MÁRIA SZIKSZAY

HIDROGEOQUÍMICA DAS FONTES DE ÁGUAS DA PRATA,
ESTADO DE SÃO PAULO

Origem, Classificação e Caracterização

VOLUME I

Tese apresentada ao Concurso para obtenção
do Título de Livre-Docente, junto ao
Instituto de Geociências da Universidade de
São Paulo, nas disciplinas Geoquímica I;
Geoquímica das Águas; Geoquímica
Fundamental; Geoquímica da Superfície e
Hidroggeoquímica.

SÃO PAULO

1981

TESE DE LIVRE-DOCÊNCIA

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS-UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

HIDROGEOQUÍMICA DAS FONTES DE ÁGUAS DA PRATA, ESTADO DE SÃO
PAULO

Origem, Classificação e Caracterização

MÁRIA SZIKSZAY

Defendida no dia _ _ _ _ _ diante da Comissão de Julgamento:

VOLUME I

HIDROGEOQUÍMICA DAS FONTES DE ÁGUAS DA PRATA, ESTADO DE SÃO
PAULO

Origem, Classificação e Caracterização

MÁRIA SZIKSZAY

In Memoriam aos
Meus Pais

L'eau reste la grande dnonciatrice
des secrets de la terre et la plus
belle source n'est qu'une trahison
de ses entrailles.

Jean Giraudoux
(La folle de Chaillot)

A gua a grande denunciadora dos
segredos da terra e a mais bela fon
te no nada mais que uma traio
de suas entranhas.

A G R A D E C I M E N T O S

=====

Meus agradecimentos aos Senhores:

- Egberto JUNQUEIRA FERREIRA, Gerente da Empresa Águas da Prata S/A, Celso Augusto LEONARDI DE ANDRADE, Gerente e Administrador da Fonte Platina, Divino FERRETI SCALFO, Chefe da Estação Ferroviária (FEPASA) e José FORTES RAMOS, Funcionário da Empresa Águas da Prata S/A;

- a química Maria Helena OLIVEIRA SAMPA (IEA) pelas determinações de radioatividade e contagem de trítio;

- a química Liliana PANE (IEA) e ao Doutor Nerilso BOSCHI da Universidade Federal de Rio Claro pelas determinações (concentração e contagem) de trítio;

- aos Doutores Eneas SALATI e Eiichi MATSUI (CENA) Piracicaba, pelas determinações isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e D/H e ainda de Ca, Mg, Na e K;

- ao Doutor Juan GONÍ, Chargé de la Mission Coopér^{at}ion Scientifique e Vice Président du Conseil Scientifique du B.R.G.M., Orléans, França, pela possibilidade do estágio no B.R.G.M.;

- aos Doutores Michel LELEU, Chef du Service de Géo chimie e Jean-François SUREAU, Chef de la Section de Géo chimie, a engenheira química Claudine SARCIA da Section de Géo chimie e ao geoquímico Pascal OUSTIÈRE, pela ajuda no tratamento automático e suas interpretações e ainda aos Doutores Bernard BOSCH, Chef de la Section d'Isotopes e Anne-Marie FOUILLAC, de la Section d'Isotopes, B.R.G.M., Orléans, França.

Meus agradecimentos especiais aos Senhores:

- ao geólogo Jean-Marie TEISSEDRE (CETESB) pelo acompanhamento e ajuda nos trabalhos de campo;

- aos Professores Doutores Adolpho José MELFI e Aldo da Cunha REBOUÇAS do Instituto de Geociências, USP, pela leitura e sugestões do texto e ainda ao Professor Doutor Sérgio Estanislau do AMARAL do Instituto de Geociências, USP, pela correção do texto;

- a Fundação de Amparo de Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela ajuda financeira.

- a Sra. Claudete Salinas Franzosi, pela presteza, capricho e dedicação na execução dos trabalhos datilográficos finais.

- a Srta. Itacy Kroehne, pelo esmerado serviço de ilustração gráfica.

- ao Sr. Jayme Alves da Silva e auxiliares, pela valiosa colaboração na impressão e composição final deste trabalho.

meus sinceros agradecimentos pela
colaboração e sugestões recebidas
na execução deste trabalho.

I N D I C E

V O L U M E I

C A P Í T U L O I

Generalidades

1. INTRODUÇÃO	2
1.1. A ÁREA DE ESTUDO	2
1.1.1. Descrição e localização da área de estudo	2
1.1.2. As fontes estudadas	2
1.1.3. Características climáticas da região	3
1.2. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA	4
1.2.1. Geologia	4
1.2.2. Águas Minerais	5
1.3. OBJETIVOS DO ESTUDO	9
2. QUADRO GEOLÓGICO	11
2.1. GEOLOGIA GERAL DA REGIÃO	11
2.1.1. Litologia	11
2.1.2. Dados geocronológicos	12
2.1.3. Mecanismo da intrusão	13
2.1.4. Tectônica	13
2.2. GEOLOGIA DOS LOCAIS DAS FONTES ESTUDADAS	15
2.2.1. Geologia dos arredores de Águas da Prata	15
2.2.2. Situação geológica das fontes	15
3. METODOLOGIAS	18
3.1. TRABALHOS DE CAMPO	18
3.1.1. Observações geológicas	18
3.1.2. Coleta da água de fontes	18
3.1.3. Medida de vazão	20
3.1.4. Determinação dos parâmetros físicos e físico-químicos	20
3.1.5. Determinação de parâmetros químicos	21
3.1.6. Coleta da água de chuva	25

3.2. TRABALHOS DE LABORATÓRIO	25
3.2.1. Relação de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e D/H	25
3.2.2. Determinação de radioatividade	26
3.2.3. Determinação da idade ou tempo de residência	26
3.2.4. Determinação de parâmetros químicos complementares	26
3.2.5. Tratamento dos dados	27
3.2.5.1. Cálculos preliminares	27
3.2.5.2. Diagramas triangulares	29
3.2.5.3. Gráficos	29
3.2.6. Tratamento estatístico	29

C A P Í T U L O II

Análise dos resultados

1. PARÂMETROS FÍSICOS E FÍSICO-QUÍMICOS	32
1.1. DADOS OBTIDOS	32
1.1.1. pH, condutividade e radioatividade	32
1.1.2. Temperatura	32
1.1.3. Vazão	32
1.2. VARIAÇÃO DOS DADOS NO PERÍODO MAIO 1978 - ABRIL 1979	34
1.2.1. Comportamento do pH	34
1.2.2. Condutividade	36
1.2.3. Radioatividade	40
1.2.4. Temperatura	55
1.3. RESUMO	58
2. PARÂMETROS QUÍMICOS	60
2.1. DADOS OBTIDOS	60
2.1.1. Água das fontes	60
2.1.2. Água da chuva	61
2.1.3. Origem dos elementos e compostos na água das fontes	61
2.1.4. Origem dos elementos na água da chuva	85

2.2. VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS QUÍMICOS NO PERÍODO MAIO 1978 -ABRIL 1979	87
2.3. RELAÇÕES CARACTERÍSTICAS	103
2.4. RESUMO	106

C A P Í T U L O III

Tratamento estatístico dos resultados

1. ANÁLISE DE CORRELAÇÃO	111
1.1. PROGRAMA "CORELE"	111
1.2. PROGRAMA "ACP" (Analyse en Composantes Principales)	114
1.3. RESUMO	117
2. ESTUDO DE EQUILÍBRIO ÁGUA/MINERAL	119
2.1. PROGRAMA "WATEQ"	119
2.1.1. Introdução	119
2.1.2. Resultados do Programa "WATEQ"	123
2.1.3. Discussão	124
2.2. RESUMO	128

C A P Í T U L O IV

Classificação das águas

1. CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS	130
1.1. CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS SEGUNDO AS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	130
1.1.1. Radioatividade	130
1.1.2. Temperatura	131
1.2. CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS SEGUNDO AS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS	131

1.2.1. Segundo o diagrama de Piper	131
1.2.2. Segundo o Código de Águas Minerais do Brasil	145
1.3. RESUMO	146

C A P Í T U L O V

Origem das águas

1. ORIGEM DAS ÁGUAS	148
1.1. ESTUDO DAS RELAÇÕES ISOTÓPICAS	148
1.1.1. Generalidades	148
1.1.2. Determinações isotópicas	151
1.1.3. Análise dos resultados	152
2. SIMULAÇÃO HIDROMETEOROLÓGICA	155
2.1. METODOLOGIA E APLICAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	155
2.2. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO CHUVA/VAZÃO - ANÁLISE DOS RESULTADOS	161
2.3. DETERMINAÇÃO DA ÁREA DE RECARGA	163
3. TEMPO DE RESIDÊNCIA OU IDADE DAS ÁGUAS	165
3.1. CONCEITOS E DEFINIÇÕES	165
3.1.1. Fonte de trítio	166
3.1.2. Distribuição mundial do trítio em águas pluviais	166
3.1.3. Aplicação do trítio na hidrologia	168
3.2. ANÁLISE DOS RESULTADOS	169
4. RESUMO DO CAPÍTULO	171
CONCLUSÕES PRINCIPAIS	174
BIBLIOGRAFIA	178

V O L U M E II

ANEXO A	2 a 39
ANEXO B	1 a 58
ANEXO C	59 a 89

VOLUME I

ÍNDICE DAS FIGURAS

FIGURA 1 - Mapa geológico, localização das fontes e relação isotópica de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.	14
FIGURA 2 - Variação de pH das águas das fontes durante doze meses.	33
FIGURA 3 - Variação de condutividade elétrica das águas ($\bar{\alpha}$ T= 25°C) das fontes durante doze meses.	35
FIGURA 4 - Variação da radioatividade nas águas das fontes durante doze meses.	37
FIGURA 5 - Triângulo das correlações experimentais (Fontes do Boi, Prata-Radioativa e Villela).	38
FIGURA 6 - Triângulo das correlações experimentais (Fontes Platina, Prata-Antiga, Prata-Nova, Paiol e Vitória).	39
FIGURA 7 - Gráfico bidimensional de correlacionamento de radioatividade com os demais parâmetros (Fontes do Boi, Prata-Radioativa e Villela).	42
FIGURA 8 - Representação bidimensional de dados mensais de radioatividade (Fontes do Boi (6), Prata-Radioativa (7) e Villela (8)).	44
FIGURA 9 - Gráfico bidimensional de correlacionamento de radioatividade com os demais parâmetros (Fontes Platina, Prata-Antiga, Prata-Nova, Paiol e Vitória).	46
FIGURA 10 - Representação bidimensional de dados mensais de radioatividade (Fontes Platina (1), Prata-Antiga (2), Prata-Nova (3), Paiol (4) e Vitória (5)).	47

FIGURA 11 - Comparação da temperatura do ar e da água da Fonte Prata-Antiga.	52
FIGURA 12 - Comparação da temperatura do ar e da água da Fonte Prata-Radioativa.	52
FIGURA 13 - Comparação da temperatura do ar e da água da Fonte Prata-Nova.	53
FIGURA 14 - Comparação da temperatura do ar e da água da Fonte Vitória.	53
FIGURA 15 - Comparação da temperatura do ar e da água da Fonte do Boi.	54
FIGURA 16 - Comparação da temperatura do ar e da água da Fonte Platina.	54
FIGURA 17 - Comparação da temperatura do ar e da água da Fonte Villela.	56
FIGURA 18 - Ciclo do Nitrogênio (seg. Bernard et al., 1979).	75
FIGURA 19 - Variação do teor em cálcio nas águas de oito fontes.	88
FIGURA 20 - Variação do teor em magnésio nas águas de oito fontes.	89
FIGURA 21 - Variação do teor em sódio nas águas de oito fontes.	90
FIGURA 22 - Variação do teor em potássio nas águas de oito fontes.	91
FIGURA 23 - Variação do teor em ferro nas águas de oito fontes.	92
FIGURA 24 - Variação do teor em sílica nas águas de oito fontes.	93
FIGURA 25 - Variação do teor em bicarbonato nas águas de oito fontes.	94

FIGURA 26 - Variação do teor em cloreto nas águas de oito fontes.	95
FIGURA 27 - Variação do teor em sulfato nas águas de oito fontes.	96
FIGURA 28 - Variação do teor em fosfato nas águas de oito fontes.	97
FIGURA 29 - Variação do teor em nitrato nas águas de oito fontes.	98
FIGURA 30 - Variação do teor em iodeto nas águas de oito fontes.	99
FIGURA 31 - Variação do teor em fluoreto nas águas de oito fontes.	100
FIGURA 32 - Variação do teor em Sólidos Totais Dissolvidos nas águas de oito fontes.	101
FIGURA 33 - Triângulo dos correlacionamentos experimentais (todas as análises).	110
FIGURA 34 - Representação bidimensional dos resultados das análises de todas as fontes.	112
FIGURA 35 - Representação bidimensional da distribuição das águas das fontes estudadas.	113
FIGURA 36 - Representação bidimensional da variação sazonal das águas das fontes estudadas. (exceto a Fonte Platina).	115
FIGURA 37 - Diagrama de Piper - Fonte Prata-Antiga	132
FIGURA 38 - Diagrama de Piper - Fonte Prata-Radioativa.	133
FIGURA 39 - Diagrama de Piper - Fonte Prata-Nova.	134

FIGURA 40 - Diagrama de Piper - Fonte Vitória.	135
FIGURA 41 - Diagrama de Piper - Fonte do Boi.	136
FIGURA 42 - Diagrama de Piper - Fonte Platina.	137
FIGURA 43 - Diagrama de Piper - Fonte Paiol.	138
FIGURA 44 - Diagrama de Piper - Fonte Villela.	139
FIGURA 45 - Diagrama de Piper - Média 12 meses.	141
FIGURA 46 - Diagrama de Piper - Análises das águas estudadas.	142
FIGURA 47 - Diagrama de Piper - Triângulo dos cátions-Análises das águas estudadas.	143
FIGURA 48 - Diagrama de Piper - Triângulo dos ânions-Análises das águas estudadas.	143
FIGURA 49 - Reta da precipitação atmosférica da região e dados isotópicos das águas das fontes.	150
FIGURA 50 - Vazões das fontes Platina, Vitória, do Boi e a precipitação atmosférica.	154
FIGURA 51 - Diagrama do sistema hidrológico com os componentes de armazenamento.	156
FIGURA 52 - Diagrama de bloco de balanços hidro-meteorológicos diários para bacias superficiais e aquíferos.	157
FIGURA 53 - Hidrograma de vazão diária simulada e observada.	162

VOLUME II

ANEXO A

ÍNDICE DAS TABELAS

TABELA	I - Resultados das medidas dos parâmetros físico-químicos da água da Fonte Prata-Antiga.	2
TABELA	II - Resultados das medidas dos parâmetros físico-químicos da água da Fonte Prata-Radioativa.	3
TABELA	III - Resultados das medidas dos parâmetros físico-químicos da água da Fonte Prata-Nova.	4
TABELA	IV - Resultados das medidas dos parâmetros físico-químicos da água da Fonte Vitória.	5
TABELA	V - Resultados das medidas dos parâmetros físico-químicos da água da Fonte do Boi.	6
TABELA	VI - Resultados das medidas dos parâmetros físico-químicos da água da Fonte Platina.	7
TABELA	VII - Resultados das medidas dos parâmetros físico-químicos da água da Fonte Paiol.	8
TABELA	VIII - Resultados das medidas dos parâmetros físico-químicos da água da Fonte Villela.	9
TABELA	IX - Dados de medida de temperatura do ar e da água da Fonte Prata-Antiga.	10
TABELA	X - Dados de medida de temperatura do ar e da água da Fonte Prata-Radioativa.	10
TABELA	XI - Dados de medida de temperatura do ar e da água da Fonte Prata-Nova.	11

TABELA	XII - Dados de medida de temperatura do ar e da água da Fonte Vitória.	11
TABELA	XIII - Dados de medida de temperatura do ar e da água da Fonte do Boi.	12
TABELA	XIV - Dados de medida de temperatura do ar e da água da Fonte Platina.	12
TABELA	XV - Dados de medida de temperatura do ar e da água da Fonte Villela.	13
TABELA	XVI - Resultados das medidas dos elementos e compostos principais na água da Fonte Prata- Antiga (mg/l).	14
TABELA	XVII - Resultados das medidas dos elementos e compostos principais na água da Fonte Prata-Radioativa (mg/l).	15
TABELA	XVIII - Resultados das medidas dos elementos e compostos principais na água da Fonte Prata-Nova (mg/l).	16
TABELA	XIX - Resultados das medidas dos elementos e compostos principais na água da Fonte Vitória (mg/l).	17
TABELA	XX - Resultados das medidas dos elementos e compostos principais na água da Fonte do Boi (mg/l).	18
TABELA	XXI - Resultados das medidas dos elementos e compostos principais na água da Fonte Platina (mg/l)	19
TABELA	XXII - Resultados das medidas dos elementos e compostos principais na água da Fonte Paiol (mg/l).	20
TABELA	XXIII - Resultados das medidas dos elementos e compostos principais na água da Fonte Villela (mg/l).	21

TABELA	XXIV - Resultados das medidas dos elementos menores na água da Fonte Prata-Antiga (mg/l).	22
TABELA	XXV - Resultados das medidas dos elementos menores na água da Fonte Prata-Radioativa (mg/l).	23
TABELA	XXVI - Resultados das medidas dos elementos menores na água da Fonte Prata-Nova (mg/l).	24
TABELA	XXVII - Resultados das medidas dos elementos menores na água da Fonte Vitória (mg/l).	25
TABELA	XXVIII - Resultados das medidas dos elementos menores na água da Fonte do Boi (mg/l).	26
TABELA	XXIX - Resultados das medidas dos elementos menores na água da Fonte Platina (mg/l).	27
TABELA	XXX - Resultados das medidas dos elementos menores na água da Fonte Paiol (mg/l).	28
TABELA	XXXI - Resultados das medidas dos elementos menores na água da Fonte Villela (mg/l).	29
TABELA	XXXII - Dados sobre a composição química da chuva da Estância de Águas da Prata - Posto Pluviométrico C3 - 34, (mg/l).	30
TABELA	XXXIII - Médias das razões rCa/rMg , rK/rNa , F/I , I/Cl , B/Cl e Br/Cl nas águas das fontes estudadas.	31
TABELA	XXXIV - Valores de δD e $\delta^{18}O$ em ‰ de amostras de água de fontes, coletadas mensalmente entre maio de 1978 e abril de 1979.	32
TABELA	XXXV - Dados das relações $^{18}O/^{16}O$ e D/H das águas da chuva.	33-34
TABELA	XXXVI - Medida de vazão - Fontes Platina, Vitória e do Boi.	35

TABELA XXXVII - Resultados do modelo de simulação.	36
TABELA XXXVIII - Resumo mensal do balanço hidrometeorológico da Fonte do Boi.	37
TABELA XXXIX - Resumo mensal do balanço hidrometeorológico da Fonte Vitória.	38
TABELA XL - Resumo mensal do balanço hidrometeorológico da Fonte Platina.	39

V O L U M E II

A N E X O S - B

RESULTADOS DO PROGRAMA "WATEQ"

ANEXO B-1 - Fonte Platina (25/05/78)	1 e 2
ANEXO B-2 - Fonte Platina (12/08/78)	3 e 4
ANEXO B-3 - Fonte Platina (02/09/78)	5 e 6
ANEXO B-4 - Fonte Platina (30/09/78)	7 e 8
ANEXO B-5 - Fonte Platina (02/10/78)	9
ANEXO B-6 - Fonte Platina (18/11/78)	10 e 11
ANEXO B-7 - Fonte Platina (16/12/78)	12 e 13
ANEXO B-8 - Fonte Platina (26/01/79)	14 e 15
ANEXO B-9 - Fonte Prata-Antiga (23/06/78)	16 e 17
ANEXO B-10 - Fonte Prata-Antiga (01/09/78)	18 e 19
ANEXO B-11 - Fonte Prata-Antiga (16/12/78)	20 e 21
ANEXO B-12 - Fonte Prata-Antiga (16/03/79)	22 e 23
ANEXO B-13 - Fonte Prata-Nova (24/06/78)	24 e 25
ANEXO B-14 - Fonte Prata-Nova (30/09/78)	26 e 27
ANEXO B-15 - Fonte Prata-Nova (18/11/78)	28 e 29
ANEXO B-16 - Fonte Paiol (25/05/78)	30 e 31

ANEXO B-17 - Fonte Paiol (02/09/78)	32 e 33
ANEXO B-18 - Fonte Paiol (16/12/78)	34 e 35
ANEXO B-19 - Fonte Vitória (26/05/78)	36 e 37
ANEXO B-20 - Fonte Vitória (30/09/78)	38 e 39
ANEXO B-21 - Fonte Vitória (16/12/78)	40 e 41
ANEXO B-22 - Fonte do Boi (26/05/78)	42 e 43
ANEXO B-23 - Fonte do Boi (02/09/78)	44 e 45
ANEXO B-24 - Fonte do Boi (16/12/78)	46
ANEXO B-25 - Fonte Prata-Radioativa (11/08/78)	47 e 48
ANEXO B-26 - Fonte Prata-Radioativa (20/10/78)	49 e 50
ANEXO B-27 - Fonte Prata-Radioativa (15/12/78)	51 e 52
ANEXO B-28 - Fonte Villela (25/06/78)	53 e 54
ANEXO B-29 - Fonte Villela (03/09/78)	55 e 56
ANEXO B-30 - Fonte Villela (18/02/79)	57 e 58

V O L U M E II

A N E X O S - C

TRIÂNGULOS DE GRAU DE SATURAÇÃO

ANEXO C-1 - Fonte Platina (25/05/78)	59
ANEXO C-2 - Fonte Platina (24/06/78)	60
ANEXO C-3 - Fonte Platina (12/08/78)	61
ANEXO C-4 - Fonte Platina (02/09/78)	62
ANEXO C-5 - Fonte Platina (30/09/78)	63
ANEXO C-6 - Fonte Platina (02/10/78)	64
ANEXO C-7 - Fonte Platina (18/11/78)	65
ANEXO C-8 - Fonte Platina (16/12/78)	66
ANEXO C-9 - Fonte Platina (26/01/79)	67
ANEXO C-10 - Fonte Prata-Antiga (23/06/78)	68
ANEXO C-11 - Fonte Prata-Antiga (01/09/78)	69
ANEXO C-12 - Fonte Prata-Antiga (16/12/78)	70
ANEXO C-13 - Fonte Prata-Antiga (16/03/79)	71
ANEXO C-14 - Fonte Prata-Nova (24/06/78)	72
ANEXO C-15 - Fonte Prata-Nova (30/09/78)	73
ANEXO C-16 - Fonte Prata-Nova (18/11/78)	74

ANEXO C-17 - Fonte Paiol (25/05/78)	75
ANEXO C-18 - Fonte Paiol (02/09/78)	76
ANEXO C-19 - Fonte Paiol (26/12/78)	77
ANEXO C-20 - Fonte Vitória (26/05/78)	78
ANEXO C-21 - Fonte Vitória (30/09/78)	79
ANEXO C-22 - Fonte Vitória (16/12/78)	80
ANEXO C-23 - Fonte do Boi (26/05/78)	81
ANEXO C-24 - Fonte do Boi (02/09/78)	82
ANEXO C-25 - Fonte do Boi (16/12/78)	83
ANEXO C-26 - Fonte Prata-Radioativa (11/08/78)	84
ANEXO C-27 - Fonte Prata-Radioativa (20/10/78)	85
ANEXO C-28 - Fonte Prata-Radioativa (15/12/78)	86
ANEXO C-29 - Fonte Villela (25/06/78)	87
ANEXO C-30 - Fonte Villela (03/09/78)	88
ANEXO C-31 - Fonte Villela (18/02/79)	89

C A P Í T U L O I

Generalidades

1. INTRODUÇÃO

1.1. A ÁREA DE ESTUDO

1.1.1. Descrição e localização da área de estudo

A Estância de Águas da Prata situa-se na borda ocidental do planalto de Poços de Caldas, balizada pelas coordenadas geográficas de 21º56'11" LS e 46º44'39" LW (Figura 1, página 14). Localiza-se na porção Noroeste do Estado de São Paulo a uma altitude de 843 m e é conhecida como estação hidromineral fazendo parte das estâncias sob controle da FUMEST (Fomento de Urbanização e Melhoria das Estâncias).

