDINGEN, R. O., and R. A. FREEZE. 1971. Subsurface disposal of waste in Canada. Inland Waters Branch Tech. Rept. Department of Environment, Canada.
- VAN GROSSE, A. V., W. M. JOHNSTON, R. L. WOLFGANG, and W. F. LIBBY. 1951. Tritium in nature. Science, 113, pp. 1–2.
- VAN OLPHEN, H. 1963. An Introduction to Colloid Chemistry. Wiley-Interscience, New York. 301 pp.
- VANSELOW, A. P. 1932. Equilibria Of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil-colloids and zeolites. Soil Sci., 33, pp. 95–113.
- VAN VOAST, W. A., and R. B. HEDGES. 1975. Hydrogeologic aspects of existing and proposed strip coal mines near Decker, Southeastern Montana. Montana Bur. Mines Geol. Bull., 97.
- VAUX, W. G. 1968. Intragravel flow and interchange of water in a streambed. Fishery Bull., 66, pp. 479–489.
- VENNARD, J. K. 1961. Elementary Fluid Mechanics, 4th ed. John Wiley & Sons, New York.
- VERMA, R. D., and W. BRUTSAERT. 1970. Unconfined aquifer seepage by capillary flow theory. J. Hydraul. Div., Proc. Amer. Soc. Civil Engrs., 96 (HY6), pp. 1331–1344.
- VERMA, R. D., and W. BRUTSAERT. 1971. Unsteady free-surface groundwater seepage. J. Hydraul. Div., Proc. Amer. Soc. Civil Engrs., 97 (HY8), pp. 1213–1229.
- VERMEULEN, T., and N. K. HIESTER. 1952. Ion exchange chromatography of trace elements. Ind. Eng. Chem., 44, pp. 636–651.
- VERRUIJT, A. 1969. Elastic storage of aquifers. Flow Through Porous Media, ed. R. J. M. DeWiest. Academic Press, New York, pp. 331–376.

- VOGWILL, R. I. J. 1976. Some practical aspects of open-pit dewatering at Pine Point. Bull. Can. Inst. Min. Met., 69, 768, pp. 76–88.
- VOMOCIL, J. A. 1965. Porosity. Methods of Soil Analysis, Part 1, ed. C. A. Black. American Society of Agronomy, Madison. Wis., pp. 299–314.
- WAHLSTROM, E. E. 1973. Tunneling in Rock. American Elsevier, New York.
- WAHLSTROM, E. E. 1974. Dams, Dam Foundations and Reservoir Sites. American Elsevier, New York.
- WALKER, E. H. 1956. Ground-water resources of the Hopkinsville Quadrangle, Kentucky. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1328.
- WALLIS, C., A. HOMMA, and J. L. MELNICK. 1972. A portable virus concentrator for testing water in the field. Water Res, 6, pp. 1249–1256.
- WALTON, W. C. 1960. Leaky artesian aquifer conditions in Illinois. Illinois State Water Surv. Rept. Invest. 39, 27 pp.
- WALTON, W. C. 1962. Selected analytical methods for well and aquifer evaluation. Illinois State Water Surv. Bull. 49, 81 pp.
- WALTON, W. C. 1970. Groundwater Resource Evaluation. McGraw-Hill, New York, 664 pp.
- WARNER, D. L. 1965. Deep well injection of liquid waste. Environmental Health Series, Water Supply and Pollution Control, No. 999-WP-21. U.S. Department of Health, Education and Welfare, Cincinnati, Ohio.
- WARNER, D. L., and D. H. ORCUTT. 1973. Industrial wastewater injection wells in United States—status of use and regulation. Underground Waste Management and Artificial Recharge, ed. J. Braunstein. Amer. Assoc. Petrol. Geol., U.S. Geol. Surv., Intern. Assoc. Hydrol. Sci., 2.
- WARREN, J. E., and H. S. PRICE. 1961. Flow in heterogeneous porous media. Soc. Petrol. Eng. J., 1, pp. 153–169.