A cidade deve seu nome ao ribeirão da Prata, que atravessa a cidade.

As primeiras observações sobre a natureza mineral das águas datam de 1886 quando, em torno de uma surgência de água mineral, foi construída uma caixa a qual foi posteriormente denominada "da Prata". Em fevereiro de 1913 começou a exploração da fonte mineral, hoje conhecida como "Fonte Antiga". Poucos meses depois foi descoberta a Fonte Paiol.

1.1.2. As fontes estudadas

Na localidade da Estância de Águas da Prata foram estudadas oito nascentes: Fonte Prata-Antiga, Fonte Prata-Nova, Fonte Prata-Radioativa, Fonte Paiol, Fonte Villela, Fonte Platina, Fonte Vitória e Fonte do Boi. As fontes Prata-Antiga, Prata-Nova, Prata-Radioativa, Paiol e Villela pertencem à Empresa das Águas Prata S/A e somente as três primeiras são usadas para fins comerciais. A Fonte Paiol, antigamente engarrafada, encontra-se hoje abandonada ao uso do público. O mesmo fim teve a Fonte Platina, que encontra-se abandonada há vários anos. As fontes Vitória e do Boi, localizadas na propriedade da Empresa das Águas Prata S/A são reservadas ao público sob os cuidados da Prefeitura de Águas da Prata. Convém mencionar que a população tem aces-

so a todas as fontes graças à compreensão dos proprietários que colocaram bicas e chafarís à sua disposição.

1.1.3. Características climáticas da região

Os índices pluviométricos anuais têm uma amplitude de 1.100 a 1.500 mm, com uma média de 1.370 mm/ano.

A temperatura varia de 13°C a 30°C, com uma média anual de 23°C. Os ventos dominantes são os alíseos, não atingindo grandes velocidades.

A insolação apresenta valores mínimos, variando de 40% a 56% em dezembro-janeiro e máximos de 50% a 80% durante o período mais seco do ano, junho-agosto.

A evaporação potencial é da ordem de 1.900 a 2.300 mm/ano.

Analisando-se os dados de temperatura, chuvas, evaporação, umidade e outros elementos que compõem o clima, chega-se à conclusão de que o tipo climático fundamental da área em questão é o tropical, aparecendo como segundo tipo o subtropical, ambos entretanto, com duas estações bem marcadas: das chuvas (outubro a março) e das secas (abril a outubro).

O clima da região, segundo a classificação de Koeppen, enquadra-se entre o Grupo A, dos climas tropicais quentes e o Grupo C, dos climas mesotérmicos com características bem definidas no inverno (tempo seco) e verão (tempo chuvoso).

Do ponto de vista higrométrico a região em estudo apresenta comportamento basicamente constante: úmida e quente no verão e seca no inverno.

Na região restrita a Águas da Prata o clima pode ser classificado como subtropical ou temperado quente (cw) com média de chuvas acima de 1.500 mm/ano. A temperatura média em Águas da Prata é de 20°C com 5,3°C de variação entre médias termo

métricas de janeiro e julho. A taxa geral de umidade relativa do ar é 68%, variando com as médias mensais de 60% em setembro a 77% em janeiro.

Os dados acima referem-se ao período de 1946-1971 e foram selecionados pela equipe do DAEE/CTH por serem os mais completos. Correspondem a vinte postos meteorológicos no Estado de São Paulo e três no sul do Estado de Minas Gerais, entre eles os do Poços de Caldas. Esses dados foram compilados do Relatório do DAEE/TAHAL/GEOPESQUISADORA, no Estudo de Águas Subterrâneas na Região Administrativa 6.

1.2. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA

1.2.1. Geologia

O estudo das águas de fontes requer conhecimento da geologia da região, tanto do ponto de vista litológico como estrutural.

Existe um número bastante grande de trabalhos sobre a geologia da região do planalto de Poços de Caldas do qual faz parte a Estância de Águas da Prata.

O primeiro trabalho sobre a geologia de Poços de Caldas foi realizado por DERBY (1887), que reconheceu a natureza vulcânica da região. Trabalhos de natureza petrográfica foram realizados por MACHADO (1888), BARBOSA (1934) e por GUIMARÃES (1947) sobre a origem das rochas alcalinas. BRANCO (1956) estudou a petrografia de algumas rochas e esboçou um mapa geológico esquemático que abrange uma pequena área do bordo ocidental do maciço. Trabalhos mais gerais sobre a geologia da região assim como estudos petrográficos de rochas cristalinas foram realizados por ELLERT (1959), que além de estudos estruturais, elaborou um mapa geológico da região, na escala de 1:75.000, em colaboração com BJÖRNBERG e COUTINHO (1959), onde consta a localização das jazidas de minerais de zircônio, tório e de bauxita. BJÖRNBERG (1956 e 1959) estudou as rochas clásticas. ULBRICH e GOMES (no prelo) tratam principalmente aspectos petrográficos e geoló-

gicos de rochas alcalinas do Brasil incluindo o maciço de Poços de Caldas.

Foram publicados vários estudos e pesquisas sobre os recursos minerais da região. BARBOSA (1936) trata das possibilidades econômicas. TEIXEIRA (1937a e 1937b) estuda as reservas de bauxita e de zircão, as quais ainda são estudadas por FRANCO (1947), GUIMARÃES (1948) e TOLBERT (1958). FRAYA (1957) pesquisou os minerais uraníferos. O trabalho de FUJIMORI (1974) versa sobre a identificação dos minerais radioativos e o correlacionamento com a sua mineralização.

Sobre a idade das rochas alcalinas e a origem do planalto de Poços de Caldas, têm-se os trabalhos de BARBOSA (1948) e mais recentemente de BJÖRNBERG (1959) que correlaciona os arenitos da região com as da Formação Botucatu. AMARAL et al (1967) de terminam a idade das rochas alcalinas entre 80 e 63 m.a.

1.2.2. Águas minerais

As águas minerais foram objeto de um grande número de estudos no exterior, tanto do ponto de vista de suas composições químicas como das estruturas de suas surgências. Trabalhos sobre águas minerais da América do Norte, América do Sul, Europa, Ásia e África, foram extensamente apresentados nos Anais de 23º Congresso Internacional de Geologia realizado em 1969 em Praga, Tchecoslováquia, sob o título de "Mineral and Thermal Waters of the World". Destaca-se entre esses trabalhos o do WHITE (1969) dos Estados Unidos da América do Norte, sendo este o único autor que trata das possíveis origens das águas minerais dos Estados Unidos da América do Norte. O restante dos trabalhos restringe-se à determinação de suas composições químicas, com a finalidade de classificá-las ou ainda, caracterizar sua termalidade, ou simplesmente realizar um levantamento sobre a existência de fontes minerais ou termominerais com o objetivo de elaborar um inventário. Existe uma preocupação bastante intensa de estudos na França onde existem trabalhos importantes sobre águas minerais e termominerais, tais como de RISLER (1973, 1974a e 1976) que elaborou um ma pa geológico com todas as fontes minerais e termais da França,

classificando-as de acordo com o diagrama de Piper. Existem ainda vários trabalhos do mesmo autor que se preocupam principalmente com a termalidade das águas minerais, utilizando o teor em silício e a relação atômica de sódio/potássio de uma água termal na surgência como geotermômetro, o que é ainda utilizado por MICHARD (1979). Ainda é digno de mencionar os trabalhos de LOUVRIER (1971 e 1976) sobre a composição química das águas minerais da França utilizando uma metodologia de tratamento automático (computador) para essa finalidade. HENOU (1973) fez um levantamento completo, pormenorizado de todas as fontes de Cantal (região do Massif Central, França) correlacionando-as com a geologia regional e classificando-as. Estudos sobre o teor em gás carbônico nas fontes de Massif Central francês foi realizado por MAISONNEUVE et RISLER (1979) e SCHOELLER et SCHOELLER (1979) estudaram o vulcanismo ligado a zonas termominerais no interior da grande província do mesmo maciço.

Trabalhos mais antigos foram realizados na França por GLANGEAUD (1916, 1927), que analisa as estruturas das surgências tais como Châtelguyon e La Bourboule. Outros autores que estudaram as estruturas das surgências são MINOUX (1960) de Vitte| Contrexéville, MORET (1946) de Motte-les-Bains e DESTOMBES (1957 e 1960) sobre a bacia hidromineral de Vals (Ardèche) e a bacia hidromineral profunda de Vals-les-Bains.

Trabalhos semelhantes foram realizados na Bulgária por SPIRIEV (1960), no Marrocos por COMBE (1969) e no Canada por SOUTHER and HALSTEAD (1969).

Vários autores, de diversos países, preocuparam-se com a radioatividade das águas das fontes. Entre esses destacam-se os trabalhos de ALEGRINI et al (1972), ANDREWS and WOOD (1974) e RISLER (1974b) que procura mostrar as propriedades terapêuticas das águas radioativas da França.

O conhecimento da radioatividade das fontes foi objeto de estudos também no Brasil. Têm-se os trabalhos de WANDERLEY (1923 e 1928), que estudou a radioatividade das águas minerais no Estado de São Paulo. ANDRADE JR. (1928a) apresentou estudos de radioatividade nas águas minerais em geral e HENRY,

(1928) estudou a radioatividade das águas termais de Caldas Novas no Estado de Goiás. Ainda ANDRADE JR. (1927, 1930 e 1936) tem trabalhos sobre a radioatividade das águas de Araxá e de Imperatriz. A radioatividade das fontes no Estado de São Paulo foi estudada mais recentemente por LONGO (1953 e 1967), que apresenta um levantamento de um grande número (75) de fontes, entre elas as fontes de Águas da Prata (Villela, São Miguel, São Bento, Prata-Antiga, Prata-Nova, Prata-Radioativa e Platina). A radioatividade da Fonte Villela foi estudada por FRAYA (1957) por ocasião dos trabalhos de prospecção de minerais uraníferos. Ainda podem ser citados os trabalhos de HAINBERGER et al (1974) e OLIVEIRA SAMPA e SZIKSZAY (no prelo) sobre a variação da radioatividade num período de um ano.

Sobre a termalidade das águas das fontes destacam-se os trabalhos de MARTINA (1912) que estudou essa propriedade das fontes de Cipó no Estado da Bahia, PINTO (1912) de fontes de Goiás, NEMOTO (1922, 1924-25) das águas de Iraí no Estado do Rio Grande do Sul e VIANNA (1923 e 1938) das fontes de Cipó (Estado da Bahia) e de Goiás.

Existem ainda vários estudos gerais sobre as águas minerais do Brasil. Destacam-se os de ALMEIDA (1907), NASCIMENTO (1930), DINIZ GONÇALVES (1936) e CAMPOS PAIVA (1937) que abordam aspectos gerais. Posteriormente foi feito um levantamento geral das águas minerais e termais do território nacional por SOUZA LOPES (1956), classificando-as de acordo com a sua composição química e mostrando suas utilizações terapêuticas. É um trabalho de caráter mais medicinal do que de hidrogeoquímica. Recentemente foi realizado por SUSZCZYNSKI e MARTINS (1969) um levantamento de águas minerais, termais e radioativas do Brasil onde foram inventariadas cerca de 450 fontes. O trabalho mais atual de levantamento de águas de fontes do Brasil foi realizado por FALCÃO (1978) que faz o cadastramento de todas as fontes nacionais e apresenta uma tentativa de classificação e de correlação com o substratum geológico.

Trabalhos mais específicos sobre diversas fontes no território nacional, existem em grande número. Entre os mais antigos destacam-se os trabalhos de TAUNAY (1879) no Estado de

(1928) estudou a radioatividade das águas termais de Caldas Novas no Estado de Goiás. Ainda ANDRADE JR. (1927, 1930 e 1936) tem trabalhos sobre a radioatividade das águas de Araxá e de Imperatriz. A radioatividade das fontes no Estado de São Paulo foi estudada mais recentemente por LONGO (1953 e 1967), que apresenta um levantamento de um grande número (75) de fontes, entre elas as fontes de Águas da Prata (Villela, São Miguel, São Bento, Prata-Antiga, Prata-Nova, Prata-Radioativa e Platina). A radioatividade da Fonte Villela foi estudada por FRAYA (1957) por ocasião dos trabalhos de prospecção de minerais uraníferos. Ainda podem ser citados os trabalhos de HAINBERGER et al (1974) e OLIVEIRA SAMPA e SZIKSZAY (no prelo) sobre a variação da radioatividade num período de um ano.

Sobre a termalidade das águas das fontes destacam-se os trabalhos de MARTINA (1912) que estudou essa propriedade das fontes de Cipó no Estado da Bahia, PINTO (1912) de fontes de Goiás, NEMOTO (1922, 1924-25) das águas de Iraí no Estado do Rio Grande do Sul e VIANNA (1923 e 1938) das fontes de Cipó (Estado da Bahia) e de Goiás.

Existem ainda vários estudos gerais sobre as águas minerais do Brasil. Destacam-se os de ALMEIDA (1907), NASCIMENTO (1930), DINIZ GONÇALVES (1936) e CAMPOS PAIVA (1937) que abordam aspectos gerais. Posteriormente foi feito um levantamento geral das águas minerais e termais do território nacional por SOUZA LOPES (1956), classificando-as de acordo com a sua composição química e mostrando suas utilizações terapêuticas. É um trabalho de caráter mais medicinal do que de hidrogeoquímica. Recentemente foi realizado por SUSZCZYNSKI e MARTINS (1969) um levantamento de águas minerais, termais e radioativas do Brasil onde foram inventariadas cerca de 450 fontes. O trabalho mais atual de levantamento de águas de fontes do Brasil foi realizado por FALCÃO (1978) que faz o cadastramento de todas as fontes nacionais e apresenta uma tentativa de classificação e de correlação com o substratum geológico.

Trabalhos mais específicos sobre diversas fontes no território nacional, existem em grande número. Entre os mais antigos destacam-se os trabalhos de TAUNAY (1879) no Estado de

Santa Catarina, especificamente sobre Caldas de Imperatriz. BRANDÃO (1886), COSTA (1887) e CAMINHOA (1890) realizaram extensivos trabalhos em Araxá. BARROS (1902) apresentou as análises da Fonte Santa Bárbara no Estado de Minas Gerais. CORREA NETTO (1919) realizou trabalhos sobre águas de fontes no Estado de Mato Grosso e GUIMARÃES (1923) apresenta um estudo geral sobre águas minerais medicinais no Estado de São Paulo. CONDE (1925) estudou as fontes no Estado da Bahia, GUIMARÃES (1925) e ANDRADE JR. (1925 e 1927) estudaram as águas de Araxá. ANDRADE JR. (1928b) ainda estudou as águas de Caldas de Imperatriz no Estado de Santa Catarina e ainda o mesmo autor (1929a e 1929b) estudou as fontes no Estado do Rio, assim que fez também o levantamento de fontes e estâncias hidrominerais no Estado de Minas Gerais. Ao mesmo tempo um outro levantamento foi realizado por NASCIMENTO (1929) nesse mesmo estado. BARROS (1934) analisou as águas da Fonte São Lourenço no Estado de Minas Gerais. ANDRADE JR. (1935) estudou as águas de fontes no Estado da Paraíba e PINTO (1935) da Fonte Brejo das Freiras no mesmo estado. BRUNO LOBO (1936a e 1936b) estudou as águas das fontes de São Pedro e Águas de Lindõia no Estado de São Paulo. Em outros trabalhos BRUNO LOBO (1938a e 1938b) realizou estudos de fontes no Estado de Pernambuco e da Fonte Salus em Minas Gerais que foi estudada por BARBOSA (1938) também. TEIXEIRA (1938) mostra a distribuição das fontes no Estado de São Paulo e também fez estudos complementares de Caldas de Imperatriz no Estado de Santa Catarina. ALVIM (1940) estudou as fontes de Avaré e MAFFEI (1940) apresenta trabalhos sobre as águas de São Pedro no Estado de São Paulo. BOANOVA (1940) estudou também a Fonte do Brejo das Freiras de Paraíba. GUIMARÃES (1946) estudou as águas de Lindõia e tem vários trabalhos recentes sobre diversas fontes no Estado de São Paulo. Mais recentemente, foi realizado um levantamento das águas das fontes do Estado de São Paulo por SZIKSZAY e TEISSEDRE (1976, 1977a, 1977b, 1978 e 1979a). Um trabalho sobre as fontes de rochas sedimentares da bacia do Paranã, Estado de São Paulo, encontra-se no prelo assim como o levantamento completo de todas as fontes do estado, sobre um mapa geológico com o diagrama de Piper para classificá-las. Esses trabalhos incluem determinações de parâmetros físicos, físico-químicos e químicos e a classificação dessas águas de acordo com sua composição química. Tentou-se fazer um correlacionamento com a litologia assim como fez-se a descrição das sur

gências.

Existe ainda o trabalho de SZIKSZAY e TEISSEDER (1979b) mostrando a importância econômica das águas minerais no Estado de São Paulo.

Sobre a origem das águas de fontes pouco foi feito no Brasil, existindo somente os trabalhos de MATSUI e SZIKSZAY (1980) e SZIKSZAY et al (no prelo), os quais utilizam a relação dos isótopos de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e D/H para essa finalidade.

MERO et al (1980) apresentam um trabalho sobre a correlação da precipitação atmosférica e a vazão das fontes, utilizando para essa finalidade um modelo matemático de simulação que determina também a área de recarga de fontes.

Na região em estudo, trabalhos prévios são de LEMOS (1884), ANDRADE JR. (1928c) ambos sobre a região de Poços de Caldas. Sobre as fontes de Águas da Prata tem-se o trabalho de TEIXEIRA (1937) apontando o conteúdo em molibdenio encontrado nessas águas. FELICÍSSIMO (1965) estudou a Fonte Paiol da Estância de Águas da Prata, classificando-a, usando para essa finalidade análise química incompleta. O grande mérito desse trabalho é a descrição detalhada da litologia e da composição mineralógica das rochas da região da surgência dessa fonte. O trabalho de ARROYO et al (1968) é sobre a prospecção por água mineral utilizando para esse fim a sondagem elétrica na Estância de Águas da Prata. SZIKSZAY e TEISSEDER (1977b) apresentaram um estudo preliminar sobre as águas da região de Águas da Prata.

1.3. OBJETIVOS DO ESTUDO

O objetivo principal desse trabalho é definir a origem das águas das fontes da Estância de Águas da Prata e ao mesmo tempo determinar seu tempo de residência. Em segundo lugar acompanhar a variação dos parâmetros físicos, físico-químicos e químicos no período de um ano, procurando correlacionar essas variações com os diversos componentes do clima e obter assim dados sobre a evolução geoquímica das águas minerais num ciclo hidrológico.

gico.

Foi tentado ainda o estabelecimento dos equilíbrios existentes entre água e mineral, obtendo-se assim dados sobre formação de novos minerais em clima subtropical e a variação desse equilíbrio com as estações.

A região foi escolhida pelo fato de existirem mapas geológicos pormenorizados, (ELLERT, BJÖRNBERG e COUTINHO, 1959) e (BITTENCOURT e TALTASSE, 1972); estudo preliminar sobre as águas das fontes da Estância de Águas da Prata (SZIKSZAY e TEISSEDER, 1977b); a existência de vários tipos de fontes num contexto geológico dos mais variados numa zona relativamente restrita e ainda por serem as únicas águas minerais no Estado de São Paulo, de acordo com o Código de Águas Minerais do Brasil, no que se refere aos sólidos totais dissolvidos, de um lado, e radioatividade temporária de outro lado.

2. QUADRO GEOLÓGICO

2.1. GEOLOGIA GERAL DA REGIÃO

O maciço alcalino de Poços de Caldas, ocupando uma área da ordem de 800 km², é considerado um dos maiores complexos formado exclusivamente por rochas alcalinas. É quase circular e seu eixo maior mede 35 km no sentido NE-SW e o menor de 30 km no sentido NW-SE, (ELLERT, 1959).

O maciço introduziu-se na zona de contato do embasamento Pré-cambriano com o Arenito Botucatu de idade Cretácea Inferior, limitando-se a oeste com a bacia sedimentar do Paraná e a leste com os contrafortes da serra da Mantiqueira. É circundado por um dique anelar e lembra a borda de uma caldeira vulcânica, considerada a maior do mundo. É constituído, principalmente, por tinguaitos e foiaítos, mas possui em seu interior rochas anteriores à intrusão alcalina, que são sedimentos e rochas vulcânicas formadas por tufos, brechas, aglomerados e lavas ankaratríticas.

No bordo interno do maciço, acompanhando o contato com as encaixantes, ocorrem sedimentos anteriores às atividades do magma alcalino e estão conservados entre rochas piroclásticas, lavas e tinguaitos. Constituem-se na base, de folhelhos com intercalações de camadas arenosas e no topo de arenitos com estratificação cruzada. Nos sedimentos ocorrem intrusões de diabásio, que aparecem em diques e pequenos sills irregulares e afloram, principalmente, ao norte de Águas da Prata (ELLERT, 1959).

2.1.1. Litologia

As rochas principais que constituem a massa alcalina do planalto são: tinguaitos, que ocupam a maior área do planalto juntamente com os fonolitos (78%), subordinadamente os nefelina sienitos (13,5%), lavas fonolíticas (5%), piroclásticos (3%) e lujaunitos (0,5%), (ULBRICH and GOMES, no prelo). O tinguaito é uma rocha compacta de cor cinza escura a esverdeada e corresponde à fase hipoabissal do nefelina sienito. Os minerais constituin

tes são: sanidina ou microclínio, anortoclásio, nefelina, egirina e giannetita. Como minerais acessórios contêm biotita, apatita, zircão e lamprofita. O foiaíto é um nefelina sienito de granulção variada. Compõe-se de anortoclásio, nefelina e egirina. Como minerais acessórios contêm zircão, eudialita, titanita, apatita, magnetita e biotita. Variedades ricas em eudialita, leucita, pseudo-leucita são encontradas associadas às rochas alcalinas regionais.

As rochas piroclásticas, como as brechas e tufo vulcânicos contêm grandes quantidades de fragmentos de gnaisses, diabásios e sedimentos. Ocorrem brechas detríticas de Poços de Caldas até Águas da Prata. Os fragmentos mais comuns nesse trecho são de diabásio alterado e, em menor quantidade, sienito, quartzito, lava e gnaiss (BJÖRNBERG, 1959).

Os sedimentos arenosos mostram uma grande variabilidade no teor de minerais pesados. Predomina o zircão sempre presente e aparecem, em ordem decrescente, ainda o anatásio, turmalina, rutilo, granada, monazita, hornblenda, apatita e coríndon. A máxima espessura dos sedimentos é de aproximadamente 90 m, em Águas da Prata, sendo 30 m de arenito no topo a 60 m, aproximadamente, de siltito com intercalações arenosas, abaixo. Esses arenitos estudados por BJÖRNBERG (1959) são compostos essencialmente de quartzo e feldspato, quartzo acima de 70%, feldspato até 10% e os argilo-minerais, muscovita, bauerita, hidróxidos e óxidos de ferro encontram-se com porcentagens inferiores a 20%.

2.1.2. Dados geocronológicos

No que se refere à idade das rochas da região, de acordo com BJÖRNBERG (1959) os arenitos mostraram algumas semelhanças com o Arenito Botucatu, de idade suposta como Cretáceo Inferior. AMARAL et al (1966) dataram os diabásios como sendo do Jurássico Superior e Cretáceo Inferior. Determinações recentes de idade K/Ar em rocha total (tinguaíto) feitas por AMARAL et al (1967) dão como idade da localidade 80 a 63 milhões de anos. De acordo com BUSHEE (1974) a massa alcalina introduziu-se

nessa região em 4 etapas, no intervalo de 88 a 52 milhões de anos atrás.

2.1.3. Mecanismo da intrusão

Foi tentada por BJÖRNBERG (1959) uma interpretação da sucessão provável dos acontecimentos geológicos ocorridos na região de Poços de Caldas. Na primeira fase, anterior à intrusão, junto às montanhas, depositaram-se silte e argila. Após ocorreu a intrusão vulcânica, sucedida pelo abatimento. No planalto de Poços de Caldas o complexo alcalino introduziu-se no arenito cortado por diabásios.

De acordo com ELLERT (1959) antes da intrusão do corpo alcalino houve levantamento de blocos do embasamento cristalino. Durante ou após a atividade vulcânica deu-se o abatimento da parte central com formação de fendas radiais e circulares, que permitiram a subida do magma. Na periferia formou-se o grande dique anelar do tinguaito. Finalizando os eventos magmáticos na região deu-se a intrusão dos foiaitos sob a forma de diques menores cortando o grande dique anelar.

2.1.4. Tectônica

O escudo cristalino no Sul do Brasil foi atravessado por numerosas intrusões alcalinas. O arqueamento do escudo cristalino, produzindo tensões regionais em grande escala, seria o responsável pelo ciclo diastrófico que teria possibilitado no Mesozóico a ascensão do magma básico e posteriormente a formação dos maciços alcalinos. É provável que sejam íntimas as relações entre as direções de diaclases e drenagem dos rios no planalto. Após a formação do dique anelar ocorreram falhamentos em grande extensão (ELLERT, 1959).

Admite-se que os falhamentos e os diaclasamentos sejam os responsáveis pela grande maioria das surgências da região.

Fig. 1 - MAPA GEOLÓGICO-LOCALIZAÇÃO DAS FONTES E RELAÇÃO ISOTÓPICA DE $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

Base Geológica: P. Taitassé e L. Bittencourt (1972)

- TOPOGRAFIA**
- Rio, córrego e ravina
 - Vão ou drenó
 - Elevação em metros
 - Rodovia
 - Estrada de ferro

- HIDROGEOLOGIA**
- Aluvões dos rios (T1, T2), areias argilosas, casca - nos e seixos (Al)
 - Depósitos de talus, solos em declives de baixas encostas (DT)
 - Areia do Cretáceo (A)
 - Rochas intrusivas do Cretáceo, Tinguaitos e Fenditos (Tn), Diabasios (Db)
 - Brechas e tufos do Cretáceo (Br)
 - Sedimentos glaciais do Carbonífero; fácies areais; silos, intercalações de foliáceos (Cg)
 - Embasamento gnáissico do Pré-Cambriano (Gn)

- GEOLOGIA**
- Contato geológico (inferido ou provável)
 - Fontes
 - Falha principal (definida ou indefinida)
 - As letras U e D, quando presentes, indicam movimento de subida e descida respectiva dos blocos
 - Direção e mergulho de camada

0 100 800m
ESCALA

Mapa de localização

2.2. GEOLOGIA DOS LOCAIS DAS FONTES ESTUDADAS

2.2.1. Geologia dos arredores de Águas da Prata

Situada na borda ocidental do planalto de Poços de Caldas, a cidade de Águas da Prata é limitada pelo dique anelar de tinguaito a oeste e pela escarpa acentuada de rochas clásticas a leste (Figura 1). O próprio sítio corresponde a uma fossa tectônica evidenciada pelos rebaixamentos de blocos através de falhamentos no dique anelar. Estes deslocamentos aparecem nitidamente na saída para Poços de Caldas, ao longo do Vale do Quartel. Neste eixo, aproveitado pela rodovia e ferrovia, encontram-se afloramentos de rochas de origem vulcânica, brechas e tufos, geralmente associados a arenitos. O maior afloramento dessa rocha clástica ocorre logo na saída do perímetro urbano no Vale do Quartel, constituindo um pacote de mais de 100 m de espessura. Na base desses arenitos foi identificado um folhelho de cor roxa de idade desconhecida, com numerosas intercalações de leitos arenosos e siltsosos concordantes com a estratificação. No topo, os arenitos apresentam uma estratificação cruzada semelhante àquela exibida pela Formação Botucatu, (SZIKSZAY e TEISSEDE, 1977b).

As principais fontes dos arredores da cidade de Águas da Prata pertencem a este conjunto de rochas ígneas e de rochas clásticas.

2.2.2. Situação geológica das fontes

A Fonte Prata-Antiga localiza-se no vale do rio do Quartel na sua margem direita. A captação é uma perfuração no diabásio com profundidade aproximadamente de 13 m. A água surge de fraturas e fissuras de diabásio e é jorrante. É a primeira captação da cidade, feita em 1913.

A Fonte Prata-Radioativa localiza-se num lugar bastante elevado. A água surge das fraturas do arenito silicificado e recristalizado e surge no contato com a capa do solo que recobre este arenito.

A Fonte Prata-Nova localiza-se numa pequena planície aluvionar dominada a nordeste por uma elevação de diabásio, onde nascem as fontes Vitória e do Boi. São duas ou três pequenas perfurações com profundidades de 15,90 m de onde 13,20 m são de diabásio e o restante 2,70 m de fonolito, de onde a água sai jorrante.

A Fonte Vitória surge ao pé de uma elevação constituída de diabásio. É uma surgência natural e a água surge por circulação ascendente das fissuras do fonolito e diabásio os quais no local são recobertos pela aluvião.

A Fonte do Boi nasce diretamente no paredão de arenito fraturado. Uma falha de direção SW-NE é responsável pelo deslocamento do bloco dominante de arenito bastante silicificado.

A Fonte Platina surge de uma lente de fonolito, sendo a única fonte encontrada nesta litologia aflorante. O fonolito aparece no fundo do vale de um pequeno córrego e apresenta uma extensão restrita com contatos bem definidos. A nascente sobre a qual foi construído o prédio para engarrafamento, atualmente abandonado, está localizada à beira do córrego, e a água surge de fraturas verticais dentro do corpo de fonolito.

A Fonte Paiol localiza-se em um vale, no parque do mesmo nome, distante cerca de 3 km de Águas da Prata em direção a Poços de Caldas. Nove perfurações foram executadas no parque da Fonte Paiol, onde existia uma fonte natural descoberta em 1913, antes do início dos serviços de perfuração e captação realizados pelo Serviço de Geologia Econômica do Instituto de Geografia e Geologia, em 1956. Essas obras foram efetuadas na proximidade da fonte com a finalidade de aumentar a vazão inicial (1000 l/dia) da nascente. As perfurações variam de profundidade de 24 m até 146 m. A análise oficial da água artesiana utilizada por FELICÍSSIMO (1965) é da perfuração nº 9 com profundidade de 133 m. Segundo FELICÍSSIMO (1965) as rochas atravessadas nas perfurações do parque e nos seus arredores são: tufos vulcânicos, foiaítos e fonolitos, predominando nitidamente os primeiros. Entre os minerais constituintes dessas rochas encontram-se ortoclásio, anortoclásio, sanidina, nefelina, egirita, anfibólio sódico, hauyna, titanita, au

gita, fluorita, apatita, magnetita, pirrotita, catapleiita, gianne-
tita, eudialita, biotita, cancrinita, sodalita, zeólitas, musco-
vita, sericita e zircão.

A Fonte Villela surge ao pé de um paredão locali-
zado no topo da escarpa arenítica, na cota 180 m acima do nível
do rio do Quartel. Nesse arenito, bastante silicificado, notam-
-sedobramentos leves. A água surge dos arenitos através de fratu-
ras abertas no sentido vertical e horizontal. Neste mesmo local,
onde LONGO (em FRAYA, 1957) efetuou as primeiras escavações, fo-
ram realizadas pesquisas pelo DNPM em 1953 com o objetivo de ve-
rificar a possível existência de rochas ou minerais ricos em ele-
mentos radioativos responsáveis pelas emanções existentes nas
águas. Segundo FRAYA (1957), furos verticais e inclinados foram
executados nas proximidades da nascente. O furo vertical de 61 m
de profundidade cortou os primeiros 10 m em material friável e
alterado constituído de argila ferruginosa e arenito; atravessou
um diabásio de 10 a 59 m, penetrando nos últimos metros num cor-
po de fonolito. A sondagem inclinada no pé do paredão cortou
10 m de arenito e penetrou 70 m no diabásio, comprovando portan-
to, a superposição dos arenitos sobre o referido diabásio. Essas
perfurações não confirmaram se o fonolito é sotoposto ao diabá-
sio. Segundo FRAYA (1957) "o minério radioativo encontrado nas
fissuras do arenito de Águas da Prata, é constituído por uma espé-
cie de ocre de ferro, muito argilosa, produto secundário típico
de enchimento de fendas superficiais". Essa argila contém 0,1 a
0,2% de óxido de urânio e excepcionalmente, 0,7% de U_3O_8 , proce-
dendo do minério zircono-uranífero existente na região. De acor-
do com as análises feitas no laboratório da Cia. Geral de Minas,
a radioatividade é diretamente proporcional ao teor em ZrO_2 .

As fontes que surgem de diabásios e rochas vulcâ-
nicas encontram-se todas nas baixadas ou nos vales, sendo portan-
to, fontes de fissuras, onde a água tem movimento ascendente pe-
las fissuras e a alimentação ocorre nas partes mais elevadas.

As fontes surgentes de arenitos encontram-se to-
das em locais elevados onde a água surge através de falha (Fon-
te do Boi), fraturas no arenito (Fonte Villela) ou no contato de
arenito com o solo (Fonte Prata-Radioativa) e a alimentação do
aquífero ocorre a grandes distâncias.

3. METODOLOGIAS

A fim de atingir os objetivos propostos, foram efetuados trabalhos de campo e de laboratório, com a finalidade de definir o quadro geológico local, coletar e analisar as águas das oito fontes da Estância de Águas da Prata.

3.1. TRABALHOS DE CAMPO

Os trabalhos de campo compreenderam as seguintes atividades:

- a) Observações geológicas dos locais das fontes
- b) Coleta de água para: - análises químicas complementares no laboratório
- determinação de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e D/H no laboratório
- medida de radioatividade no laboratório
- c) Medida de vazão
- d) Determinação de parâmetros físicos e físico-químicos tais como: temperatura da água e do ar, condutividade elétrica e pH.
- e) Determinação de parâmetros químicos, tais como: O_2 , CO_2 , HCO_3 , Cl, SO_4 , PO_4 , Br, I, F, NH_4 , NO_2 , NO_3 , SiO_2 , Fe, Al, Cr, Cu e Zn.
- f) Coleta de água da chuva através de pluviômetros normais (tipo Ville de Paris).

3.1.1. Observações geológicas

Foram feitas observações geológicas e litológicas visando a caracterização do tipo de surgência. Foram coletadas amostras de rochas para identificação dos tipos petrográficos.

3.1.2. Coleta da água de fontes

A coleta da água das oito fontes estudadas foi

feita mensalmente, no período de maio 1978 a abril 1979, visando as seguintes finalidades:

a) Análises químicas complementares no laboratório

Para esta finalidade as garrafas utilizadas na amostragem eram de polietileno com capacidade para 2 litros, lavadas no laboratório com detergentes, ácido clorídrico diluído, e com água destilada. No local, antes da coleta, foram lavadas com a água da própria fonte a ser amostrada. Foram utilizadas duas garrafas de 2 litros para cada fonte. A água amostrada foi preenchida até a borda da garrafa para evitar a entrada de oxigênio, que pode provocar modificações do pH e da alcalinidade por dissolução ou perda de CO₂ e modificações do grau de oxidação dos elementos tais como Fe e Mn, podendo assim facilitar a formação de precipitados. Para tanto a garrafa era hermeticamente fechada.

b) Determinação de ¹⁸O/¹⁶O e D/H

Para essa finalidade as garrafas utilizadas eram providas de tampas especiais (para evitar a evaporação) e eram de 1 litro, em polietileno de cor branca, lavadas da mesma maneira como descrita anteriormente. Foram preenchidas até a borda e fechadas hermeticamente com fita crepe, além da tampa especial.

c) Medida da radioatividade

As águas eram recolhidas em frascos de polietileno branco de 200 ml, lavados e fechados da mesma maneira como descritos previamente e rotulados com data e hora da coleta.

d) Determinação de trítio

Na última campanha de coleta de amostras (abril de 1979) foi feita a coleta da água de três fontes (Platina, do Boi e Vitória) para determinação da idade, ou tempo de residência da água pelo método de trítio. Para essa finalidade foram utilizadas

garrafas de 2 litros de polietileno, tratadas da maneira como para análises químicas no laboratório.

3.1.3. Medida de vazão

A vazão foi medida apenas em três fontes (Platina, do Boi e Vitória) por serem surgentes de três litologias bastante diferentes, ou seja, fonolito; arenito; e diabásio, fonolito e aluvião, respectivamente. Não existia possibilidade da medida nas outras, por serem ou bombeadas (perfurações) ou devido as condições locais.

As medidas de vazão das fontes Vitória e do Boi, foram feitas com um recipiente aferido e cronometradas.

A medida da vazão da Fonte Platina foi feita da seguinte maneira: a captação da surgência da água vindo das fraturas do fonolito, foi esvaziada por bombeamento; a captação tinha as dimensões de 1,72 x 0,68 m; foi medido o tempo durante o qual nessa superfície de 1,16 m² a água subia até 0,15 m ou 15 cm de altura, de onde foi possível calcular o volume da água pelo tempo medido, após transformando para litro por minuto.

3.1.4. Determinação dos parâmetros físicos e físico-químicos

O fato de coletar as amostras da água e separar do seu meio natural provoca modificações mais ou menos importantes de alguns de seus parâmetros físicos, físico-químicos e químicos. Alguns, podem ser considerados como estáveis na escala de tempo em que se trabalha (de algumas horas até alguns dias), e outros, ao contrário, variam muito rapidamente, tais como a temperatura, condutividade, gases dissolvidos, pH e principalmente a radioatividade.

Esses são alguns fatos que levaram a executar uma série de análises e determinações no próprio local de coleta.

A temperatura da água foi medida na surgência, com termômetro que faz parte do "HACH- Espectrofotômetro" portátil. A temperatura do ar, foi também registrada, no momento da coleta.

A medida da condutividade elétrica foi feita com o condutivímetro "HACH CONDUCTIVITY METER", Modelo 2510, que funciona com oito pilhas de mercúrio de 1,4 volt cada uma. O aparelho foi calibrado com solução de NaCl antes de cada excursão, e dá uma precisão de aproximadamente 5%.

A medida do pH foi feita na surgência, utilizando o aparelho "HACH - Espectrofotômetro". O método usado foi o colorimétrico, que consiste em colocar 25 ml de água na célula de amostras. Adiciona-se 1 ml de Indicador de pH e colocam-se 25 ml de água numa outra célula de amostras sem o Indicador de pH. A seguir, ajusta-se o comprimento de onda a 520 nm ou 615 nm, dependendo do pH, e ajusta-se para zero. Em seguida a amostra com o Indicador é colocada na fotocélula e o pH é lido diretamente na escala. Precisão, 0,2 unidades de pH.

3.1.5. Determinação de parâmetros químicos

Os métodos e as normas utilizadas para cada um dos elementos e compostos determinados foram de acordo com a APHA (American Public Health Association) ou AWWA (American Water Works Association) 13ª edição, 1971. A maioria dos procedimentos são baseados no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater".

As seguintes determinações foram feitas por titulometria:

- Oxigênio dissolvido

A primeira análise feita é de oxigênio para evitar o despreendimento do oxigênio dissolvido. Foi utilizado o método de Winkler (APHA St. Mt. 13th ed., 477 - 1971).

- Gás Carbônico

Em seguida foi feita a dosagem do gás carbônico, pelo método de titulação com fenolftaleína (APHA St.Mt. 13th ed., 92 - 1972).

- Bicarbonato

A determinação de bicarbonato foi feita pelo método de titulação com fenolftaleína e solução indicador de Bromo Cresol Verde e Metil-vermelho (APHA St.Mt. 13th ed., 52 - 1971). A precisão é ± 2 a 5%.

- Cloreto

A análise para cloreto foi feita de acordo com o método de titulação com nitrato de mercúrio (APHA St. Mt. 13th ed., 97 - 1971). A precisão da medida é $\pm 2\%$. Interferências possíveis: I, Br, S, Cr^{6+} , Fe^{3+} se se encontram com concentrações maiores que 10 mg/l o que não ocorreu no presente estudo.

Para as determinações restantes foi utilizado o aparelho portátil "HACH - SPECTROPHOTOMETER" Modelo DR-EL/2.

Esse tipo de determinação consiste do seguinte procedimento:

- preenche-se uma célula de 25 ml previamente lavada com a água a ser amostrada;

- adicionam-se os reagentes que estão acondicionados em pequenas almofadas com pesos necessários para o 25 ml de água a serem analisadas;

- em seguida, preenche-se a outra célula de amostras com 25 ml da mesma água e coloca-se no respectivo compartimento. Coloca-se a escala que se refere ao elemento ou composto a ser analisado, ajustando o botão de comprimento de onda para o comprimento desejado e ajusta-se assim o zero;

- coloca-se agora a amostra com os reagentes no compartimento da célula e lê-se a quantidade diretamente em mg/l.

- Sulfato

As determinações de sulfato foram realizadas pelo método turbidimétrico com comprimento de onda 450 nm (APHA St. Mt. 13th ed., 334 - 1971). A precisão é $\pm 1,5\%$.

- Fosfato

As dosagens foram feitas pelo método de ácido ascórbico com comprimento de onda de 700 nm (APHA St.Mt. 13th ed., 532 - 1971).

- Brometo

A determinação de brometo foi feita pelo método de ortotolidine, O-Toliver (Registered Trademark of HACH CHEMICAL COMPANY), com comprimento de onda de 435 nm.

- Iodeto

Essas análises foram feitas de acordo com o método de "Leuco Crystal Violet", com comprimento de onda de 500 nm (J. AWWA, 59, 471 - 1967).

- Fluoreto

A medida de fluoreto foi bastante delicada. Utilizou-se o método de SPADNS, que é o mais utilizado, com comprimento de onda 580 nm (APHA St.Mt. 13th ed., 174 - 1971).

- Amonio

A análise de amonio foi realizada pelo método tradicional de Nessler, com comprimento de onda de 425 nm (APHA St. Mt. 13th ed., 226 - 1971).

- Nitrito

O nitrito foi analisado pelo método de diazotização com NitriVer III (Registered Trademark of HACH CHEMICAL COMPANY), com comprimento de onda de 500 nm.

- Nitrato

O método utilizado para essa determinação foi de redução por cádmio com NitraVer V (Registered Trademark of HACH CHEMICAL COMPANY), com comprimento de onda de 500 nm.

- Sílica

A concentração em sílica foi determinado pelo método de Silicomolibdato com comprimento de onda de 410 nm (APHA St. Mt. 13 th ed., 303 - 1971).

- Ferro

O teor em ferro total foi determinado pelo método 1,10 - Fenantrolina, com comprimento de onda 510 nm (APHA St. Mt. 13th ed., 189 - 1971).

- Alumínio

A concentração do alumínio nas águas, foi determinada pelo método de Eriocromo cianina R, com comprimento de onda de 533 nm (APHA St.Mt. 13th ed., 57 - 1971).

- Cromo

A concentração em cromo total (Cr III e Cr VI) foi realizada pelo método 1,5 - Difenilcarbohidrazida, com comprimento de onda de 540 nm (APHA St.Mt. 13th e., 156 - 1971).

- Cobre

O cobre foi analisado pelo método de Cuprethol, com comprimento de onda de 435 nm (APHA St.Mt. 13th ed., 164 - 1971).

- Zinco

As análises para determinação do zinco foram feitas pelo método de Zincon com ZincoVer I e II (Registered Trade mark of HACH CHEMICAL COMPANY), com comprimento de onda de 620 nm (APHA St.Mt. 13th ed., 302 - 1971).

3.1.6. Coleta da água de chuva

A coleta contínua de água da chuva foi feita em garrafas de polietileno, novas, na Estação da Estrada de Ferro-FEPASA - Posto Pluviométrico C3 - 34, Águas da Prata. Outros dados, tais como quantidade e duração referentes a precipitação, também foram anotados. As garrafas foram hermeticamente fechadas para evitar a evaporação e rotuladas com a data da precipitação.

As amostras diárias coletadas foram guardadas para compor a quantidade total do mês.

3.2. TRABALHOS DE LABORATÓRIO

As amostras de águas das fontes e da chuva, para determinação de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e D/H, assim como Ca, Mg, Na e K, foram enviadas a CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura), de Piracicaba.

Os pequenos frascos com as amostras de água para determinação da radioatividade, imediatamente após a chegada do campo, foram levadas ao IEA (Instituto de Energia Atômica), USP.

3.2.1. Relação de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e D/H

As determinações dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ foram feitas

pelo método de equilíbrio isotópico entre H_2O e CO_2 (EPSTEIN and MAYEDA, 1953) com pequenas modificações. Os valores de δD foram determinados segundo a metodologia descrita por FRIEDMAN, (1953) e FRIEDMAN and HARDCASTLE, (1970). Todos os valores são referidos ao padrão SMOW (Standard Mean Ocean Water), (CRAIG, 1961a) e os desvios analíticos são inferiores a $0,2 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$ para $\delta^{18}O$ e a $2 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$ para δD .

3.2.2. Determinação de radioatividade

As determinações de radioatividade foram realizadas no IEA, com a determinação do teor em ^{222}Rn segundo a metodologia de detectores líquidos de cintilação. O espectrômetro de cintilador líquido empregado para a determinação do gás radônio em águas, foi o LKB WALLAC 81000. A metodologia está detalhadamente descrita por OLIVEIRA SAMPA e SZIKSZAY (no prelo).

3.2.3. Determinação da idade ou tempo de residência

Para determinar a idade da água de três fontes (Vitória, do Boi e Platina), pelo método do trítio, as amostras foram enviadas à Fundação da Universidade Federal de São Carlos, Estado de São Paulo, onde o enriquecimento das amostras foi efetuado por eletrólise. A contagem e cálculos foram realizados no Instituto de Energia Atômica da USP com o contador de cintilação líquida. O equipamento de contagem utilizado para a medição das amostras de água tritiada foi um espectrômetro de cintilação líquida, marca LKB WALLAC, modelo 81000.

3.2.4. Determinação de parâmetros químicos complementares

As análises químicas dos elementos Ca, Mg, Na, K, B, Pb e Ni foram realizadas no laboratório.

- Cálcio, Magnésio, Sódio e Potássio

A análise desses elementos foi feita pelo método de absorção atômica nos laboratórios do CENA, Piracicaba.

- Boro

O teor em boro foi determinado com o aparelho "HACH - Espectrofotômetro", descrito mais adiante, com o método Carmine, com comprimento de onda 585 nm (APHA St.Mt. 13th ed., 72 - 1971).

- Chumbo

A análise do conteúdo de chumbo nas águas foi feita com o método de Ditizona com comprimento de onda 518 nm (L.J. SNYDER, Anal. Chem., 19, 684 - 1947).

- Níquel

A concentração de níquel foi determinada com o método de Heptoxima, com comprimento de onda 430 nm (Chimie Analytique, 36, 43 - 1954).

3.2.5. Tratamento dos dados

3.2.5.1. Cálculos preliminares

a) Verificação da validade das análises

Após completadas as análises químicas no laboratório, foram feitos os cálculos para obter o equilíbrio iônico para a verificação da validade das análises. Desta forma as quantidades dos elementos ou compostos indicados em mg/l foram transformados em m.e.q./l (miliequivalente por litro).

Os estudos químicos mostram que a capacidade química da reação de um elemento em solução não depende do seu teor em peso de sal dissolvido, mas antes do número de equivalentes entrando em reação. É por isso que os resultados são expressos em miligrama valência por litro. Essa quantidade é designada pe-

lo termo de miliequivalente. O miliequivalente é obtido, dividindo o peso do elemento, expresso em mg/l pela sua equivalência química o que é igual a:

$$\text{Equivalente} = \frac{\text{Peso atômico em mg}}{\text{Valência}}$$

Os números assim obtidos são as quantidades em reação (reacting value) que são designados após STABLER pela letra "r".

As somas de quantidades em reação de cátions e ânions devem ser sensivelmente iguais.

b) Cálculo do erro

O passo seguinte é a verificação do erro presente. O erro é obtido:

$$e = \frac{r(\sum \text{cátions} - \sum \text{ânions})}{r(\sum \text{cátions} + \sum \text{ânions})} \times 100$$

e expresso em %. É admitido um erro de $\pm 10\%$ nas análises das águas. No presente estudo as análises que apresentaram um erro superior a $\pm 10\%$, foram refeitas.

c) Cálculos referentes à condutividade

Outro tipo de cálculo que é feito é a transformação de condutividade elétrica medida à temperatura da água no campo para a temperatura de 25°C usada nos países de clima tropical ou subtropical para melhor comparação. Para essa finalidade existe uma tabela com os fatores de transformação (LOGAN, 1965).