- WAY, D. S. 1973. Terrain Analysis: A Guide to Site Selection Using Aerial Photographic Interpretation. Dowden, Hutchison & Ross, Stroudsburg, Pa., 392 pp.
- WAYMAN, C. H. 1967. Adsorption on clay mineral surfaces. Principles and Applications of Water Chemistry, ed. S. D. Faust and J. V. Hunter. John Wiley & Sons, New York, pp. 127–167.
- WEAST, R. C., ed. 1972. Handbook of Chemistry and Physics, 53rd ed. CRC Press, Cleveland, Ohio.
- WEEKS, L. G. 1961. Origin, migration and occurrence of petroleum. Petroleum Exploration Handbook, ed. G. B. Moody. McGraw-Hill, New York, pp. 5-1–5-50.
- WEERTMAN, J . 1972. General theory of water flow at the base of a glacier or ice sheet. Rev. Geophys. Space Phys., 10, pp. 287–333.
- WENZEL, L. K. 1942. Methods of determining permeability of water-bearing materials. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 887, 192 pp.
- WESNER, G. M., and D. C. BAIER. 1970. Injection of reclaimed wastewater into confined aquifers. J. Amer. Water Works Assoc., 62, pp. 203–210.

- WHIPKEY, R. Z. 1965. Subsurface stormflow from forested slopes. Bull Intern. Assoc. Sci. Hydrol., 10, no. 2, pp. 74–85.
- WHITE, D. E. 1957. Magmatic, connate, and metamorphic waters. Geol. Soc. Amer. Bull., 68, pp. 1659–1682.
- WHITE, D. E. 1968. Environments of generation of some base–metal ore deposits. Econ. Geol., 63, pp. 301–335.
- WHITE, D. E. 1973. Characteristics of geothermal resources. Geothermal Energy, ed. P. Kruger and C. Otte. Stanford University Press, Stanford, Calif., pp. 69–94.
- WHITE, N. F., H. R. DUKE, and D. K. SUNADA. 1970. Physics of desaturation in porous materials. J. Irr. Drain. Div., Amer. Soc. Civil Engrs., 96, pp. 165–191.
- WHITE, W. N. 1932. A method of estimating groundwater supplies based on discharge by plants and evaporation from soil. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 659-A.
- WHITEHEAD, H. C., and J. H. FETH. 1964. Chemical composition of rain, dry fallout, and bulk precipitation at Menlo Park, California. J. Geophys. Res., 69, no. 16, pp. 1957–1959.
- WHITFEILD, M. 1974. Thermodynamic limitations of the use of the platinum electrode in Eh measurements. Limnol. Oceanogr., 19, pp. 857–865.
- WIGLEY, T. M. L. 1975. Carbon 14 dating of groundwater from closed and open systems. Water Resources Res., 11, pp. 324–328.
- WIGLEY, T. M. L., and L. N. PLUMMER. 1976. Mixing of carbonate waters. Geochim. Cosmachim. Acta, 40, pp. 989–995.
- WIKLANDER, L. 1964. Cation and anion exchange phenomena. Chemistry of the Soil, 2nd ed., ed, F. E. Bear. American Chemical Society; Reinhold, New York.
- WILLARDSON, L. S., and R. L. HURST. 1965. Sample size estimates in permeability studies. J. Irr. Drain. Div., Amer. Soc. Civil Engrs., 91, pp. 1–9.
- WILLIAMS, J. R. 1970. Ground water in the permafrost regions of Alaska. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 696.
- WILLIAMS, R.E. 1970. Applicability of mathematical models of groundwater flow systems to hydrogeochemical exploration. Idaho Bur. Mines Geol. Pamphlet 144, 13 pp.
- WILLIAMS, R. E., and R. N. FARVOLDEN. 1969. The influence of joints on the movement of groundwater through glacial till. J. Hydrol., 5, pp. 163–170.
- WILLS, A. P. 1958. Vector Analysis with an Introduction to Tensor Analysis. Dover, New York.
- WILSON, J. L., R. L. LENTON, and J. PORTER, eds. 1976. Ground-water pollution: technology economics and management. Dept. Civil Eng., M.I.T., Rept. TR208.