Utiliza-se a condutividade para determinar a concentração de sólidos totais dissolvidos, o que é feito com um gráfico onde são correlacionados a condutividade em $\mu\text{mho/cm}$ a três temperaturas dadas, 15°C, 20°C e 25°C, com sólidos totais dissol

vidos. Esses dados servem para controle das análises químicas, de onde a soma de todos os cátions e de ânions (não incluindo a SiO_2) deve ser mais ou menos aproximado àquela fornecida pelo gráfico da condutividade e sólidos totais dissolvidos.

3.2.5.2. Diagramas triangulares

Admitindo a validade das análises, os valores em miliequivalente são colocados em porcentagem, no diagrama de Piper para comparação e classificação.

3.2.5.3. Gráficos

Para melhor visualizar as variações dos elementos e compostos, esses foram colocados nos gráficos no papel monolog em m.e.q./l ou mg/l.

3.2.6. Tratamento Estatístico

Na segunda parte dessa pesquisa foi realizado um estudo estatístico para a verificação de existência de correlacionamentos e de equilíbrio água/mineral.

Esses estudos foram feitos com os seguintes programas de computador:

1. Programa "CORELE" - calcula a média, a variância, o tipo desvio e matriz de variação;

2. Programa "ACP" (Analyse en Composantes Principales) que a partir da matriz de correlação, calcula os eixos fatoriais, assim como as coordenadas das variáveis sobre seus eixos e igualmente as coordenadas dos indivíduos;

3. Programa "WATEQ" - tem como objetivo calcular os diferentes equilíbrios químicos suscetíveis de intervir nas águas naturais. Esse programa permite calcular, segundo os resul

tados das análises químicas, a distribuição das espécies aquosas suscetíveis de coexistirem e efetuar os testes de saturação dessa água em relação a um grande número de minerais;

4. Programa "PIPOUST" (PIPER) - calcula a porcentagem em miliequivalentes por litro dos ânions e cátions que são colocados no diagrama de Piper.

Os programas acima mencionados foram executados com o computador tipo HEWLETT - PACKARD 9824A que trabalha com fitas K-7 ou disco, no Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Departement de Laboratoire, Service de Géochimie, Orléans La Source, França.

C A P Í T U L O I I

Análise dos Resultados

1. PARÂMETROS FÍSICOS E FÍSICO-QUÍMICOS

Durante o período de um ano (maio 1978 - abril 1979) foram efetuadas determinações de pH, condutividade e radioatividade, assim como medidas de vazão para caracterizar e acompanhar a variação desses parâmetros nas águas das oito fontes.

1.1. DADOS OBTIDOS

1.1.1. pH, condutividade e radioatividade

Os resultados das medidas de pH, condutividade elétrica e radioatividade encontram-se nas tabelas I a VIII (ANEXO A).

1.1.2. Temperatura

Os valores de temperatura da água são apresentados juntamente com as temperaturas do ar para o estudo de uma possível correlação entre as duas. Isto possibilita verificar a existência de uma possível influência da temperatura do ar sobre a temperatura das águas das fontes e com isso tentar conhecer a profundidade de suas circulações. A temperatura das águas subterrâneas é correlacionada com a profundidade admitindo-se o grau geotérmico como sua origem. Os resultados dessas medidas encontram-se nas tabelas IX a XV, (ANEXO A).

1.1.3. Vazão

As medidas de vazão das fontes Vitória, Platina e do Boi, encontram-se na tabela XXXVI (ANEXO A) e são plotados na Figura 50, (página 154).

Observa-se a existência de variação de vazão das águas das fontes Vitória e do Boi correlacionada com a chuva, assunto tratado no capítulo V. A vazão da Fonte Platina mantém-se quase sem nenhuma variação.

Fig. 2-VARIAÇÃO DE pH DAS ÁGUAS DAS FONTES
DURANTE DOZE MESES

1.2. VARIAÇÃO DOS DADOS NO PERÍODO MAIO 1978 - ABRIL 1979

As observações das variações dos parâmetros temperatura, condutividade elétrica e gás carbônico durante o período de um ano é importante porque várias mudanças podem acontecer.

Assim as variações de temperatura podem provocar modificação das constantes de equilíbrio dos elementos em solução. Afim de estabelecer um novo equilíbrio químico à temperatura ambiente, reações químicas ocorrerão, podendo provocar a precipitação dos sais, modificar as relações e outros.

1.2.1. Comportamento do pH

Com relação aos valores de pH observa-se a existência de dois grupos distintos de fontes (Figura 2). Um grupo apresenta valores entre 4 e 5 e corresponde às águas das fontes surgentes de arenitos, enquanto que o outro grupo, com pH variando entre 5,3 a 6,5, corresponde às águas surgentes de rochas vulcânicas. Águas alcalinas têm valores de pH geralmente elevados, mas o gás carbônico, quase sempre existente, provoca um efeito tampão e o pH tende diminuir.

Existe semelhança no comportamento do pH das águas das fontes Prata-Antiga, Prata-Nova e Vitória e do Boi e Prata-Radioativa, refletindo tanto litologias semelhantes como proximidade na localização.

O comportamento não é exatamente o mesmo durante o ano. Pode-se generalizar que os valores mais elevados de pH são observados no fim do inverno e começo da primavera, ou seja, na época quando as precipitações atmosféricas são menores. Os valores mais baixos são observados, em geral, durante ou após a estação chuvosa, dependendo da resposta da fonte às precipitações, admitindo-se assim ser a precipitação atmosférica (com pH geralmente ao redor de 5) a principal responsável da variação de pH, seguida pela litologia e profundidade da circulação da água.

Na Figura 5 (página 38), observa-se uma correla

Fig. 3 - VARIAÇÃO DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS ÁGUAS
(à T = 25°C) DAS FONTES, DURANTE DOZE MESES

ção relativamente boa, entre o pH e o Zn, HCO_3^- e a condutividade nas águas surgentes de arenitos. Sabe-se que o pH está estreitamente ligado com a concentração de HCO_3^- , que por sua vez, está ligado com a condutividade, assim como a solubilidade do zinco que é controlado pelo pH do meio.

Na Figura 6 (página 39), observa-se a correlação relativamente boa entre o pH, bicarbonato e o fluoreto das águas provenientes de rochas vulcânicas de onde se admite que o pH é um fator importante na concentração em solução do fluoreto.

1.2.2. Condutividade

Observa-se a existência de três grupos distintos de fontes com relação à condutividade (Figura 3). As fontes que apresentam valores mais baixos, variando entre 24 e 147 $\mu\text{mho/cm}$, correspondem às águas surgentes de arenitos, valores médios, entre 1.159 a 1.562 $\mu\text{mho/cm}$, referem-se às águas surgentes de rochas vulcânicas (Fonte Platina) e de litologias mistas, tais como rochas vulcânicas com aluvião (Fonte Vitória). As fontes de valores mais elevados de condutividade, variando entre 2.180 a 4.503 $\mu\text{mho/cm}$, correspondem às águas surgentes de diabásios (fontes Prata-Antiga e Prata Nova) e de rocha vulcânica de profundidade (Fonte Paiol). A razão dessa separação em grupos não é devido somente a diferenças litológicas, mas também a profundidade. Sabe-se que a condutividade elétrica nas águas corresponde à quantidade de sais dissolvidos e que, em profundidade, onde a circulação da água é mais lenta, existe maior possibilidade de dissolução e mineralização da água.

As águas mais mineralizadas são das fontes Paiol, com profundidade de 133 m, Prata-Nova 15,90 m e Prata-Antiga com profundidade mais ou menos de 13 m, todas captadas por perfuração.

As fontes Vitória e Platina são surgências naturais cujas profundidades não são conhecidas. No entanto, pelo conteúdo variável em oxigênio dissolvido admite-se ter havido

Fig. 4 - VARIAÇÃO DA RADIOATIVIDADE NAS ÁGUAS DAS FONTES, DURANTE DOZE MESES

FIGURA 5 - Triângulo das correlações experimentais (fontes do Boi, Prata-Radioativa e Villela)

	T	pH	O ₂	I	Cond	Rad	SiO ₂	Ca	Mg	Na	K	F	Cl	SO ₄	PO ₄
T	1,000														
pH	-0,066	1,000													
O ₂	0,301	-0,138	1,000												
I	0,065	-0,071	-0,106	1,000											
Cond	-0,100	<u>0,527</u>	-0,361	0,008	1,000										
Rad	-0,285	-0,345	0,219	-0,143	-0,401	1,000									
SiO ₂	0,216	0,413	-0,159	-0,126	0,220	-0,397	1,000								
Ca	-0,113	0,226	-0,375	-0,049	<u>0,664</u>	<u>[-0,488]</u>	0,390	1,000							
Mg	-0,022	0,376	-0,245	0,145	<u>0,793</u>	<u>[-0,574]</u>	0,400	<u>0,720</u>	1,000						
Na	0,087	0,364	-0,037	0,010	0,243	-0,133	-0,178	-0,283	-0,116	1,000					
K	-0,332	0,393	0,060	-0,218	0,336	<u>0,411</u>	-0,022	-0,101	0,025	0,089	1,000				
F	0,035	-0,118	0,054	0,127	-0,219	-0,060	-0,033	-0,190	-0,134	0,030	-0,127	1,000			
Cl	0,124	0,069	-0,072	-0,144	0,397	0,113	-0,337	0,003	-0,020	0,315	0,346	-0,142	1,000		
SO ₄	-0,347	-0,065	0,076	0,200	-0,129	0,321	-0,123	-0,260	-0,086	-0,055	0,195	-0,084	-0,195	1,000	
PO ₄	0,055	-0,040	-0,174	0,331	<u>0,603</u>	-0,074	-0,075	0,413	<u>0,536</u>	-0,083	0,068	-0,130	0,336	0,079	1,000
NO ₂	-0,053	-0,281	-0,175	0,128	-0,178	0,100	0,243	-0,011	-0,088	-0,242	-0,103	-0,139	-0,193	-0,089	0,085
NO ₃	0,038	-0,074	-0,076	-0,251	0,402	0,251	-0,305	0,200	0,069	0,032	0,288	-0,313	<u>0,728</u>	-0,060	<u>0,577</u>
Fe	0,023	<u>0,301</u>	-0,150	0,447	0,340	-0,236	0,260	0,444	0,379	-0,186	-0,044	-0,117	-0,131	-0,053	0,376
Zn	-0,204	<u>0,587</u>	-0,123	0,126	<u>0,514</u>	-0,098	0,481	0,266	0,412	0,079	0,459	-0,218	0,075	0,141	0,320
Cr	0,063	0,080	-0,069	0,040	0,119	-0,160	0,415	0,235	0,273	-0,123	-0,007	-0,216	-0,160	0,247	0,137
Br	0,097	-0,044	0,016	0,074	-0,239	0,025	0,252	-0,107	-0,200	-0,080	0,039	0,096	-0,214	0,082	-0,208
HCO ₃	-0,080	<u>0,543</u>	-0,364	0,063	<u>0,937</u>	<u>[-0,546]</u>	0,365	<u>0,759</u>	<u>0,862</u>	0,167	0,142	-0,140	0,151	-0,221	0,481

FIGURA 6 - Triângulo das correlações experimentais (fontes: Platina, Prata-Antiga, Prata-Nova, Paio e Vitória)

	T	pH	O ₂	I	Cond	Rad	SiO ₂	Ca	Mg	Na	K	F	Cl	SO ₄	PO ₄	NO ₂	NO ₃	Fe	Zn	Cr	Br	HCO ₃
	1,000																					
pH	0,209	1,000																				
O ₂	0,135	-0,077	1,000																			
I	-0,299	0,207	-0,099	1,000																		
Cond	0,054	0,470	-0,210	<u>10,6951</u>	1,000																	
Rad	-0,368	-0,349	-0,003	0,274	-0,259	1,000																
SiO ₂	-0,116	0,090	0,300	0,462	0,100	-0,003	1,000															
Ca	<u>-0,590</u>	-0,090	-0,260	0,274	0,209	0,012	0,012	1,000														
Mg	<u>-0,502</u>	-0,002	-0,237	0,327	0,262	-0,095	0,005	<u>0,831</u>	1,000													
Na	0,270	0,490	-0,119	0,454	<u>0,888</u>	-0,447	0,037	-0,104	-0,008	1,000												
K	-0,097	-0,111	0,223	0,159	-0,039	0,345	0,144	0,088	0,017	-0,091	1,000											
F	<u>10,6621</u>	<u>10,5161</u>	0,035	-0,227	0,248	<u>-0,696</u>	-0,070	-0,315	-0,233	0,463	0,211	1,000										
Cl	-0,322	0,198	-0,083	0,213	0,341	-0,032	-0,159	0,331	0,437	0,276	0,089	-0,044	1,000									
SO ₄	-0,131	0,397	-0,078	<u>10,769</u>	<u>10,741</u>	-0,233	<u>10,513</u>	0,166	0,314	<u>10,6511</u>	0,001	0,107	0,201	1,000								
PO ₄	-0,191	-0,201	-0,183	-0,150	-0,102	-0,023	-0,192	0,249	0,046	-0,143	-0,180	-0,082	0,058	-0,248	1,000							
NO ₂	-0,091	0,141	0,315	0,382	-0,011	0,047	<u>10,6721</u>	0,032	0,082	-0,070	0,123	-0,002	-0,213	-0,338	-0,087	1,000						
NO ₃	-0,027	0,448	-0,189	0,023	0,075	0,000	-0,252	0,053	0,214	0,025	-0,051	0,154	0,413	0,027	0,016	-0,050	1,000					
Fe	-0,043	-0,226	0,118	0,047	-0,214	-0,050	0,315	0,017	0,103	-0,223	0,022	-0,053	-0,169	-0,019	-0,107	0,234	-0,190	1,000				
Zn	-0,304	0,350	-0,178	<u>10,854</u>	<u>10,712</u>	0,236	0,272	0,326	0,382	0,469	0,111	-0,124	0,451	<u>10,6331</u>	-0,009	0,209	0,238	-0,074	1,000			
Cr	-0,217	0,053	-0,073	<u>10,639</u>	0,430	0,286	0,187	0,380	0,289	0,209	0,110	-0,228	0,170	0,384	0,071	0,138	0,017	-0,081	<u>10,5701</u>	1,000		
Br	0,369	-0,009	0,262	-0,572	-0,529	-0,229	0,009	-0,419	-0,341	-0,325	-0,081	0,280	-0,368	-0,278	0,017	0,119	0,091	0,102	<u>10,5671</u>	-0,511	1,000	
HCO ₃	0,139	<u>10,5221</u>	-0,178	<u>10,5011</u>	<u>10,529</u>	<u>10,529</u>	0,050	0,194	0,255	<u>10,6921</u>	-0,110	0,434	0,324	<u>10,6691</u>	-0,053	-0,035	0,073	-0,193	<u>10,5331</u>	0,274	-0,387	1,000

mistura de águas de profundidade com águas subsuperficiais.

As fontes emergentes de arenitos mostram mineralização bem menor, devido principalmente, à litologia, sendo que os arenitos são constituídos na sua maior parte, de quartzo cuja dissolução é mais difícil. Ainda a causa da menor mineralização no caso das águas provenientes de arenitos, é que essas águas tem uma circulação subsuperficial, comprovada pela maior concentração de oxigênio dissolvido.

Variação mais acentuada na condutividade observa-se nas águas das fontes que circulam nos arenitos, mostrando uma diminuição nos seus valores durante os meses de verão quando a precipitação atmosférica é maior. Sendo a infiltração mais fácil que em outras rochas, pode ocorrer uma diluição das águas que nelas circulam.

Na Figura 5 observa-se a correlação muito boa entre a condutividade e o teor em HCO_3 e Mg, e relativamente boa, com o Ca, PO_4 e Zn, mostrando esses elementos e compostos como os responsáveis pela condutividade nas águas emergentes de arenitos.

Na Figura 6 observa-se que a condutividade apresenta muito boa correlação com o HCO_3 e Na, em seguida com o SO_4 e Zn, mostrando os elementos e compostos dissolvidos como responsáveis pela condutividade nas águas provenientes de rochas vulcânicas.

1.2.3. Radioatividade

Na Figura 4 observa-se também a separação das fontes em três grupos de radioatividades diferentes. As águas que se apresentam com radioatividade mais baixa são as da Fonte Paiol, pois essas águas emergem de certa profundidade.

As fontes Platina, Prata-Antiga e Prata-Nova que surgem de fonolitos e diabásios e a Fonte Prata-Radioativa surgindo de arenitos, apresentam radioatividade mais elevada.

As águas mais radioativas são das fontes do Boi, Vitória e Villela, surgindo de arenitos (do Boi e Villela) e de fonolito e diabásio cobertos por aluvião arenosa (Vitória).

A radioatividade natural da água provém dos elementos radioativos suspensos em forma de colóides ou dissolvidos.

Entre os elementos responsáveis pela radioatividade das águas, o gás radônio é o mais abundante. Os três isótopos que ocorrem naturalmente são o ^{222}Rn com meia-vida de 3,82 dias, o ^{220}Rn com meia-vida de 54 segundos e o ^{219}Rn com meia-vida de 3,92 segundos respectivamente membros das séries do ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U . O que melhor caracteriza uma água radioativa é o ^{222}Rn , isótopo mais abundante em consequência de sua meia-vida razoavelmente longa quando comparada com a de seus outros isótopos.

A sua incorporação à água acontece quando esta atravessa uma zona portadora de ^{226}Ra , com ou sem presença de urânio, ou quando o ^{222}Rn emanado por essa zona, atinge um lençol localizado dentro do alcance da difusão do gás.

O teor do gás radônio nas águas está relacionado com vários fatores, a saber: litologia da zona percorrida pela água, extensão da superfície de contato entre as águas e as rochas, pressão e temperatura, tempo de trânsito da água desde o sub-solo até o local de afluência e a composição química da água.

A origem da radioatividade nas águas das fontes estudadas está correlacionada com os minerais radioativos encontrados no planalto que são: zircão, badelleyta e minerais de tório não identificados, monazita, apatita, eudialita, etc. em que os elementos radioativos ocorrem como traços (FUJIMORI, 1974).

Testemunho de sondagem de 110 m de profundidade mostrou concentração em urânio U_3O_8 de 0,23% no centro do planalto (FUJIMORI, 1974). Ainda segundo esse autor, a presença de minerais primários de urânio e tório ainda não foi confirmada e os minerais secundários uraníferos também são raros, sendo a autunita a única encontrada.

Fig. 7 - GRÁFICO BIDIMENSIONAL DE CORRELACIONAMENTO DA RADIOATIVIDADE COM OS DEMAIS PARÂMETROS (Fontes: do BOI, PRATA-RADIOATIVA E VILLELA)

Segundo FRAYA (1957) as fraturas da formação arenítica de Águas da Prata são preenchidas por um material amarelo muito argiloso, contendo em geral, de 0,1 a 0,2% de óxido de urânio (U_3O_8).

Para estudar a variação da radioatividade, assim como o correlacionamento dessa variação, foi feito o tratamento estatístico pelos programas de computador "CORELE" e "ACP" (Analyse en Composantes Principales). Foram tratados os dados das três fontes que surgem dos arenitos primeiramente, por serem relativamente os mais radioativos.

O triângulo das correlações experimentais (Figura 5) mostra correlação inversa, não muito boa, da radioatividade com o magnésio e com o bicarbonato.

Em seguida foi feito o tratamento com o programa "ACP" (Analyse en Composantes Principales) que calcula as coordenadas das variáveis sobre seus eixos e igualmente as coordenadas dos indivíduos. Visualiza ainda as tendências gerais dos dados que são representados sobre um plano em duas dimensões.

O eixo F_1 é o preferencial de dispersão das medidas e o eixo F_2 mostra a variação sazonal.

Entre os resultados do programa obtém-se a percentagem de explicação ou de significação e o eixo cuja percentagem de explicação é o mais forte, ou seja, o que descreve melhor as amostras é o que deve ser utilizado. No caso é 24,87% e é um eixo HCO_3 -Ca-Mg. O segundo eixo fatorial é Na-K-Cl (14% de significação).

Os dados das análises foram plotados em relação aos dois eixos fatoriais, F_1 e F_2 no gráfico da Figura 7, onde se observa que a radioatividade está ligada com o oxigênio dissolvido e que varia inversamente com a sílica e ainda com a condutividade, bicarbonato, magnésio e cálcio. As águas mais ricas em sílica são as menos radioativas e as mais radioativas são ligadas com o nitrato, cloreto, potássio e sódio.

Fig. 8 - REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL DE DADOS MENSALIS DE RADIOATIVIDADE
(Fontes: 6-do BOI, 7-PRATA-RADIOATIVA, 8-VILLELA)

Observa-se que no outono e inverno (parte superior do eixo F_2); sem muita precipitação atmosférica, as águas têm mais cloreto e nitrato do que no verão (parte inferior do eixo F_2) quando são mais ricas em sílica.

Foram plotados nos eixos fatoriais os dados mensais de radioatividade (Figura 8) das três fontes, onde os números 6,7 e 8 correspondem as fontes do Boi, Prata-Radioativa e Villela, respectivamente e o segundo número do mês, começando com maio 1978. (Assim 8.20 significa Fonte Villela, análise de junho).

Na disposição dos dados das três fontes na Figura 8 observa-se também que o N° 8 (na esquerda) é o mais radioativo (Fonte Villela), em seguida o N° 6 (Fonte do Boi) e por último o N° 7 (Fonte Prata-Radioativa).

Traçando-se o eixo F_2 para cada água separadamente, que representa a variação sazonal, perpendicularmente ao eixo da radioatividade, observa-se uma separação, ou seja, um agrupamento acima e outro abaixo do eixo F_2 , nas três águas.

Na água N° 8 (Fonte Villela) um grupo que se encontra na parte superior do eixo F_2 inclui os números: 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.10 e 8.11 (correspondendo aos meses: maio, junho, agosto, início e fim de setembro, outubro, novembro 1978, fevereiro e março 1979), ou seja, os meses fim de outono-inverno-primavera e de novo retorna no início de outono.

Na parte inferior do eixo F_2 encontram-se os números: 8.8, 8.9 e 8.12 (correspondendo aos meses dezembro 1978, janeiro e abril 1979), ou seja, os meses de verão e começo de outono.

No caso da Fonte do Boi, os números 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.10, 6.11 e 6.12 encontram-se na parte superior do eixo F_2 , correspondendo aos meses: maio, junho, agosto, início e fim de setembro, outubro 1978 e fevereiro, março e abril 1979, ou seja, fim de outono-inverno, retornando para outono.

Fig 9 - GRÁFICO BIDIMENSIONAL DE CORRELACIONAMENTO DA RADIOATIVIDADE COM OS DEMAIS PARÂMETROS (Fontes: PLATINA, PRATA-ANTIGA, PRATA-NOVA, PAIOL E VITÓRIA)

Fig. 10 - REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL DE DADOS MENSIS DE RADIOATIVIDADE
(Fontes: 1- PLATINA, 2- PRATA - ANTIGA, 3- PRATA - NOVA, 4- PAIOL, 5 - VITÓRIA)

Na parte inferior do eixo F_2 encontram-se os números 6.7, 6.8 e 6.9 (novembro, dezembro e janeiro) representando primavera-verão.

No caso da Fonte Prata-Radioativa, os números 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.11 e 7.12 correspondendo aos meses: maio, junho, agosto, início de setembro 1978 e março e abril 1979, representam outono-inverno retornando ao outono, encontram-se na parte superior do eixo F_2 .

Os números 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9 e 7.10, correspondendo ao fim de setembro, outubro, novembro, dezembro 1978 e janeiro e fevereiro 1979, ou primavera-verão, encontram-se na parte inferior do eixo F_2 .

O mesmo tratamento foi feito separadamente para as outras cinco águas emergentes de rochas vulcânicas. Os dados dessas análises foram plotados com relação aos dois eixos fatoriais F_1 e F_2 (eixo F_1 com percentagem de explicação ou significação 27,21%), no gráfico da Figura 9, onde observa-se que a radioatividade nessas águas é ligada ao potássio e que varia inversamente com a temperatura e o fluoreto, e ainda com a condutividade, bicarbonato, sódio e sulfato. As águas mais ricas em fluoreto são as menos radioativas e as mais radioativas são ainda ligadas com o zinco e iodeto.

Na disposição dos dados na Figura 10 observa-se que o N° 5 (Fonte Vitória) é o mais radioativo e N° 4 (Fonte Paiol) o menos radioativo e o mais rico em fluoreto.

Traçando o eixo F_1 , para cada água que representa nesse caso, a variação sazonal, perpendicularmente sobre os eixos de variação de radioatividade (F_2), observa-se uma separação, ou seja, um agrupamento acima e outro abaixo do eixo F_1 .

Na água N° 1 (Fonte Platina), o grupo que se encontra na parte superior do eixo F_1 , inclui os números 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 e 1.12 (correspondendo aos meses: junho, agosto, início e fim de setembro, outubro, novembro, dezembro, janeiro e abril), ou seja, inverno-primavera-verão.

Na parte inferior do eixo F_1 , encontram-se os números: 1.1, 1.10 e 1.11 (meses: maio, fevereiro e março), ou seja, fim de verão-começo outono.

Na água Nº 2 (Fonte Prata-Antiga) os números da parte superior são: 2.5, 2.6, 2.10, 2.11 e 2.12 (correspondendo aos meses: fim de setembro, outubro, fevereiro, março e abril), ou seja, outono e começo de primavera, ou as meias-estações.

Na parte inferior do eixo F_1 , encontram-se os números: 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.7, 2.8 e 2.9 (correspondendo aos meses: maio, junho, agosto, começo de setembro, novembro, dezembro e janeiro), ou seja, inverno-primavera-começo de verão.

Na água Nº 3 (Fonte Prata-Nova) os números que se encontram na parte superior são: 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.8, 3.10, 3.11 e 3.12 (correspondendo aos meses: agosto, início e fim de setembro, outubro, dezembro, fevereiro, março e abril), ou seja, inverno-primavera e alguns meses de verão retornando para outono.

Na parte inferior encontram-se os números: 3.1, 3.2, 3.7 e 3.9 (meses: maio, junho, novembro e janeiro), ou seja, fim de outono-começo inverno e fim de primavera-começo verão.

Na água Nº 4 (Fonte Paiol) os números que se encontram na parte superior são: 4.1, 4.5, 4.6 e 4.8 (correspondendo aos meses: maio, fim de setembro, outubro e dezembro), ou seja, fim de outono, primavera e começo de verão.

Na parte inferior encontram-se os números: 4.2, 4.3, 4.4, 4.7, 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 (correspondendo aos meses: junho, agosto, início de setembro, novembro, janeiro, fevereiro, março e abril), ou seja, inverno-primavera e outono.

Na água Nº 5 (Fonte Vitória) na parte superior encontram-se os números: 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 (correspondendo aos meses: junho, agosto, início e fim de setembro e outubro), ou seja, inverno-primavera.

Na parte inferior os números são: 5.1, 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 (correspondendo aos meses: maio, novembro, dezembro, janeiro, fevereiro, março e abril), ou seja, outono, primavera-verão-outono.

Observa-se que a variação da radioatividade nas águas durante o ano é ligada com as estações, mais exatamente com a precipitação atmosférica. Nas águas mais radioativas que surgem de arenitos, os valores de radioatividade são mais elevados nas estações de outono-inverno-primavera e menor no verão quando a precipitação atmosférica é maior, provocando uma diluição na água diminuindo assim a sua radioatividade.

Existe porém, uma diferença no comportamento da separação das estações. De maio até início de setembro (inverno) todas as águas mostram igual comportamento, continuando o mesmo no fim de setembro e outubro nas águas das fontes do Boi e Villela, sendo que as duas surgem de arenito silicificado semelhante e que são as duas mais radioativas. De novo, em dezembro e janeiro (verão) todas as três mostram comportamento igual assim como em março.

As fontes do Boi e Prata-Radioativa são parecidas em novembro e abril, ou seja, nas meias estações, sendo que essas duas localizam-se perto uma da outra.

Finalizando, nas estações definidas todas as três águas mostram comportamento igual na variação da radioatividade e somente nas meias-estações nota-se uma diferenciação, refletindo as litologias diferentes de um lado, e aquíferos próximos, do outro lado.

No caso das fontes que surgem de rochas vulcânicas e diabásios, e que apresentaram valores de radioatividade mais baixos, observou-se que a radioatividade mais elevada ocorre nas estações fim de verão-início de outono (Fonte Platina); fim de outono-inverno e fim de primavera-início de verão (Fonte Prata-Antiga); fim de outono-início de inverno e início de verão (Fonte Prata-Nova); fim de outono-inverno e fim de verão-início de outono (Fonte Paiol) e primavera-verão-início de outono (Fon-

te Vitória). Geralmente, os valores mais elevados de radioatividade encontram-se nas estações primavera-verão-outono e os mais baixos outono-inverno, portanto contrário as águas emergentes de arenitos. A razão desse comportamento decorre da diluição das águas das fontes, que se processa durante o verão chuvoso. No caso das águas emergentes de aquíferos menos profundos ou sub-superficiais (arenitos) sua ação é imediata, sendo assim a radioatividade menor nos meses de verão. Já no caso das águas surgentes de aquíferos mais profundos (rochas vulcânicas), a diluição sofre um atraso, sentindo-se sua ação somente na época de outono-inverno.

Ainda as seguintes observações foram feitas com relação às águas surgentes de rochas vulcânicas:

A Fonte Paiol foi que apresentou a mais baixa concentração de radônio e a mais alta concentração de sólidos totais dissolvidos, surgindo de maior profundidade.

Na Fonte Prata-Antiga a concentração de ferro variou inversamente com a concentração de radônio, durante os doze meses. De maio a setembro a concentração de cloreto variou proporcionalmente com a concentração de radônio e partir de outubro inversamente.

Nas águas da Fonte Prata-Nova a concentração de radônio variou inversamente com a concentração de oxigênio dissolvido. Observou-se que o ferro e o cloreto variaram diretamente com a concentração de radônio.

Observou-se nos resultados que existe uma proporcionalidade direta na variação de radioatividade com os teores em cloretos nas águas das fontes Prata-Antiga, Prata-Nova, Vitória e Paiol, emergentes de diabásios e rochas vulcânicas. Não se observa essa proporcionalidade nas águas da Fonte Platina. Admite-se que a origem da radioatividade nas fontes emergentes de rochas vulcânicas não é a mesma daquela encontrada nos arenitos. A radioatividade nessas rochas relaciona-se à presença de óxido de urânio como cimento nos grãos de areia. Nas rochas vulcânicas estaria ligada a outros minerais possuidores de elementos radioa-

Fig.11 - COMPARAÇÃO DA TEMPERATURA DO AR E DA ÁGUA DA FONTE PRATA-ANTIGA

Fig.12 - COMPARAÇÃO DA TEMPERATURA DO AR E DA ÁGUA DA FONTE PRATA-RADIOATIVA

Fig.13- COMPARAÇÃO DA TEMPERATURA DO AR E DA ÁGUA DA FONTE PRATA - NOVA

Fig.14- COMPARAÇÃO DA TEMPERATURA DO AR E DA ÁGUA DA FONTE VITÓRIA

Fig.15-COMPARAÇÃO DA TEMPERATURA DO AR E DA ÁGUA DA FONTE DO BOI

Fig.16-COMPARAÇÃO DA TEMPERATURA DO AR E DA ÁGUA DA FONTE PLATINA

tivos portadores de cloro.

O oxigênio dissolvido variou inversamente com a radioatividade nas águas das fontes mais profundas (fontes Paiol e Prata-Radioativa) e diretamente nas águas da Fonte Vitória, onde existe a mistura de águas provenientes de fonolitos e diabásios mais profundos com as águas superficiais infiltradas. Desta maneira, a mencionada fonte tem o mesmo comportamento do que as emergentes de arenito e com radioatividade elevada semelhante a aquelas. A chuva variou inversamente também comprovando a variação do oxigênio dissolvido ligado as águas da chuva.

Verificou-se uma proporcionalidade de radioatividade com a profundidade, ou seja, as águas que emergem de maiores profundidades são as menos radioativas (fontes Paiol, 133 m, Prata-Antiga, aproximadamente 13 m e Prata-Nova, 15,9 m) e as de circulação subsuperficial, as mais radioativas (fontes Villela, do Boi, Prata-Radioativa e Vitória que é mistura de águas profundas e subsuperficiais).

1.2.4. Temperatura

Com os dados das tabelas IX - XV (ANEXO A) confeccionaram-se os gráficos de Figuras 11 a 17.

Observa-se nas Figuras 11 e 15 (fontes Prata-Antiga e do Boi) que as temperaturas dessas águas não acompanham a variação da temperatura do ar, mantendo-se constantes. Sabendo-se que a surgência da água da Fonte Prata-Antiga encontra-se cerca de 13 m de profundidade, constata-se que a temperatura do ar não influi sobre a da água que circula nesta profundidade. As águas da Fonte do Boi circulam no arenito bastante silicificado e de acordo com os dados isotópicos de oxigênio-18 a recarga das águas ocorre em regiões distantes do local da fonte o que poderia ser responsável pela uniformização da temperatura da água.

Nos gráficos das Figuras 12, 13, 14 e 16 (fontes Prata-Radioativa, Prata-Nova, Vitória e Platina, respectivamente) observam-se pequenas variações na temperatura dessas águas. Nas

Fig.17- COMPARAÇÃO DA TEMPERATURA DO AR E DA ÁGUA DA FONTE VILLELA

águas da Fonte Prata-Nova a variação da temperatura não acompanha a temperatura do ar. Estando sua captação a 15,90 m de profundidade, não deveria mostrar variação alguma, salvo, que exista participação de águas superficiais infiltrando através de sedimentos aluvionais na baixada onde se localiza essa fonte. A Fonte Vitória, com temperatura ao redor de 22°C, mostra uma variação cuja razão deve ser semelhante ao da Fonte Prata-Nova, local onde se encontram bastante próximas essas duas fontes. A temperatura das águas da Fonte Platina é quase constante, com pequenas variações ao redor de 24,5°C, sem refletir a temperatura do ar. Essa variação com a diminuição da temperatura nos meses de outubro e novembro, reflete talvez a influência das chuvas ou da infiltração por parte do córrego. Tal ocorre quando a quantidade da chuva aumenta a partir dos mesmos meses e quando ocorre ligeiro aumento da vazão, que por sua vez indica infiltração da água do mencionado córrego.

A temperatura das águas da Fonte Villela é bastante variável, acompanhando a variação da temperatura do ar (Figura 17). A água deve ter circulação subsuperficial sem grande tempo de residência.

Dessa maneira, verificou-se que a temperatura das águas das fontes acima estudadas não são influenciadas pela temperatura do ar, com a exceção da água da Fonte Villela, sendo essa água de circulação subsuperficial e as restantes, consequentemente, de circulação mais profunda.

A circulação em profundidade das águas das fontes Prata-Antiga e Prata-Nova, assim como da Fonte Prata-Radioativa, está confirmada ainda pelos baixos teores em oxigênio dissolvido, assunto que será tratado no parágrafo 2 desse capítulo.

Não se observa correlacionamento de temperatura com nenhum outro parâmetro das águas provenientes de arenitos (Figura 5), porém existe uma correlação da temperatura com o teor em fluoreto nas águas provenientes de rochas vulcânicas (Figura 6), confirmando o papel da temperatura na solubilização do fluoreto.

1.3. RESUMO

Dos resultados das determinações dos parâmetros físicos e físico-químicos pode se concluir que as águas se separam em dois grupos quanto o pH, ou seja, umas emergentes de rochas vulcânicas com pH mais elevado devido ao conteúdo predominante de metais alcalinos nessas águas, e outras emergentes de arenitos constituídos principalmente de sílica, com valores de pH mais baixos.

A variação observada nos valores de pH, admite-se como sendo correlacionada com a precipitação atmosférica, sendo que os valores de pH mais baixos correspondem às quantidades maiores de precipitação atmosférica e os mais elevados as estações secas.

Com base na condutividade as águas podem ser agrupadas em três grupos. Essa separação é ligada à litologia (rochas vulcânicas) e à profundidade, no caso das águas das fontes Paiol, Prata-Nova e Prata-Antiga e à litologia somente no caso das águas das fontes Vitória, Platina (fonolitos, diabásio e aluvião e fonolito, respectivamente) e do Boi, Prata-Radioativa e Villela (arenitos).

Uma variação na condutividade é observada nas águas que circulam nos arenitos e é correlacionada com a precipitação atmosférica que dilui as águas de circulação menos profunda.

A radioatividade também separa as águas em três grupos, porém distintos dos anteriores. As mais radioativas, fontes Villela, Vitória e do Boi são ligadas com o material radioativo disseminado nos interstícios do arenito, no caso das águas das fontes Villela e do Boi, e nos aluviões arenosas da água da Fonte Vitória. Nas fontes restantes a radioatividade está correlacionada com minerais zircono-uraníferos e são de radioatividade mais baixa.

Observou-se também que quanto mais profundas são as circulações das águas (fontes Paiol e Prata-Antiga) tanto menor é a radioatividade. A proporcionalidade da radioatividade das

águas com a profundidade poderá ser explicada pela existência de decaimento do ^{222}Rn durante a ascensão da água.

Observa-se na variação da radioatividade uma separação em dois grupos que correspondem às duas estações de seca e chuvosa, admitindo assim, que a variação na radioatividade é correlacionada com a precipitação atmosférica.

A temperatura das águas das fontes não é influenciada pela temperatura do ar, com exceção da água da Fonte Villela, que é de circulação subsuperficial.

Entre as vazões medidas de três fontes, duas delas (fontes Vitória e do Boi) mostraram variação com as chuvas e uma (Fonte Platina) não mostrou influência das precipitações.

2. PARÂMETROS QUÍMICOS

As águas das fontes apresentam características químicas que dependem das condições locais.

A água da chuva carregada de ácido carbônico dissolvido da atmosfera percola através do solo e das rochas até o aquífero, dissolvendo na sua passagem os constituintes minerais, os quais fornecem os elementos que nela se incorporam, constituindo as impurezas minerais. A quantidade dessas impurezas minerais depende do tipo da rocha, composição mineralógica e química, textura, grau de diaclasamento, do tempo de contato entre água e rocha e da velocidade de circulação no aquífero, assim como do clima.

O mecanismo de mineralização das águas é um dos fenômenos mais importantes na hidrogeoquímica. Processa-se pelo ataque das substâncias contidas nas rochas que a água atravessa, podendo ocorrer a hidratação, a hidrólise, a oxidação ou a redução. Como consequência processa-se a dissolução de inúmeras substâncias com diferentes graus de solubilidade.

Depois dos fenômenos de ataque e dissolução durante o seu percurso a água sofre fenômenos modificadores, tais como reações químicas e ação de microorganismos, redução dos sulfatos, troca de bases, adsorção de potássio e amônio que são energeticamente fixados por certos argilo-minerais, mormente os pertencentes às esmectitas e illitas. A troca de bases é tanto mais completa, ou seja, mais perto do equilíbrio químico, quanto a solução permanece mais tempo em contato com o trocador. Finalmente como outro fenômeno modificador pode ser citada a concentração que ocorre por dissolução de novas quantidades de sais e por evaporação, onde cabe ao clima papel de grande importância.

2.1. DADOS OBTIDOS

2.1.1. Água das fontes

Neste item serão apresentados os resultados das a-

análises químicas das águas de todas as fontes, tanto para os elementos e compostos principais (tabelas XVI a XXIII, ANEXO A), como para os elementos menores (tabelas XXIV a XXXI, ANEXO A).

2.1.2. Água da chuva

Dados incompletos sobre a composição química da água da chuva encontram-se na tabela XXXII (ANEXO A).

2.1.3. Origem dos elementos e compostos na água das fontes

Nas águas, além dos sais dissolvidos, são também encontrados gases. Entre eles, foram determinados nesse estudo o oxigênio dissolvido e o gás carbônico.

- Oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido na água tem sua origem a partir do solo até ± 30 m de profundidade, proveniente de reações químicas e biológicas, assim como do contato com o ar.

Nas águas das fontes da Estância de Águas da Prata observa-se que o conteúdo em oxigênio dissolvido apresenta valores baixos (2 - 5 mg/l e 3 - 7 mg/l) nas águas das fontes Prata-Antiga e Prata-Nova, respectivamente. Na Fonte Prata-Radioativa os valores (4 - 8 mg/l) denunciam circulação sem contato com o ar. Foi observado que essa fonte surge entre arenito e siltito e capa de solo. Na Fonte Vitória os teores (3 - 12 mg/l) confirmam a mistura de águas profundas com águas superficiais provenientes de terrenos aluvionares. As fontes do Boi, Platina e Vilela (4 - 14 mg/l, 4 - 19 mg/l e 5 - 14 mg/l, respectivamente) mostram tratar-se de águas que circularam em contato com o ar. (No caso da Fonte Paiol as medidas não têm significado, pois elas foram feitas na tubulação).

- Gás carbônico

O gás carbônico dissolvido nas águas é produzido, principalmente, pelas reações químicas e bioquímicas que ocorrem no solo, pela respiração de organismos e decomposição da matéria orgânica. Em menor escala é proveniente da atmosfera e em regiões vulcânicas, da fase final do vulcanismo.

Os teores de gás carbônico são mais elevados nas águas das fontes Prata-Antiga, Prata-Nova e Paiol, variando de 60 - 300 mg/l, 60 - 300 mg/l e 44 - 200 mg/l, respectivamente. Os valores da Fonte Paiol não foram medidos na surgência, mas depois que a água passa por um tubo, quando podia ter escapado o gás carbônico, mostrando assim valores mais baixos do que os esperados. Vários autores consideram como teor elevado em gás carbônico quando este se encontra acima de 300 mg/l. Nesses casos, juntamente com teores altos em bicarbonato, acima de 1.000 mg/l (que ocorre nessas águas), a fonte indireta do gás carbônico, de acordo com SCHOELLER et SCHOELLER (1979) é admitida como sendo proveniente da impregnação antiga a partir de atividades vulcânicas nas rochas cristalinas de profundidade. De acordo com MAISON NEUVE et RISLER (1979) no vulcanismo alcalino ocorrido no Terciário e Quaternário na região peri-alpina e na região do Massif Central (França), o gás carbônico está sempre presente com teores mais elevados nas águas das fontes. As águas acima mencionadas surgem de rochas relacionadas com o vulcanismo da região, ocorrido entre 80 - 63 milhões de anos atrás. No entanto, não se poderia considerar como origem provável do gás carbônico dessas águas a partir do vulcanismo, até que estudos mais profundos sejam feitos.

Teores médios e semelhantes de gás carbônico encontram-se nas águas das fontes Vitória e Platina, variando de 20 - 120 mg/l e 20 - 100 mg/l, respectivamente. As rochas de onde as águas da Fonte Platina surgem são fonolitos. A litologia da Fonte Vitória consiste de fonolito, diabásio e areias aluvionares. Admite-se que a origem do gás carbônico nessas águas assim como as anteriormente mencionadas é proveniente de reações químicas e bioquímicas ocorridas no solo.

Valores de gás carbônico mais baixos encontram-se nas águas emergentes de arenitos, as fontes Prata-Radioativa, do Boi e Villela, variando de 8 - 100 mg/l, 8 - 76 mg/l e 12 - 40 mg/l, respectivamente, cuja origem, é a partir das reações bio-químicas e químicas no solo. A semelhança dos valores de fontes Prata-Radioativa e do Boi reflete a proximidade dessas duas fontes.

- Sólidos totais dissolvidos

A fonte principal dos sais dissolvidos provém da lixiviação dos terrenos nos quais as águas circulam, dependendo das condições especiais vistas no começo deste parágrafo.

Quanto aos valores de sólidos totais dissolvidos as águas podem ser consideradas formando três grupos distintos : a) fontes Prata-Antiga (1.869 - 2.491 mg/l), Prata-Nova (1.678 - 2.770 mg/l) e Paiol (2.115 - 3.070 mg/l); b) Vitória (935 - 1.158 mg/l) e Platina (805 - 1.155 mg/l); c) Prata-Radioativa (55 - 120 mg/l), do Boi (31 - 79 mg/l) e Villela (24 - 60 mg/l), que correspondem às três principais litologias encontradas na área. Esses grupos são brechas e tufo vulcânicos (Fonte Paiol) e diabásios (fontes Prata-Antiga e Prata-Nova). Na Fonte Paiol a mineralização é mais acentuada graças à profundidade das águas emergentes. Outro grupo de litologia é de fonolito e fonolito + diabásio e aluvião (fontes Platina e Vitória, respectivamente) e as três restantes surgindo de arenitos.

Nota-se mineralização maior dentro do grupo de águas de arenitos nas da Fonte Prata-Radioativa por causa de contribuição de outros sedimentos, tais como siltitos. Nas águas das fontes do Boi e Villela a água surge dentro das fraturas do arenito onde a dissolução é menos intensa.

- Cálcio

O cálcio é componente importante de um grande número de minerais, tais como anortita, granada, epidoto, muitos

anfibólitos e piroxênios, fluorita, apatita, etc. Por causa da sua abundância nas rochas, o cálcio está presente em quase todas as águas.

De acordo com GOLDSCHMIDT (1954) áreas de zonas úmidas são deficientes em cálcio. Isso é associado com uma concentração elevada do íon hidrogênio, uma condição que favorece a mobilidade e lixiviação do cálcio nos sedimentos residuais (arenito), onde a quantidade de cálcio é sempre pequena.

Apesar da existência de fluorita na região, os teores em cálcio são baixos nas águas das fontes. De acordo com FUJIMORI (1974) o cálcio encontra-se em forma de fluorita na região. A formação da fluorita pode dar-se pela reação de fluoreto na água com o cálcio derivado da rocha onde a água circula.

Os valores em cálcio são semelhantes nas águas das fontes Prata-Nova e Vitória (1,6 - 7,6 mg/l e 1,4 - 6,33 mg/l, respectivamente) sendo que essas duas fontes encontram-se pouco distanciadas uma da outra. Ainda com teores mais ou menos elevados encontram-se as águas das fontes Prata-Antiga e Prata-Radioativa (2,1 - 14,4 e 1,4 - 5,36 mg/l, respectivamente). Todas essas águas são provenientes de rochas vulcânicas e diabásios com exceção da Fonte Prata-Radioativa que emerge de região com cultivo onde, provavelmente, o uso de fertilizantes pode ser responsável pela concentração um pouco maior de cálcio. Valores mais baixos são encontrados nas águas das fontes Paiol e Platina (0,20 - 2,35 mg/l e 0,06 - 2,83 mg/l, respectivamente), duas fontes próximas uma da outra e também valores semelhantes encontram-se nas águas das fontes do Boi e Villela surgindo de arenito (0,12 - 3,4 mg/l e 0,6 - 3,0 mg/l, respectivamente).

- Magnésio

O magnésio encontra-se nos minerais máficos, tais como olivina, piroxênios, anfibólitos, biotita, talco, clorita, serpentina, etc.

O magnésio encontra-se nas águas e tem maior ten-

dência em ficar em solução do que o cálcio. Quando está sob a forma de carbonato, a solubilidade de magnésio como do cálcio é aumentada com a presença de gás carbônico, porém o carbonato de magnésio fica em solução muito mais tempo do que o carbonato de cálcio quando exposto ao ar.

No presente estudo o teor em magnésio é mais elevado nas águas das fontes Prata-Antiga e Prata-Nova, variando de 4,42 - 36,25 mg/l e 3,48 - 12,04 mg/l, respectivamente. Valores médios encontram-se nas águas das fontes Prata-Radioativa e Vitória, variando de 3,09 - 8,8 mg/l e 0,4 - 6,02 mg/l, respectivamente. Os valores mais baixos pertencem às águas das fontes do Boi, Platina, Paiol e Villela, variando de 0,37 - 3,3 mg/l, 0,09 - 2,3 mg/l, 0,04 - 2,25 mg/l e 0,2 - 1,91 mg/l, respectivamente.

Os valores mais elevados pertencem às águas que surgem de diabásios, possuidores de minerais fornecedores de magnésio.