- WILSON, L. G., and J. N. LUTHIN. 1963. Effect of air flow ahead of the wetting front on infiltration. Soil Sci., 96, pp. 136–143.
- WINOGRAD, I. J. 1974. Radioactive waste storage in the arid zone. EOS, Trans. Amer. Geophys. Union, 55, no. 10, pp. 884–894.

- WINOGRAD, I. J., and G. M. FARLEKAS. 1974. Problems in 14C dating of water from aquifers of deltaic origin. Isotope Hydrology, International Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 69–93.
- WINTER, T. C. 1976. Numerical simulation analysis of the interaction of lakes and groundwater. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 1001, 45 pp.
- WISLER, C. O., and E. F. BRATER. 1959. Hydrology, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 408 pp.
- WITHERSPOON, P. A., S. P. NEUMAN, M. L. SOREY, and M. J. LIPPMAN. 1975. Modeling geothermal systems. Lawrence Berkeley Lab. Rep. LBL-3263, 68 pp.
- WITTKE, W. 1973. General report on the symposium "Percolation Through Fissured Rock." Bull. Intern. Assoc. Eng. Geol., pp. 3–28.
- WITTKE, W., P. RISSLER, and S. SEMPRICH. 1972. Three-dimensional laminar and turbulent flow through fissured rock according to discontinuous and continuous models (German). Proc. Symp. Percolation Through Fissured Rock, Intern. Soc. Rock Mech., Stuttgart.
- WOLFF, R. G. 1970. Field and laboratory determination of the hydraulic diffusivity of a confining bed. Water Resources Res., 6. pp. 194–203.
- WOLLAST, R. 1967. Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. Geochim. Cosmochim. Acta, 31, pp. 635–648.
- WOOD, W. W. 1976. A hypothesis of ion filtration in a potable water aquifer system. Ground Water, 14, pp. 233–244.
- WYLLIE, M. R. J. 1963. The Fundamentals of Well Log Interpretation. Academic Press, New York, 238 pp.
- YEH, W. W. 1975. Aquifer parameter identification. J. Hydraul. Div., Proc. Amer. Soc. Civ. Engrs., 101 (HY9), pp. 1197–1209.
- YEN, B. C., and B. SCANLON. 1975. Sanitary landfill settlement rates. J. Geotech. Div., Proc. Amer. Soc. Civ. Engrs. 101 (GT5), pp. 475–487.
- YOUNG, A., P. F. LAU, and A. S. MCLATCHIE. 1964. Permeability studies of argillaceous rocks. J. Geophys. Res., 69, pp. 4237–4245.
- YOUNG, C. P., D. B. OAKES, and W. B. WILKINSON. 1977. Prediction of future nitrate concentrations in groundwater. Proc. Third Nat. Groundwater Quality Symp., U.S. Environ. Protect. Agency and Nat. Water Well Assoc., Las Vegas, Nev., U.S. Env. Protect. Agency Rept. 600/9-77-014.
- YOUNG, R. A., and J. D. BREDEHOEFT. 1972. Digital computer simulation for solving management problems of conjunctive groundwater and surface water systems. Water Resources Res., 8, pp. 533–556.
- YOUNGS, E. G., and A. J. Pack. 1964. Moisture profile development and air compression during water uptake by bounded porous bodies: 1. Theoretical introduction. Soil Sci., 98, pp. 280–294.
- YU, W., and Y. Y. HAIMES. 1974. Multilevel optimization for conjunctive use of groundwater and surface water. Water Resources Res., 10, pp. 625–636.

- ZAPOROZEC, A. 1972. Graphical interpretation of water quality data.Ground Water, 10, pp. 32–43.
- ZARUBA, Q., and V. MENCL. 1969. Landslides and Their Control. American Elsevier, New York.
- ZIENKIEWICZ, O. C. 1967. The Finite-Element Method in Structural and Continuum Mechanics. McGraw-Hill, New York.
- ZUBER, A. 1974. Theoretical possibilities of the two-well pulse method. Intern. Atomic Energy Agency, Rept. SM-182/45.