Os valores médios pertencem às águas de fontes emergentes de material como solo com argila (Prata-Radioativa) que pode adsorver o íon magnésio e no caso de Vitória surgindo de diabásio + fonolito e aluvião, diminuindo assim o conteúdo de magnésio.

Os teores mais baixos ou pertencem às águas emergentes de arenitos (fontes do Boi e Villela), onde não é comum encontrar minerais de magnésio, ou de rochas vulcânicas (fontes Platina e Paiol) onde a análise química dos minerais revelou concentrações baixas (MgO em % - 6,3 para tufo vulcânico, 0,6 para fonolito e 1,6 para foiaito) segundo FELICÍSSIMO (1965).

- Sódio

A fonte de sódio nos minerais de rochas ígneas é principalmente o feldspato, entre eles a albita que é um feldspato sódico. Entre os feldspatóides a nefelina é também fonte importante de sódio.

Nos sedimentos o sódio pode estar presente com im pureza no material de cimentação ou como cristais de sais de sô dio depositados durante ou após a sedimentação.

Concentrações muito elevadas em sódio foram en- contradas nas águas das fontes Prata-Antiga, Prata-Nova e Paiol, com valores variando de 398,0 - 698,56 mg/l, 425,0 - 810 mg/l e 580,0 - 914,6 mg/l, respectivamente, todas elas emergentes de certas profundidades e de rochas vulcânicas com minerais tais co mo ortoclásio, anortoclásio, sanidina, nefelina, anfibólio sôdi- co, biotita, sodalita, hauyna, etc.

Os valores médios em sódio foram encontrados nas águas das fontes Vitória e Platina, variando de 210 - 331,28 mg/l e 182,1 - 350,01 mg/l, respectivamente. As rochas onde es- sas águas circulam são também vulcânicas.

Teores mais baixos em sódio foram encontrados nas águas emergentes de arenitos, como das fontes Prata- Radioativa, do Boi e Villela, variando de 1,47 - 7,0 mg/l, 2,01 - 10,0 mg/l e 0,10 - 9,0 mg/l, respectivamente, onde sua origem provável é o cimento nos sedimentos.

- Potássio

Apesar do sódio e do potássio pertencerem ao mes- mo grupo dos metais alcalinos, seus comportamentos nos processos de solubilização são diferentes. Enquanto o sódio persiste em solução o potássio é facilmente recombinação com minerais de argi la e sedimentos hidrolizados.

A fonte mais comum de potássio são os feldspatos de potássio como ortoclásio, microclínio, etc. Também está pre- sente nos feldspatoides e em certos tipos de micas.

Quase todas as águas naturais contêm mais sódio do que potássio.

Vários processos podem remover o potássio seleti-

vamente da água, entre eles troca de bases, adsorção pelas argilas, formação de micas e ainda pela absorção por parte dos vegetais. De acordo com MASON (1952) a conversão da montmorillonita para illita durante as fases diagenéticas, é possivelmente o processo mais importante de remoção de potássio das águas naturais.

As concentrações de potássio são mais elevadas nas águas das fontes Prata-Antiga, Prata-Nova e Paiol, variando de 12,43 - 32,8 mg/l, 10,4 - 36,8 mg/l e 6,5 - 31,2 mg/l, respectivamente e todas essas águas surgem de certa profundidade.

As concentrações mais baixas encontram-se nas águas das fontes Vitória (4,0 - 13,2 mg/l), Platina (3,54 - 7,2 mg/l), Prata-Radioativa (3,29 - 10,8 mg/l), do Boi (2,95 - 10,2 mg/l) e Villela (1,90 - 12,2 mg/l), todas com circulação menos profunda onde é possível a remoção do potássio por vários processos.

A análise química (FELICÍSSIMO, 1965) mostrou valores bastante elevados em potássio nos fonólitos e foiaítos, rochas essas que foram identificadas nos arredores da Fonte Prata-Antiga, nas perfurações das fontes Paiol e Prata-Nova e na surgência da Fonte Platina.

Os teores mais elevados encontrados nas águas das fontes surgentes de arenitos, provavelmente têm suas origens nos feldspatos ali identificados por BJÖRNBERG (1956).

- Ferro

Os minerais máficos das rochas ígneas, tais como piroxênios, anfibólios, olivinas e biotita são os minerais portadores de ferro nas rochas, assim como os sulfetos de ferro. Nos arenitos e nos folhelhos, óxidos, carbonatos e hidróxidos de ferro constituem muitas vezes o material de cimentação.

O ferro ocorre nas águas em dois estados de oxidação, cujos comportamentos são diferentes. Em condições de redu-

ção o ferro tende ao estado ferroso, sendo que sais ferrosos são instáveis na presença de oxigênio do ar e oxidam-se para o estado fêrrico que se precipita.

Entre o pH 6 - 8 a quantidade de ferro fêrrico em solução é teoricamente limitada pela solubilidade do hidróxi do fêrrico, de cerca 4×10^{-10} - 5×10^{-6} mg/l de ferro (MASON, 1952). Estes valores estão abaixo da detectabilidade dos métodos comuns de laboratório.

Parece que o ferro no estado fêrrico nas águas alcalinas e fracamente ácidas não se encontra como Fe^{3+} dissolvido (HEM, 1959), mas como Fe_2O_3 coloidal na maioria dos casos.

Um outro fator envolvido no comportamento químico do ferro é a tendência do ferro fêrrico formar complexos com outros íons em solução.

Nas águas estudadas os teores em ferro são mais elevados nas das fontes Prata-Antiga (0,02 - 0,23 mg/l), Prata-Nova (0,03 - 0,23 mg/l), Paiol (0,02 - 0,15 mg/l) e Vitória (0,008 - 0,72 mg/l). Como se observa todas essas águas são provenientes de rochas vulcânicas.

Os valores mais baixos foram encontrados nas águas das fontes Prata-Radioativa (0,01 - 0,09 mg/l), do Boi (0,01 - 0,05 mg/l) e Villela (0,01 - 0,07 mg/l), todas de águas surgentes de arenitos e ainda da Fonte Platina (0,01 - 0,07 mg/l) surgindo dos fonolitos.

- Alumínio

Como fonte de alumínio pode-se citar o grupo dos feldspatos, que são alumino-silicatos de sódio, potássio, cálcio e outros metais, assim como os feldspatóides. As micas e os argilo-minerais, sendo também alumino-silicatos, são também considerados como fontes de alumínio.

O alumínio apresenta certa resistência à remoção

pelas soluções durante o intemperismo e fica para formar os minerais de argila no solo, nos folhelhos e outros sedimentos semelhantes.

Os cátions de alumínio em solução na água hidrolizam para formar o hidróxido de alumínio, que é muito dissociado e quase insolúvel. Assim sendo, o pH de uma solução contendo ions de Al^{3+} é ácido. Somente em águas onde o pH está abaixo de 5 o íon de Al^{3+} , em forma dissociada, pode estar presente (HEM, 1959), em diferentes graus de polimerização $\{Al(OH)_2\}^+$, $\{Al(OH)\}^{2+}$ e Al^{3+} . A solubilidade do $Al(OH)_3$ é mínima a pH 5,8 - 6,0 (WEDEPOHL, 1969a).

Como as águas estudadas encontram-se entre os valores de pH 4 - 5 (águas dos arenitos) e 5,3 - 6,5 (águas de rochas vulcânicas) não se esperam concentrações elevadas em alumínio.

Nas águas da Fonte Prata-Antiga em nove análises não se encontrou alumínio, e nas restantes três o teor maior (0,02 mg/l) observa-se quando o pH é 6,5, ou seja, o maior.

Nas águas da Fonte Prata-Nova em seis análises não foi detectado o alumínio e o teor máximo de 0,044 mg/l corresponde ao valor máximo de pH, que é 6,2.

Nas águas da Fonte Vitória em sete análises não foi encontrado alumínio, e o teor máximo de 0,052 mg/l também coincide com o valor máximo de pH de 6,2.

Nas águas da Fonte Paiol, oito análises não apresentaram alumínio e nas restantes o teor mais elevado de 0,012 mg/l também coincide com pH maior ou seja, 6,5.

De acordo com WEDEPOHL (1969a) a solubilidade do alumínio aumenta acima do limite de pH quando existem concentrações, mesmo moderadas, de fluoreto. Concentrações de 1,9 mg/l de fluoreto são capazes de aumentar a concentração de equilíbrio de alumínio por um fator de 10 a pH 5 e perto de 100 a pH 6, comparado com condições onde não existe fluoreto.

A presença de sulfato também aumenta a solubilidade do alumínio.

Nas águas acima mencionadas, que são emergentes de rochas vulcânicas, os teores em fluoreto são muito elevados, variando de 6,4 - 34 mg/l, e de sulfato bastante elevados, variando de 17 - 155 mg/l, o que poderia explicar a quantidade maior de alumínio a pH 6,2 - 6,5.

Nas águas da Fonte Platina, em oito análises não foi detectado o alumínio. O teor menor em alumínio (0,001 mg/l) relaciona-se com o valor mais elevado de pH que é 5,9.

Nas águas da Fonte Prata-Radioativa, sete análises não apresentaram alumínio. Nas outras, às vezes, encontra-se alumínio quando o pH está abaixo de 5.

Nas águas da Fonte do Boi, em cinco análises não foi detectado o alumínio e encontrou-se, às vezes a pH abaixo de 5.

Nas águas da Fonte Villela, em nove análises não foi encontrado o alumínio.

Nas três fontes (Prata-Radioativa, do Boi e Villela) emergentes de arenitos e na Fonte Platina o comportamento do alumínio está de acordo com os resultados encontrados na literatura.

O comportamento diferente nas águas da Fonte Platina, contrário as outras águas surgindo de rochas vulcânicas pode ser explicado pelas concentrações muito baixas em sulfato nessas águas.

- Sílica

A maior parte da sílica dissolvida na água origina-se da decomposição química dos silicatos no processo de intemperismo. O intemperismo de minerais de argila e os feldspatos cons

tituem uma fonte importante de sílica para solução nas águas naturais.

A reação química envolvida na decomposição dos silicatos é bastante complexa. Geralmente pode ser representada como uma reação de hidrólise na qual o H^+ da água substitui o cation metálico na estrutura do silicato. A estrutura é quebrada e modificada pelo processo.

A solubilidade da sílica aumenta com o pH e a temperatura (MASON, 1952). Portanto, para que a água contenha quantidades apreciáveis de íons de SiO_3^{--} ou $Si(OH)_6^{--}$ dissociados o pH da solução deveria ser 11, o que não existe nas águas naturais. Teoricamente, portanto íons de sílica dissociados devem ser muito raros nas águas naturais.

De acordo com MASON (1952) nas águas alcalinas e neutras, por causa do pH, a sílica encontra-se em solução verdadeira.

De acordo com WEDEPOHL (1969b) em soluções alcalinas com pH acima de 9 a ionização do H_4SiO_4 é apreciável. A solubilidade da sílica amorfa não depende de pH nos limites de 2 - 9 e a única espécie abundante significativa em solução é o $Si(OH)_4$ não dissociado.

Nos presentes estudos observou-se que a sílica nas águas não está na forma dissociada, mas como H_4SiO_4 coloidal (confirmado pelo estudo no programa "WATEQ", parágrafo 2.1.2. capítulo III).

Em todas as águas estudadas a concentração de sílica é mais elevada durante os meses de novembro e dezembro, ou seja, na estação mais quente, e os teores mais baixos encontram-se durante os meses de junho - setembro, ou na estação mais fria.

Essas variações de concentração são as seguintes para as fontes Prata-Antiga (4,0 - 20,0 mg/l), Prata-Radioativa (3,6 - 18,0 mg/l), Prata-Nova (4,2 - 22,0 mg/l), Vitória (3,0 -

18,0 mg/l), do Boi (4,1 - 17,0 mg/l), Platina (2,0 - 20,0 mg/l), Paiol (2,9 - 19,0 mg/l) e Villela (3,3 - 8,8 mg/l).

Observa-se também que as concentrações em sílica são relativamente baixas, o que era esperado considerando que todas essas águas têm também pH baixo.

- Bicarbonato

A origem do bicarbonato nas águas é relacionada com a quantidade relativa de íons de CO_2 , que varia com a temperatura e pH. A origem do gás carbônico foi vista na parte de gás carbônico dissolvido, onde se admitiu como proveniente das reações biológicas e químicas que ocorrem no solo.

Nas águas estudadas observa-se uma separação em três grupos, levando-se em conta o conteúdo de bicarbonato.

As águas das fontes Prata-Antiga (1.304,9 - 1.439,0 mg/l), Prata-Nova (987,8 - 1.524,4 mg/l) e Paiol (1.439,0 - 1.658,6 mg/l) são semelhantes no seu conteúdo de bicarbonato, que é elevado. Essas águas surgem de rochas vulcânicas que de acordo com certas hipóteses apoiados nos estudos de SCHOELLER et SCHOELLER (1979) poderiam ser responsáveis pela sua concentração mais elevada.

O outro grupo de águas pertencentes às fontes Vitória (585,4 - 609,8 mg/l) e Platina (524,4 - 609,8 mg/l) também apresentam semelhança, sendo que as águas da Fonte Platina surgem de fonolitos e da Fonte Vitória de diabásio, fonolito e aluvião.

O terceiro grupo com teores mais baixos pertencem às águas das fontes Prata-Radioativa (35,0 - 80,6 mg/l), do Boi (12,2 - 36,6 mg/l) e Villela (12,2 - 24,4 mg/l) emergentes de arenitos.

- Cloreto

A fonte de cloreto nas rochas ígneas é a sodalita e apatita. Em nefelina sienitos 2.170 ppm de cloreto foi citado por GARRELS and MACKENZIE (1971) e 430 ppm de cloreto nos sienitos.

De acordo com KURODA and SANDELL (1953 em HEM, 1959) o cloreto substitui OH^- na biotita e hornblenda e pode estar presente em solução nas rochas vítreas.

Gases vulcânicos também contêm quantidades consideráveis de cloreto, que posteriormente pode incorporar-se nas águas.

O cloreto é um elemento essencial para plantas e animais, que podem constituir fontes secundárias ou cíclicas de cloreto na água.

A outra fonte de cloreto pode vir da água da chuva proveniente em parte das águas oceânicas que possibilitam a transferência.

No nosso estudo admite-se como fonte principal de cloreto tanto os feldspatoides das rochas alcalinas como material proveniente da atividade vulcânica. É provável que nos arenitos o cloreto tenha se originado a partir de precipitações. KOLOTOV and KOLOTOV (1967 em WEDEPOHL, 1969a) encontraram águas subterrâneas com conteúdo elevado em cloreto que circulam em rochas alcalinas. De acordo com SCHOELLER et SCHOELLER (1979) quando o cloreto é associado às fontes bicarbonatadas sódicas, a sua origem é vulcânica, bem como o bicarbonato.

As águas das fontes Prata-Antiga e Prata-Nova têm teores semelhantes em cloreto, variando de 10,0 - 40,0 mg/l para ambas as fontes, emergentes de diabásios.

Ainda teores elevados encontram-se nas águas da Fonte Paiol, variando de 10,0 - 35,0 mg/l, surgindo de rochas vulcânicas.

Concentrações semelhantes em cloreto apresentaram as águas das fontes Vitória e Platina (7,5 - 25,0 mg/l e 5,0 - 20,0 mg/l, respectivamente) provenientes de rochas semelhantes.

As águas que surgem de arenitos, fontes Prata - Radioativa, do Boi e Villela, apresentaram teores mais baixos em cloreto (0,5 - 5,0 mg/l, 0,5 - 5,0 mg/l e 0,5 - 2,5 mg/l, respectivamente).

- Sulfato

Entre as inúmeras fontes de sulfato nas águas, pode-se citar por exemplo a oxidação de sulfetos para sulfatos, sedimentos clásticos, evaporitos, água da chuva nas regiões industriais, material de vulcões, etc. Considera-se como fonte principal no caso do nosso estudo, tanto de origem a partir de material vulcânico como o grupo de feldspatoides alcalinos onde o sulfato é um componente nesses minerais de rochas ígneas.

Nas águas estudadas encontraram-se elevados valores em sulfatos nas das fontes Prata-Antiga, Prata-Nova e Paiol, variando de 25,0 - 170,0 mg/l, 28,0 - 145,0 mg/l e 26,0 - 155,0 mg/l, respectivamente, todas emergentes de rochas vulcânicas.

Valores intermediários em sulfatos foram encontrados nas águas das fontes Vitória (17,0 - 65,0 mg/l) e Platina (7,0 - 22,0 mg/l), emergentes de litologias semelhantes.

As águas que surgem de arenitos, das fontes Prata - Radioativa (0,1 - 4,0 mg/l), do Boi (1,0 - 3,0 mg/l) e Villela (2,0 - 4,5 mg/l) apresentaram valores mais baixos em sulfatos.

- Fosfato

Nas rochas ígneas o fosfato é concentrado na apatita, que é um fosfato complexo contendo fluorita, cloreto e íons de hidroxila em proporções variáveis.

Fig. 18- CICLO DO NITROGÊNIO
(seg. Bernard et al, 1979)

Sendo o fósforo um elemento essencial para o crescimento dos seres vivos pode ser fonte importante, porém cíclica, na água. Às vezes os fertilizantes fosfatados podem contaminar as águas enriquecendo-as neste elemento.

A solubilidade do fosfato é aumentada na presença de CO_2 .

No nosso estudo as concentrações em fosfato nas águas das fontes apresentaram como valores no limite inferior variação de 0,01 - 0,12 mg/l e no limite superior de 0,47 - 0,78 mg/l, sendo que o valor mais elevado corresponde à Fonte Prata-Radioativa, que se situa numa região de cultivo, onde deve ter havido contaminação por parte dos fertilizantes.

- Amônio - Nitrito - Nitrato

No estudo do nitrogênio devem ser consideradas as várias formas que podem ser encontradas em solução na água. Para o estudo da sua origem e comportamento na água é mais ilustrativo o seu ciclo, esquematizado na Figura 18.

O amônio é o produto de decomposição orgânica. O gás amônia (NH_3) é facilmente solúvel na água e produz hidróxido de amônio (NH_4OH) que é parcialmente dissociado fornecendo íons de NH_4^+ e OH^- .

Os sais de amônio são voláteis e podem também ser encontrados nas emanções vulcânicas.

O NH_4^+ é adsorvido nos solos, podendo ser utilizado pelas plantas. Pode oxidar-se para nitrito, que em seguida oxida-se para nitrato, que é a fase final e estável do nitrogênio.

Nos nossos estudos os valores de amônio são baixos, verificando-se muitas vezes a sua ausência. O estado intermediário do nitrogênio, o nitrito, encontra-se com valores baixos, enquanto que os nitratos (que representariam a fase final

do ciclo) encontram-se com valores mais elevados, mostrando o processo de transformação da matéria orgânica na fase estável concentrando-se sob a forma de nitrato.

Os valores mais elevados em nitrato encontram-se nas águas das fontes Prata-Antiga (7,0 - 30,8 mg/l), Prata-Nova (3,52 - 39,2 mg/l), Paiol (4,4 - 35,2 mg/l), Vitória (3,62 - 34,3 mg/l) e Platina (3,08 - 26,8 mg/l), que emergem de rochas vulcânicas.

Ainda têm-se valores bastante elevados em nitrato nas águas das fontes Prata-Radioativa (1,7 - 19,8 mg/l), do Boi (1,2 - 16,7 mg/l) e Villela (0,4 - 15,4 mg/l) cuja origem mais provável é a decomposição da matéria orgânica. Lembramos que essas águas emergem de sedimentos cobertos por vegetação cerrada.

Porém, em nenhuma das águas os valores ultrapassam o limite de potabilidade, que é 45 mg/l em NO_3 ou 10 mg/l em N.

- Iodeto

O iodeto nas águas pode provir do mar através das chuvas, do solo onde o iodeto é encontrado e pode ser utilizado pelas plantas. Análises da água da chuva revelaram teores 0,002-0,0002 mg/l de iodo (MASON, 1952).

De acordo com WEDEPOHL (1972) muitas amostras de minerais de sodalita, eudialita e apatita são enriquecidas em iodeto graças ao enriquecimento do elemento iodo no líquido residual do magma. Existe um enriquecimento de iodeto no mineral eudialita, que contém cloreto e de sodalita onde também pode o íon iodeto ter substituído o íon cloreto. Foi observada por KOGARKO and GULYAYEVA (1965 em WEDEPOHL, 1972) uma concentração mais elevada em iodeto nos sienitos de sodalita.

De acordo com GOLDSCHMIDT (1954) a concentração de iodeto é ligada à presença de cloreto, hidróxido e fluoreto.

No. nosso estudo as águas que apresentaram teores elevados em iodeto são das fontes Prata-Antiga (1,24 - 4,0 mg/l), Prata-Nova (1,22 - 3,5 mg/l), Vitória (1,4 - 3,7 mg/l), Platina (1,32 - 3,3 mg/l) e Paiol (1,2 - 3,3 mg/l) todas emergentes de rochas vulcânicas de onde se admite a origem de iodeto nessas águas como sendo a partir de minerais tais como sodalita e apatita, relacionados à presença tanto de cloreto como de fluoreto.

Nas águas da Fonte Prata-Radioativa os valores em iodeto apresentaram variações ora entre 0,01 - 0,5 mg/l, ora ausentes. Nas águas das fontes do Boi e Villela as quantidades foram respectivamente 0,009 - 0,18 mg/l ou ausente e 0,01 - 0,25 mg/l ou ausente. Todas as três águas emergem de arenitos. A origem mais provável, neste caso, é proveniente de plantas que forneceram o iodeto para o solo onde essas águas circulam.

- Brometo

As rochas ígneas contêm somente traços de brometo. GOLDSCHMIDT (1954) cita 1,07 ppm de brometo nos sienitos e 2,67 ppm nos basaltos. Existe brometo associado aos minerais portadores de cloreto, tais como apatita e sodalita sendo que o raio atômico do brometo 1,96 Å pode substituir o cloreto com raio atômico 1,8 Å que é semelhante.

O brometo é indispensável à vida orgânica devendo existir um ciclo por parte do brometo originado do mar e trazido pelas chuvas. O brometo é mais fixado no solo que o cloreto. Na água da chuva sua concentração é de 0,03 - 0,002 mg/l, segundo MASON (1952).

KOGARKO and GULYAYEVA (1965 em WEDEPOHL, 1972) opinam que o brometo se concentra com o cloreto nas rochas vulcânicas da fase tardia.

Nas amostras das águas estudadas o brometo encontra-se somente nas águas das fontes Prata-Antiga (0,01 - 0,15 mg/l) e Paiol (0,01 - 0,22 mg/l) com teores mais elevados que

o restante das águas onde o brometo varia de 0,002 - 0,08 mg/l.

Em muitas análises o brometo estava ausente.

Observou-se semelhança nos teores de brometo nas águas das fontes Vitória (0,01 - 0,08 mg/l) e do Boi (0,01 - 0,08 mg/l) que se situam a pouca distância uma da outra.

No presente estudo admite-se a origem do brometo nas rochas vulcânicas como sendo proveniente de minerais com cloreto, tais como sodalita e apatita, identificados nas rochas vulcânicas alcalinas da região.

Nas águas emergentes de arenito a origem do brometo é mais provável que seja cíclica, portanto, proveniente do solo trazido pelas águas infiltradas da chuva e uma outra parte pode ser proveniente das plantas.

- Fluoreto

A fonte principal do fluoreto na água é a fluorita e a apatita. Ainda pode ser encontrada na hornblenda e certas micas onde o F^- substitui parte do grupo de OH^- na estrutura mineral.

De acordo com RANKAMA and SAHAMA (1950) as rochas alcalinas são mais ricas em fluoreto que outras rochas ígneas. O fluoreto muitas vezes é associado com gases vulcânicos e fumarólicos.

Segundo GOLDSCHMIDT (1954) fonolitos contêm 0,207% de fluoreto. Nos sienitos de nefelina pode ser encontrado o mineral villiaumita (NaF).

Alguns sedimentos portadores de cinzas vulcânicas podem conter minerais de fluoreto.

Contrário aos cloretos, os fluoretos são menos solúveis. A solubilidade da fluorita é 8,7 ppm na água pura a

T de 25°C. O íon complexo de fluossilicato (SiF_6^{--}) parece bem mais solúvel que a fluorita. A apatita também é mais solúvel que a fluorita. A solubilidade da fluorita aumenta com a temperatura e é influenciada também pelo pH das soluções, segundo o esquema:

Nas soluções com pH superior a 3,5 forma-se somente um pouco de HF. Um dos domínios favoráveis para o transporte de F é aquele de águas de fumarolas em relação estreita com a atividade vulcânica (GÖNI et al, 1973).

De acordo com HEM (1959) concentrações mais elevadas que 1 ppm ocorrem nas águas sódicas. Águas com fluoreto podem reagir com o cálcio das rochas para formar a fluorita (CaF_2).

Nas águas estudadas foram encontrados teores muito elevados em fluoreto nas das fontes Prata-Antiga (12,1 - 15,4 mg/l), Prata-Nova (10,7 - 20,5 mg/l), Platina (11,4 - 23,0 mg/l) e Paiol (15,5 - 34,0 mg/l). Todas essas águas surgem de rochas vulcânicas, na maioria das vezes alcalinas. O conteúdo de fluoreto aumenta com o grau de confinamento do aquífero e com a relação $r\text{Na} + r\text{K}/r\text{Ca} + r\text{Mg}$, sendo que o fluoreto provém então da substituição de pontes de F pelos de hidroxila (OH). Esse fato foi observado nas águas da Fonte Paiol com uma profundidade de 133 m e também com valores de fluoreto os mais elevados.

Valores bastante elevados, porém um pouco mais baixos do que dos acima mencionados, foram encontrados nas águas da Fonte Vitória (6,4 - 10,5 mg/l), onde as águas circulam em rochas vulcânicas e aluvião, existindo portanto uma mistura de águas mais profundas com as superficiais.

As águas das fontes emergentes do arenito, Prata-Radioativa (0,18 - 0,75 mg/l), do Boi (0,52 - 1,17 mg/l) e Vilela (0,38 - 0,76 mg/l) apresentaram valores mais baixos. A origem do fluoreto nessas águas reside provavelmente nas partículas de apatita e fluorita encontradas no arenito por BJÖRNBERG (1956).

Considerando os teores muito elevados em fluoreto nas águas emergentes de rochas vulcânicas observa-se que esses encontram-se bem acima dos limites de potabilidade para fluoreto que é 0,7 mg/l e como valor máximo 1,5 mg/l de acordo com a Organização Mundial de Saúde. Porém uma ressalva deve ser feita: como essas águas são minerais e medicinais, seu uso difere do uso de águas comuns de abastecimento público. Estas são usadas para cozimento dos alimentos e consumo de maiores quantidades. Não se observou na região nenhum caso de fluorose ou dentes manchados, concluindo-se que a população não consome essas águas em quantidades excessivas.

- Boro

A fonte do boro pode ser o nefelina sienito, que pode conter 10 ppm em B_2O_3 , segundo GOLDSCHMIDT (1954). O boro pode ser incorporado nos minerais contendo OH^- , tais como biotita e os anfibólios.

A maior parte do boro nas rochas vulcânicas ocorre na fração vítrea, de onde é facilmente extraído pelas águas. O boro pode estar presente nas emanções vulcânicas e pode ser liberado como ácido bórico (H_3BO_3) ou BF_3 .

O boro é essencial para a nutrição das plantas, como micronutriente.

CLARKE (1911) constata que o boro é encontrado em águas minerais de regiões vulcânicas.

Quantidades maiores de boro podem indicar origem juvenil ou magmática, pelo menos parte da água, segundo HEM (1959). Ainda, segundo HEM (1959), concentrações mais elevadas de boro ocorrem nas águas sódicas porque os boratos de sódio são mais solúveis.

Nas águas o boro pode ocorrer como ácido bórico não dissociado quando o pH está abaixo de 7.

São poucas as análises de boro nas águas estudadas. Observaram-se concentrações mais elevadas nas águas das fontes Prata-Antiga (1,8 - 8,1 mg/l), Prata-Nova (1,7 - 7,2 mg/l) e Paiol (0 - 8,8 mg/l), todas elas provenientes de rochas vulcânicas.

Valores mais baixos em boro foram encontrados nas águas das fontes Platina (0 - 2,0 mg/l), Vitória (0 - 0,4 mg/l) e, nas fontes de águas de arenitos, Prata-Radioativa (0,6 - 1,9 mg/l), do Boi (0 - 0,68 mg/l) e Villela (1,2 - 1,5 mg/l), cuja origem pode ser orgânica.

- Níquel

Algumas das fontes de níquel nas rochas ígneas é a olivina, podendo também ser associado com os piroxênios e a biotita.

Poucas análises de níquel foram feitas nas águas estudadas. Os resultados mostraram que os valores são um pouco mais elevados nas águas das fontes Prata-Antiga (0,01 - 0,18 mg/l), Prata Nova (0,09 - 0,13 mg/l) e Paiol (0,03 - 0,80 mg/l) onde o ferro também se encontra com teores mais elevados, considerando a afinidade desses dois elementos. Todas essas águas surgem de rochas vulcânicas.

Valores mais baixos encontram-se nas águas das fontes Prata-Radioativa (0,05 - 0,09 mg/l), do Boi (0,02 - 0,03 mg/l) e Villela (0,04 - 0,05 mg/l), emergentes de arenitos e ainda as fontes Vitória (0,04 - 0,06 mg/l) e Platina (0,01 - 0,05 mg/l), emergentes de diabásio, fonolito e aluvião e fonolito, respectivamente.

- Cobre

O cobre é um constituinte traço comum nas águas naturais.

Nas rochas o cobre ocorre na forma de sulfeto que entra em solução como sulfato. Fonolitos contêm pequenas quantidades em cobre, variando de 10 - 20 ppm de Cu. Sienitos e nefeli na sienitos contêm em média 11 - 30 ppm de Cu (WEDEPOHL, 1970).

A forma de Cu^{++} predomina nas águas naturais onde formam complexos. Nas águas subterrâneas o Cu^+ deve ser o íon mais abundante.

Inclusões fluídas com teores elevados de cloreto de sódio que ocorrem no quartzo e fluorita podem conter concentrações apreciáveis em cobre (WEDEPOHL, 1970).

Nas águas estudadas encontraram-se teores mais elevados em cobre nas águas das fontes Prata-Antiga (0,04 - 0,40 mg/l) e Paiol (0,01 - 0,46 mg/l), emergentes de rochas vulcânicas.

Valores médios foram encontrados nas águas das fontes Prata-Nova (0,05 - 0,32 mg/l) e do Boi (0,016 - 0,32 mg/l).

Os valores mais baixos foram encontrados nas águas das fontes Prata-Radioativa (0,04 - 0,25 mg/l) e Villela (0,01 - 0,25 mg/l), todas provenientes de arenitos e ainda as fontes Vitória (0,01 - 0,25 mg/l) e Platina (0,015 - 0,28 mg/l) emergentes de diabásio, fonolito e aluvião e fonolito, respectivamente.

- Cromo - Total

O cromo acha-se presente em quantidades menores nas rochas ígneas. Pode encontrar-se como traço nas águas naturais.

Nas águas estudadas o cromo total ($\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+}$) encontra-se com teores mais elevados nas águas das fontes Prata - Antiga (0,014 - 0,3 mg/l), Vitória (0,035 - 0,3 mg/l), Paiol (0,042 - 0,16 mg/l), águas provenientes de rochas vulcânicas e ainda águas da Fonte do Boi (0,019 - 0,3 mg/l) emergentes de arenitos,

porém situada na proximidade da Fonte Vitória.

Valores mais baixos foram encontrados nas águas das fontes Prata-Radioativa (0,04 - 0,19 mg/l) e Villela (0,019 - 0,13 mg/l), surgentes de arenitos e ainda as águas das fontes Prata-Nova (0,041 - 0,132 mg/l) e Platina (0,028 - 0,121 mg/l) provenientes de rochas vulcânicas. Todas essas águas ultrapassam o limite de potabilidade em Cr^{6+} , que é 0,01 - 0,05 mg/l.

- Zinco

O zinco ocorre sob a forma de sulfetos nas rochas ígneas. Traços de zinco encontram-se na água. O zinco é provavelmente adsorvido pelos sedimentos hidrolizados e solos, portanto, pequenas quantidades podem estar presentes nas águas naturais. O zinco é um dos micronutrientes imprescindíveis à vegetação.

Minerais de ferro, tais como anfibólios, biotita, etc. são os maiores portadores de zinco.

O teor médio em zinco nos sienitos é de 70 ppm, segundo WEDEPOHL (1970) e um pouco menos nos nefelina sienitos.

O zinco encontra-se com concentrações maiores em águas ácidas de fontes (WEDEPOHL, 1970).

No estudo das águas a concentração de zinco não mostrou grandes diferenças nas águas das diferentes fontes. Todavia, observaram-se teores um pouco mais elevados nas águas das fontes Prata-Antiga (0,09 - 0,23 mg/l), Prata-Nova (0,1 - 0,21 mg/l) e Paiol (0,11 - 0,2 mg/l), provenientes de rochas vulcânicas e ainda na água da Fonte Prata-Radioativa (0,1 - 0,24 mg/l), proveniente de arenito.

Valores um pouco mais baixos e semelhantes encontram-se nas águas das fontes Vitória (0,1 - 0,18 mg/l) e Platina (0,1 - 0,18 mg/l), águas essas, emergentes de rochas semelhantes e ainda águas das fontes do Boi (0,09 - 0,18 mg/l) e Villela (0,11 - 0,18 mg/l), surgindo dos arenitos.

- Chumbo

O chumbo encontra-se nas rochas, principalmente como sulfetos. Pode substituir o íon cálcio e ocorre também nos feldspatos potássicos onde substitui o potássio. Ocorre também na apatita.

Nefelina sienitos podem conter 14,4 ppm de Pb e fonolitos 14,8 ppm de Pb.

Nas águas estudadas os teores mais elevados em chumbo foram encontrados nas águas das fontes Prata-Antiga (0,017 - 0,28 mg/l) e do Boi (0,038 - 0,22 mg/l).

No restante das águas os teores são mais ou menos semelhantes e variam de 0,021 - 0,16 mg/l com exceção das águas das fontes Platina (0,026 - 0,072 mg/l) e Paiol (0,004 - 0,13 mg/l).

O limite de potabilidade, que é 0,1 mg/l de Pb, é ultrapassado em todas as águas, salvo nas da Fonte Platina.

2.1.4. Origem dos elementos na água da chuva

Quando a água é nebulizada da superfície do mar, eleva-se juntamente grande quantidade de sais que se precipitam posteriormente, juntamente com a chuva sobre os continentes.

Estudos feitos por BUAT-MENARD et CHESSELET (1971) sobre a origem do cloro nas águas da chuva e MORELLI et al (1971) sobre o potássio e cálcio, mostraram que o cloro é produzido a partir de HCl em estado de vapor que poderia vir do borbulhamento da água do mar sob a forma de aerossóis. Uma diminuição de concentração da costa para o continente, certamente é causada pela recombinação do cloro com os constituintes do ambiente terrestre. Sobre a origem de potássio e cálcio MORELLI et al (1971) admite que um fracionamento químico acompanha a produção dos aerossóis na superfície do mar, que é responsável pela relação de Na/K e Na/Ca na água da chuva.

Nem todos os sais encontrados nas águas da chuva são de origem marinha, mas uma parte tem suas origens nos continentes.

A concentração média em sódio da água da chuva segundo WEDEPOHL (1969b) é de 0,4 ppm de Na. LIVINGSTONE (1963, em WEDEPOHL, 1969b) apresenta para os Estados Unidos da América do Norte a média de 0,6 ppm de Na na água da chuva.

A concentração média em potássio obtida através de diversas estações meteorológicas do mundo inteiro por GORHAM (1961 em WEDEPOHL, 1970) é de 0,2 - 0,3 ppm de K. Por outro lado, GAMBELL and FISCHER (1966 em WEDEPOHL, 1970) apresentam a média de 0,6 - 5,6 ppm de K sobre o Pacífico.

As médias de Na, K, Ca e Mg, de acordo com SCHOELLER (1962) são as seguintes: 0,1 - 9 mg/l de Na, 0,1 - 5,5 mg/l de K, 0,8 - 10,0 mg/l de Ca e 0,4 - 1,6 mg/l de Mg.

Poucas análises foram feitas nas águas das chuvas coletadas no decorrer de um ano, na região estudada. Somente os elementos Ca, Mg, Na e K foram analisados.

Dos poucos dados de análises diárias observou-se que o cálcio variou de 0,01 - 0,54 mg/l, o magnésio de 0,01 - 0,10 mg/l, o sódio de 0,01 - 0,36 mg/l e o potássio de 0,03 - 0,50 mg/l.

Foram calculadas as razões das médias em miliequivalentes de rNa/rCa , rNa/rK e rCa/rMg para a região da Estância de Águas da Prata, resultando de valores 0,86, 0,75 e 3,75 respectivamente.

Comparando as mesmas razões em águas de chuva do Nordeste do Brasil, REBOUÇAS (1973) encontrou os seguintes valores:

	rNa/rCa	rNa/rK	rCa/rMg
Caruaru			
+ 75 km da costa	0,96	7,14	2,60
Serra Talhada			
+ 350 km da costa	0,78	4,40	5,60
Araripe			
+ 500 km da costa	0,94	5,66	2,25
Estância de Águas da Prata			
+ 240 km da costa	0,86	0,75	3,75

de onde se observa que razões de rNa/rCa e rCa/rMg da região estudada se situa entre os de Caruaru e Serra Talhada e acham-se de acordo com as distâncias entre as duas localidades. A relação de rNa/rK da região do Nordeste é completamente diferente, mostrando um enriquecimento em sódio cuja causa pode ser o clima, ou seja, evaporação e conseqüente enriquecimento em sódio nas águas superficiais que participam do ciclo da água.

A razão rNa/rK das águas de chuva da Estância de Águas da Prata é diferente das águas das localidades do Nordeste mencionadas acima e também difere da média da razão mundial que seria aproximadamente 1,2 - 8,57, de acordo com GORHAM (1961, em WEDEPOHL, 1970) e 2,0 - 2,77 de acordo com SCHOELLER (1962).

A explicação dessa diferença reside no fato de que, provavelmente, durante as queimadas na região da Estância de Águas da Prata, partículas de cinzas potássicas de origem vegetal são elevadas e incorporadas pelas águas de chuva.

2.2. VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS QUÍMICOS NO PERÍODO MAIO 1978 - ABRIL 1979

Para maior facilidade de observação, os dados das tabelas foram plotados nos gráficos das Figuras 19 - 32.

Fig. 19- VARIAÇÃO DO TEOR EM CÁLCIO NAS ÁGUAS
DE OITO FONTES

Fig. 20 - VARIAÇÃO DO TEOR EM MAGNÉSIO NAS ÁGUAS DE OITO FONTES

Fig. 21-VARIAÇÃO DO TEOR EM SÓDIO NAS ÁGUAS
DE OITO FONTES

Fig. 22 - VARIAÇÃO DO TEOR EM POTÁSSIO NAS ÁGUAS
DE OITO FONTES

Fig. 23-VARIAÇÃO DO TEOR EM FERRO NAS ÁGUAS DE OITO FONTES

Fig. 24- VARIAÇÃO DO TEOR EM SILICA NAS ÁGUAS
DE OITO FONTES

Fig. 25-VARIAÇÃO DO TEOR EM BICARBONATO NAS ÁGUAS DE OITO FONTES

Fig. 26 - VARIAÇÃO DO TEOR EM CLORETO NAS ÁGUAS DE OITO FONTES

Fig. 27 - VARIAÇÃO DO TEOR EM SULFATO NAS ÁGUAS DE OITO FONTES

Fig. 28 - VARIAÇÃO DO TEOR EM FOSFATO NAS ÁGUAS DE OITO FONTES

Fig. 29-VARIAÇÃO DO TEOR EM NITRATO NAS ÁGUAS DE OITO FONTES

Fig. 30 - VARIAÇÃO DO TEOR EM IODETO NAS ÁGUAS DE
DE OITO FONTES

Fig. 31 - VARIAÇÃO DO TEOR EM FLUORETO NAS ÁGUAS
DE OITO FONTES

Fig. 32-VARIAÇÃO DO TEOR EM SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS
NAS ÁGUAS DE OITO FONTES

Observando os gráficos das Figuras 19 - 23, verifica-se que existem semelhanças entre as águas das fontes Prata - Antiga e Prata-Nova, e um pouco menos, nas das Vitória e Paiol, quanto ao comportamento e quantidade dos cátions cálcio, magnésio, sódio, potássio e ferro (Paiol). Um outro grupo de semelhanças quanto à quantidade e comportamento dos cátions cálcio, magnésio, sódio e potássio são observados nas águas das fontes Platina, do Boi e às vezes das fontes Vitória e Paiol.

As águas das fontes do Boi, Prata-Radioativa e às vezes a da Villela apresentam semelhanças nos teores de magnésio, sódio e potássio.

Quanto à sílica (Figura 24) observa-se comportamento e concentrações mais ou menos iguais em todas as águas, salvo da Villela, admitindo que o comportamento da sílica não está relacionado com a litologia, mas antes, com condições tais como dissoluções pelas águas da chuva, temperatura e pH.

Entre os ânions (Figuras 25 - 29) mostraram semelhança em bicarbonato, cloreto, sulfato, fosfato e nitrato as águas das fontes Prata-Antiga, Prata-Nova e as vezes da Paiol.

Um outro grupo com semelhanças desses ânions é constituído das águas das fontes Vitória, Platina e as vezes da Paiol e no caso do fosfato Vitória com a Villela.

O terceiro grupo, que é mais ou menos semelhante nos ânions bicarbonato, cloreto e sulfato, consiste das águas das fontes emergentes de arenito (fontes do Boi, Prata-Radioativa e Villela).

Os elementos menores, tais como iodeto e fluoreto (Figuras 30 e 31) apresentam-se mais ou menos semelhantes quanto à quantidade e comportamento nas águas das fontes Paiol, Prata-Nova, Prata-Antiga, Platina e Vitória; do Boi, Villela e Prata-Radioativa.

Quanto aos sais totais dissolvidos (Figura 32), as águas das fontes também podem ser agrupadas em três conjuntos. Os

sólidos totais dissolvidos refletem as litologias diferentes, em especial a constituição mineralógica das rochas, referindo-se à solubilidade dos minerais, de outro lado a profundidade ou maior tempo de contato de água e rocha e presença de gás carbônico.

Pode-se dizer que a composição química e a variação dos elementos e compostos nas águas refletem, de um lado, a litologia, e de outro as condições de circulação e o clima.

2.3. RELAÇÕES CARACTERÍSTICAS

As relações entre determinados íons expressas em termos de relação podem destacar e relevar as semelhanças ou diferenças entre águas. Usam-se ainda as relações características quando se quer determinar a procedência da água por meio de comparações com dados obtidos na literatura.

Exemplificaremos com as seguintes relações: a razão de rCa/rMg pode ser útil comparando águas de rochas ferromagnesianas com águas de rochas mais cálcicas.

As razões de rK/rNa são relacionadas com águas de salinidade alta ou baixa, ou seja, as razões são mais elevadas nas águas de salinidade menor.

A razão F/I serve tanto para comparar águas de diferentes procedências como também para comparar com a razão de outras águas e finalmente para correlacionar essas razões encontradas nas rochas.

A razão B/Cl pode indicar condições de paleossalidade, de acordo com RAMLY (1969). Segundo WHITE (1957 em RAMLY, 1969) essa razão indica origem vulcânica das rochas adjacentes.

Ainda a razão I/Cl pode indicar águas conatas, quando essa é elevada.

A razão B/Cl é utilizada para comparar águas de o-

rigem vulcânica.

A razão Br/Cl quando é baixa e variável indica águas de origem não marinha.

No nosso estudo foram verificadas as razões $r\text{Ca} / r\text{Mg}$, $r\text{K}/r\text{Na}$, F/I , I/Cl , B/Cl e Br/Cl , não somente para comparar as águas entre si mas para completar e confirmar dados sobre a procedência destas águas. Os valores das médias dessas razões encontram-se na Tabela XXXIII (ANEXO A).

Observa-se na Tabela XXXIII que as águas das fontes Prata-Antiga, Prata-Nova e Paiol são semelhantes na relação da razão $r\text{Ca}/r\text{Mg}$. As águas das fontes acima mencionadas emergem de rochas idênticas, ou seja, diabásios e de profundidades mais ou menos iguais. A razão da Fonte Paiol é semelhante apesar das rochas serem vulcânicas e a profundidade ser maior. Em todas essas águas os teores em fluoreto são muito elevados e poderia retirar o cálcio das águas para formar a fluorita.

Essas relações são ainda semelhantes nas águas das fontes Prata-Radioativa e do Boi, emergentes da mesma formação de arenito. Os valores da Fonte Villela são um pouco mais elevados porém abaixo de 1, proveniente de arenito mas de localização e formação diferente.

Valores mais elevados encontram-se nas águas das fontes Vitória e Platina, emergentes de fonolitos e aluvião e fonolito, respectivamente. A Fonte Vitória apresenta valor um pouco mais elevado.

As relações de $r\text{Ca}/r\text{Mg}$ podem ser ainda observadas no gráfico da Figura 45 (página 141) no diagrama de Piper.

A razão de $r\text{K}/r\text{Na}$ é mais elevada nas águas com salinidade mais baixa e encontra-se ao redor de 0,07 e para salinidade alta ao redor de 0,01 de acordo com RAMLY (1969). Essa observação é válida no nosso estudo para as águas das fontes Prata-Antiga (0,024), Prata-Nova (0,014), Vitória (0,016), Platina (0,010) e Paiol (0,010), todas com sólidos totais dissolvidos e-

levados. Porém nas águas emergentes de arenitos essas razões são mais elevadas do que os citados pelo autor acima mencionado, especialmente no caso da Fonte Villela, interpretado por vários autores como indicador de águas conatas.

As razões de F/I nas águas são citadas na literatura com valores entre 0,0002 - 0,002, o que não se observa no nosso estudo, onde se encontram valores muito mais elevados, especialmente nas águas das três fontes emergentes de arenitos.

Valores semelhantes encontram-se nas águas das fontes Prata-Antiga e Prata-Nova; da Fonte Platina mais elevada e da Fonte Vitória mostra a influência de mistura de águas. Porém, todas essas águas, incluindo da Fonte Paiol, refletem a procedência de rochas vulcânicas e diabásios. Os valores elevados das águas dos arenitos refletem que a origem do iodeto deve vir a partir da vegetação.

A razão de I/Cl citada na literatura, varia entre 0,0025 - 0,004 e os valores mais elevados indicam águas conatas. Em nosso estudo os valores são mais elevados que estes e mesmo assim não se pode pensar que se trata de águas conatas. São quase todas semelhantes com a exceção da Fonte do Boi que é mais baixa.

A razão de B/Cl é citada na literatura como sendo entre 0,0002 - 0,0005 e 0,00015 - 0,0499. Águas de fontes com águas provenientes de rochas vulcânicas ou metamórficas apresentam razão de B/Cl entre 0,02 e 0,4 de acordo com WHITE and WARING (1963, em WEDEPOHL, 1969a), sendo que estes valores são mais elevados que nas águas do mar, que é 0,00023 de B/Cl, quase constante. Valores semelhantes foram encontrados por WHITE (1957 em RAMLY, 1969) tais como 0,05 em Nevada, 0,036 em Califórnia, 0,01 em Wyoming e 0,01 em New Zealand, indicando origem vulcânica das águas.

No nosso estudo os valores encontrados que se assemelham de WHITE and WARING (1963 em WEDEPOHL, 1969a) são das fontes Prata-Antiga, Prata-Nova, Vitória, Platina e Paiol confir

mando a origem das águas como sendo de rochas vulcânicas. As fontes Prata-Radioativa e Villela apresentam valores mais elevados e do Boi assemelha-se nessa razão às rochas vulcânicas.

Quando a relação de Br/Cl é baixa e variável indica águas de origem não marinha o que se observa no nosso estudo com pequeno aumento de valores nas águas emergentes de arenitos.

2.4. RESUMO

Resumindo as características dos parâmetros químicos das águas das fontes estudadas pode-se dizer que elas agrupam-se em três grupos distintos, refletindo composições químicas diferentes, relacionadas com as rochas, conseqüentemente, com os minerais onde essas águas circulam.

Observou-se que as águas provenientes de diabásios (fontes Prata-Antiga e Prata-Nova) são semelhantes nos compostos maiores tais como Ca, Mg, Na, K, Fe, HCO_3 , Cl, SO_4 , PO_4 e NO_3 ; nos elementos menores I, F, B, Ni, Cr e Zn e nas relações características de rCa/rMg , rK/rNa , F/I e I/Cl .

A Fonte Paiol, emergindo de tufos vulcânicos, fonólitos e foiaitos, mostrou semelhança com as águas emergentes do diabásio em Na, K, Fe, HCO_3 , Cl, SO_4 e NO_3 ; nos elementos menores I, F, B, Ni e Zn e somente em Br e Cu com a Fonte Prata-Antiga; nas relações características rCa/rMg , rK/rNa e I/Cl .

Observou-se ainda semelhança entre essas três águas também na concentração elevada de sólidos totais dissolvidos, refletindo rochas com minerais facilmente solúveis assim como a profundidade onde essas águas circulam onde também a dissolução é mais acentuada. A circulação em profundidade dessas águas está ainda comprovada com o conteúdo baixo e semelhante em oxigênio dissolvido, (para a Fonte Paiol não é válido porque a coleta foi feita no tubo de conduta). Essas três águas assemelham-se ainda nos teores mais elevados em gás carbônico.

Outro grupo de águas são as emergentes de fonólitos

to (Fonte Platina) e fonolito, diabásio e aluvião (Fonte Vitória), que se assemelham nos sólidos totais dissolvidos, nos elementos maiores Na, K, HCO_3 , Cl, SO_4 e NO_3 ; nos elementos menores I, F, Ni, Cu e Zn e em relações características $r\text{Ca}/r\text{Mg}$, $r\text{K}/r\text{Na}$, F/I e I/Cl , refletindo rochas semelhantes onde as águas circulam.

A Fonte Vitória assemelha-se em Fe aos diabásios, observados na proximidade, e em Br e Cr aos arenitos refletindo mistura de águas que circulam nos aluviões.

A Fonte Platina mostra semelhança em Mg, Fe, B e Cr com as águas emergentes de arenitos.

As duas fontes são semelhantes também no conteúdo de gás carbônico.

O terceiro grupo de águas reflete a circulação nos arenitos e se assemelha na concentração baixa de sólidos totais dissolvidos, Mg, Na, K, Fe, HCO_3 , Cl, SO_4 e NO_3 ; nos elementos menores I, F e B; nas relações características $r\text{Ca}/\text{Mg}$ e $r\text{K}/r\text{Na}$, assim como em gás carbônico de origem das reações bioquímicas no solo.

Observou-se ainda semelhança em Br nas águas das fontes Vitória e do Boi e em Cr essas duas com as dos diabásios (fontes Prata-Antiga e Prata-Nova), refletindo a influência de proximidade na sua localização.

Entre as águas dos arenitos nota-se uma pequena diferença, sendo que as águas da Fonte do Boi assemelha-se em Cu a da Prata-Nova e em Zn a da Villela e em Pb aos do diabásio. As águas das fontes Prata-Radioativa e Villela são semelhantes nos teores em Cu e Cr a Prata-Radioativa e em Zn as das Prata-Nova e Paiol.

Admite-se, portanto, que além da influência principal da litologia nas águas das fontes, existe uma influência secundária da proximidade de localização.

Ainda, as semelhanças de composições químicas das águas permitem certas suposições sobre a estrutura de emergências de certas fontes. Assim a Fonte Vitória, que apesar de distar aproximadamente 50 m da Fonte Prata-Nova, assemelha-se a Fonte Platina emergente de fonolitos. A Fonte Vitória surge ao pé de uma elevação de diabásio e o testemunho de perfuração da Fonte Prata-Nova mostrou que existe até 13,2 m diabásio e abaixo o fonolito. Supõe-se que a Fonte Vitória emerge de uma falha onde o bloco de diabásio foi levantado e sua influência se mostra na água somente pela semelhança em ferro às águas emergentes de diabásios como a Fonte Prata-Nova, e que na composição química da água a influência principal cabe ao fonolito, que nessa fonte deve estar mais perto da superfície e que o aluvião que recobre esse fonolito proveniente de arenito próximo é o responsável pela elevada radioatividade dessa fonte.

C A P Í T U L O I I I
Tratamento estatístico dos resultados

FIGURA 33 - Triângulo dos correlacionamentos experimentais (todas as análises)

	T	pH	O ₂	I	Cond	Rad	SiO ₂	Ca	Mg	Na	K	F	Cl	SO ₄	PO ₄	NO ₂	NO ₃	Fe	Zn	Cr	Br	HCO ₃
	1,000	1,000																				
	0,600	1,000																				
	-0,105	-0,358	1,000																			
	0,261	0,675	-0,306	1,000																		
	0,449	0,731	-0,369	0,840	1,000																	
	-0,475	-0,521	0,220	-0,180	-0,415	1,000																
	0,082	0,282	0,085	0,420	0,210	-0,232	1,000															
	-0,282	0,206	-0,330	0,345	0,304	-0,189	0,121	1,000														
	-0,208	0,254	-0,296	0,399	0,356	-0,248	0,106	0,831	1,000													
	0,615	0,822	-0,343	0,753	0,935	-0,511	0,193	0,133	0,201	1,000												
	-0,007	0,069	0,141	0,190	0,049	0,172	0,142	0,106	0,045	0,036	1,000											
	0,780	0,870	-0,295	0,578	0,688	-0,586	0,162	0,063	0,115	0,838	-0,005	1,000										
	0,324	0,747	-0,320	0,637	0,690	-0,343	0,078	0,375	0,455	0,731	0,142	0,668	1,000									
	0,291	0,650	-0,265	0,861	0,845	-0,373	0,466	0,264	0,389	0,797	0,068	0,574	0,574	1,000								
	-0,115	-0,085	-0,147	-0,088	-0,072	-0,025	-0,145	0,238	0,106	-0,088	-0,126	-0,061	0,070	-0,157	1,000							
	-0,200	-0,256	0,181	0,001	-0,175	0,172	0,379	-0,042	-0,030	-0,224	0,045	-0,216	-0,281	0,012	0,019	1,000						
	0,225	0,465	-0,280	0,282	0,317	-0,107	-0,149	0,155	0,275	0,329	0,003	0,404	0,538	0,257	0,151	1,000						
	0,229	0,332	-0,073	0,327	0,152	-0,230	0,342	0,132	0,206	0,223	0,067	0,346	0,235	0,244	-0,044	0,019	0,020	1,000				
	-0,354	-0,031	-0,077	0,413	0,328	0,201	0,249	0,253	0,306	0,082	0,081	-0,239	0,093	0,328	0,086	0,197	0,111	-0,127	1,000			
	-0,145	0,007	-0,059	0,369	0,247	0,100	0,244	0,327	0,255	0,086	0,089	-0,112	0,067	0,244	0,096	0,092	-0,018	-0,063	0,510	1,000		
	0,451	0,265	0,095	-0,176	-0,156	-0,299	0,098	-0,299	-0,233	0,061	-0,042	0,388	0,016	-0,024	-0,030	0,012	0,167	0,215	-0,546	-0,399	1,000	
	0,568	0,849	-0,377	0,728	0,949	-0,545	0,207	0,299	0,348	0,963	0,033	0,845	0,763	0,800	-0,040	-0,218	0,362	0,094	0,109	0,049	1,000	

1. ANÁLISE DE CORRELAÇÃO

1.1. PROGRAMA "CORELE"

Após as considerações e discussões que foram expostas nos parágrafos anteriores, achou-se necessário o tratamento estatístico dos resultados dos parâmetros químicos, físicos e físico-químicos, o que foi realizado com o programa "CORELE" e "ACP" (Analyse en Composantes Principales).

Primeiramente o programa "CORELE" forneceu a correlação de parâmetros físicos, físico-químicos e químicos entre si, de todas as análises de todas as fontes (Figura 33).

Observando o triângulo de correlacionamentos experimentais ou matriz de correlação, nota-se um correlacionamento muito bom (acima de 0,800) entre os seguintes parâmetros:

- pH com F, HCO_3 e Na
- I com SO_4 e condutividade elétrica
- Condutividade elétrica com HCO_3 , Na e SO_4
- Ca com Mg
- Na com HCO_3 e F
- F com HCO_3
- SO_4 com HCO_3

concluindo assim que existe uma ligação íntima entre esses parâmetros.

Um correlacionamento médio (entre 0,800 e 0,500) nota-se entre os seguintes parâmetros:

- T com F, Na, pH e HCO_3
- pH com Cl, Condutividade elétrica, I e SO_4
- I com HCO_3 , Na, Cl e F
- Condutividade elétrica com Cl e F

Fig. 34 - REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE TODAS AS FONTES

- Na com SO_4 e Cl
- F com Cl e SO_4
- Cl com HCO_3 , SO_4 e NO_3
- Zn com Cr

admitindo-se uma ligação secundária em importância entre esses parâmetros.

E finalmente existe um correlacionamento inverso que se observa entre os seguintes parâmetros:

- pH e radioatividade
- radioatividade e F, HCO_3 e Na
- Zn e Br.

1.2. PROGRAMA "ACP" (ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES)

O segundo passo era tratar os resultados com o programa "ACP", (Figura 34). Os propósitos desse programa encontram-se descritos no parágrafo que trata a radioatividade.

A percentagem de explicação é de 35,66%, considerada boa, para o eixo fatorial F_1 .

Observando o gráfico na Figura 34, plotado pelo computador, nota-se que a radioatividade está intimamente ligada ao oxigênio dissolvido e inversamente com HCO_3 , Na, pH, F, Cl, condutividade elétrica, SO_4 e I, que por sua vez, são intimamente ligadas entre si.

No eixo fatorial F_2 observa-se que nas águas onde o Br se encontra com teores mais elevados, existe menos Mg, Ca, Cr e Zn e vice-versa.

A seguir todas as análises de todas as águas foram plotadas no gráfico da Figura 35. O primeiro número corresponde aos nomes das fontes, assim: 1 = Platina, 2 = Prata-Antiga, 3 = Prata-Nova, 4 = Paiol, 5 = Vitória, 6 = do Boi, 7 = Prata-Radio-

Fig. 36 - REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL DA VARIAÇÃO SAZONAL
DAS ÁGUAS DAS FONTES ESTUDADAS
(exceto a fonte Platina)

ativa e 8 = Villela. O segundo número corresponde ao mês das análises, começando com o mês de maio de 1978. (Ex.: 5.2 = Fonte Vitória, mês de junho de 1978).

Observando a Figura 35, nota-se imediatamente a separação nítida dos grupos sobre o eixo F_1 ou eixo das origens. Assim, as águas números 6,7 e 8 (fontes do Boi, Prata-Radioativa e Villela) emergentes de arenitos são as mais radioativas e mais ricas em oxigênio dissolvido e são pouco mineralizadas com valores de condutividade elétrica, pH, HCO_3 , Na, Cl, SO_4 e I mais baixos.

Na outra extremidade do eixo F_1 encontra-se a água da Fonte Paiol, emergente de brechas e tufos vulcânicos (Nº 4), com condutividade elétrica, Na, pH, F, Cl, SO_4 e I mais rica e radioatividade e oxigênio dissolvido mais pobre.

Em seguida os números 2 e 3 referem-se as fontes Prata-Antiga e Prata-Nova, emergentes de diabásios, com mineralização um pouco menor.

Entre essas duas extremidades encontra-se o Nº 5 (Fonte Vitória), surgindo de rochas vulcânicas e aluvião, com mineralização ainda menor.

Completamente separado dos grupos anteriores observa-se o Nº 1 (Fonte Platina) que é dominada pelo brometo.

Assim nota-se a separação das águas dos arenitos (Nºs 6,7 e 8), dos diabásios (Nºs 2 e 3), brechas e tufos vulcânicos (Nº 4), fonolitos (Nº 1) e intermediárias (Nº 5), porém todas alinhadas no mesmo sentido. Existe uma semelhança entre os números 1 e 5 (fontes Platina e Vitória), localizados na mesma posição.

Num terceiro gráfico da Figura 36 foram plotadas as análises de todas as fontes (sem a Fonte Platina), porém sem denominação do nome das fontes (representada por número), mas somente de meses, para verificar a variação, como foi observado o deslocamento no eixo F_2 que é o eixo da variação sazonal.

Em seguida ligaram-se todos os mesmos meses das águas a fim de ser verificado se se forma um eixo por mês.

Observou-se que nos meses 2,3 e 4 (junho, agosto e início de setembro), ou seja, inverno e no mês Nº 11 (março) correspondendo ao outono que se encontram na parte superior do eixo F_1 , as águas são mais quentes e menos ricas em elementos alcalino-terrosos, assim como em SiO_2 , Fe, Cr e Zn.

No mês Nº 3 (agosto) existe mais Na, F e Br nas águas. Nota-se que a água Nº 2 (Fonte Prata-Antiga) apresenta uma anomalia para a análise Nº 4 (início de setembro) contrária às outras do mesmo mês, de todas as águas. Seria essa mais fria e mais rica em Ca, Mg e SiO_2 talvez como consequência da influência de água do córrego que se encontra próximo a essa fonte.

Os meses Nºs 5 e 6 (fim de setembro e outubro) ou seja, primavera e Nº 10 (fevereiro) verão, e os números próximos 1 e 12 (maio e abril) ou outono, encontram-se na mesma direção e são ricas em SO_4 , Cl e HCO_3 .

Os meses Nºs 7,8 e 9 (novembro, dezembro e janeiro), correspondendo às estações de primavera e verão, têm a mesma direção e são próximos e são mais ricas em SiO_2 , Mg, Ca, Fe, Zn e Cr.

1.3. RESUMO

Resumindo, pode-se concluir que o programa "CORE-LE" forneceu os correlacionamentos bons (acima de 0,800) para sete conjuntos de parâmetros; médios (entre 0,800 e 0,500) para oito conjuntos de parâmetros e correlacionamento inverso para três conjuntos de parâmetros.

O programa "ACP" plotou sobre o diagrama bidimensional todos os resultados que forneceram as ligações diretas e inversas entre todos os parâmetros. O eixo fatorial F_1 mostrando a separação das águas pelas suas origens e o eixo fatorial F_2 representando a variação sazonal da composição química das águas.

Num outro gráfico foram representadas bidimensionalmente as variações sazonais onde se observou um agrupamento das análises em duas regiões. Um acima do eixo F_1 , correspondendo ao outono e inverno e outro abaixo do eixo F_1 , correspondendo à primavera e verão.

Do tratamento estatístico dos resultados de todos os parâmetros de todas as águas, pode-se concluir que a variação da composição química das águas é influenciada pela precipitação atmosférica (separando as estações em seca e chuvosa), portanto cabendo ao clima um papel importante.

2. ESTUDO DE EQUILÍBRIO ÁGUA/MINERAL

2.1. PROGRAMA "WATEQ"

2.1.1. Introdução

Os estudos das interações água/mineral são importantes para prever a evolução da qualidade das águas e para permitir a elaboração de modelos químicos.

A água, seja qual for a sua composição, tem o papel de solvente mais ou menos importante dos minerais com os quais entra em contato. Os elementos postos em solução podem então achar-se sob a forma de íons simples, íons complexos ou ainda reagir entre si e com a água para formar, por precipitação ou outros compostos minerais.

As coexistências de diferentes espécies iônicas em solução na água, assim como a possibilidade de formação de minerais, são conseqüentes de fenômenos reversíveis que permitem aplicar diferentes leis termodinâmicas.

A água em contato com um mineral pode dissolvê-lo até que o equilíbrio seja alcançado. Esse equilíbrio corresponde à saturação da solução em relação ao mineral. A solubilidade dos minerais nas águas naturais depende principalmente da temperatura e da composição química inicial da água. Sendo grande o número de minerais suscetíveis de reagir e muito variadas as composições químicas das águas naturais, os cálculos de interação são possíveis com a utilização de programas de tratamento automático. Existem vários programas com esta finalidade, sendo que no presente estudo foi utilizado o "WATEQ", (TRUEDELL and JONES, 1974 e LANDREAU et DEREK, 1977) que tem por objetivo calcular os diferentes equilíbrios químicos suscetíveis de intervir nas águas naturais.

Esse programa permite calcular, a partir dos resultados das análises químicas, a distribuição das espécies aquo

...sas suscetíveis de coexistirem e efetuar os testes de saturação dessa água em relação a um grande número de minerais.

O estudo químico da dissolução de minerais primários e da precipitação de minerais secundários por intermédio de soluções aquosas pode ser tratado considerando as relações termodinâmicas que caracterizam os equilíbrios reversíveis: conservação da massa, lei de ação da massa, relação entre as atividades e modalidades dos componentes.

Os dados básicos fundamentais empregados no programa são:

1 - Lei da ação das massas

Tendo A, B, C e D como espécies iônicas em solução que reagem entre si segundo uma reação de equilíbrio do tipo:

A equação da lei da ação das massas que se aplica a todo equilíbrio químico é a seguinte:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

onde a constante K caracteriza o equilíbrio e [] representa a atividade da espécie em solução

2 - Coeficiente de atividade

Na lei de ação das massas é levada em consideração a atividade de cada íon. Essa atividade, por um íon dado, é ligada à concentração pela relação seguinte:

$$[X] = \gamma_X (X)$$

onde γ_X é o coeficiente de atividade da espécie X na solução aquosa considerada. γ_X é definido segundo a equação de DEBYE-HÜCKEL:

$$\log \gamma_x = \frac{A z^2 \sqrt{\mu}}{1 + B_{ax} \sqrt{\mu}} + C\mu$$

onde:

A e B são os coeficientes que dependem somente da temperatura.

z = carga elétrica do íon considerado

μ = força iônica da solução ($\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$)

com C_i sendo a concentração em moles.l⁻¹ de íon "i")

a_x = raio iônico do íon X na solução aquosa

C = função de correção

3 - Equilíbrio da água com os minerais

Considerando-se um sólido AB que se dissolve parcialmente segundo uma reação de equilíbrio em contato com a água para dar os íons A⁺ e B⁻

Esse equilíbrio de dissolução é caracterizado por uma constante de equilíbrio:

$$K = [A^+] [B^-]$$

Por definição a atividade de um sólido (aqui [AB]) é considerado como sendo igual a 1.

Considerando uma solução aquosa como tendo uma concentração dada em íon A⁺ e B⁻ e sendo AP o produto de atividade de A por aquele de B:

$$AP = [A^+] [B^-]$$

Comparando o valor AP com aquele de K, pode-se de-
terminar se:

- a água em contato com o mineral AB é saturado ou supersaturado ($AP \geq K$)
- a água é subsaturada em relação a AB ($AP < K$).

No programa utilizado o teste de saturação é efetuado calculando-se a variação da energia livre da reação:

$$\Delta G_r = 2.3 RT \log (AP/K)$$

onde:

G_r = energia livre

R = constante de gás perfeito

T = temperatura absoluta

- se ΔG_r é positivo ou zero, a solução é supersaturada ou em equilíbrio com o mineral estudado;

- se ΔG_r é negativo, a água é subsaturada.

4 - Reação de oxi-redução

O programa utilizado para os cálculos, considera a atividade de eletrôn pE sendo igual a:

$$Eh/2.3 RT/F$$

O programa calcula igualmente o valor pE para a água estudada a partir de O_2/H_2O , NO_3^-/NH_4^+ e SO_4^{2-}/H_2S .

Nessa equação de NERNST modificado, Eh representa o potencial redox da água estudada.

O valor Eh (medido ou calculado) ou o valor de pE

permite calcular as atividades (portanto as concentrações) de diferentes espécies iônicas em solução entrando nas reações de oxidação-redução.

2.1.2. Resultados do programa "WATEQ"

Para cada fonte foram selecionadas algumas análises de águas dentro de um total de 12 análises. Essa seleção baseou-se na existência de grandes diferenças entre as análises. Para a Fonte Platina foram tratadas análises de nove meses, para a Fonte Prata-Antiga quatro, e para as restantes fontes, análises de três meses.

O programa fornece primeiramente uma tabela da distribuição das espécies onde para cada elemento determinado analiticamente encontram-se as concentrações de diferentes formas sob as quais esse elemento pode se achar em equilíbrio na solução. Por exemplo: para análise de 25/5/78 da Fonte Platina (ANEXO B-1), considerando o Na, as formas em que esse elemento se encontra em solução, em ordem decrescente de importância, são as seguintes:

- 1 - Na^+
- 2 - NaHCO_3
- 3 - Na_2SO_4
- 4 - NaCl
- 5 - Na_2CO_3
- 6 - Na_2HPO_4

Nos ANEXOS B - 1 a B - 30, na coluna "Espece" observa-se a forma como o elemento ou composto se encontra. Na coluna "Molalite" consta a concentração do elemento ou composto. Por exemplo - ANEXO B - 1:

Espece	Molalite
Cl-1	4.230E-04
HCl	9.106E-16

significa que o Cl^- iônico está em concentração muito maior 4.230^{-4} do que na forma de HCl com concentração 9.106^{-16} .

Observando as folhas do ANEXO B - 1 a B - 30, nota-se que os compostos, na maioria dos casos, estão na forma preferencial, como segue:

Em estado iônico: o Cl^- , F^- , SO_4^{--} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{++} (em seguida como $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ e/ou CaSO_4) e o Mg^{++} (em seguida como MgF_2 e/ou $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$).

Em forma complexa encontram-se: o H_4SiO_4 aq., H_3BO_3 aq., $\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_2PO_4 (em seguida como HPO_4^{--}) e H_2CO_3 ou HCO_3^- .

Em seguida, o equilíbrio de água/mineral, é plotado pelo programa, pelo cálculo do grau de saturação. Os minerais que se encontram no lado negativo seriam aqueles que estão se solubilizando; entre os valores -1 e 0, a água está em equilíbrio com o mineral; e a partir de 0 para o lado positivo, começa a precipitação, ou formação de novos minerais (ANEXOS C).

2.1.3. Discussão

A falta de dados sobre alumínio não permitiu fazer interpretações muito elaboradas sobre os respectivos equilíbrios químicos, particularmente os que se referem aos argilo-minerais que não estão presentes nos resultados.

Observando os gráficos que representam o grau de saturação da água (ANEXOS C - 1 a C- 31), nota-se logo à primeira vista a existência de um grande número de minerais em vias de solução, denunciando assim a agressividade da água. Essa agressividade é motivada pelos valores elevados em CO_2 , HCO_3 e pH baixo, resultando águas muito mineralizadas (exceção dos arenitos).

Estudando primeiramente a fluorapatita e fluorita, observa-se que a fluorapatita está se dissolvendo em todas as águas emergentes de rochas vulcânicas durante o ano, com a

exceção do mês de dezembro (verão, quando está em equilíbrio provavelmente graças à contribuição da chuva que se infiltra no aquífero diluindo a água), nas águas das fontes Prata-Antiga e Paiol, e se forma nas águas de Prata-Antiga e Prata-Nova, nos meses de junho e início de setembro (inverno-início de primavera), quando existe maior concentração por falta de chuvas ou estação de pouca precipitação atmosférica.

A fluorita, ao contrário, ou está em equilíbrio com todas as águas de rochas vulcânicas, ou se forma, com a exceção das águas das fontes Platina (outubro) e Paiol (maio) quando está se dissolvendo esse mineral secundário com as chuvas das meia-estações. Verifica-se que em qualquer período o fluoreto está sempre perto de equilíbrio com a fluorita.

Admite-se que a fluorapatita é o mineral primário que fornece os teores elevados de fluoreto para essas águas, (levando em conta também que a solubilidade da fluorapatita é maior do que da fluorita) e a fluorita é um mineral secundário.

Nas águas emergentes de arenitos a fluorita é a única presente que está sempre em dissolução, com exceção da Fonte Prata-Radioativa onde existe fluorapatita em solução também no mês de outubro.

Admite-se que a origem de fluoreto nessas águas é proveniente da fluorita secundária disseminada nos arenitos.

A sílica é estudada sob quatro formas: a calcedônia que se acha com estabilidade (ΔG perto de 0), a cristobalita com um estado perto da calcedônia ($\Delta G = 0$), a sílica amorfa ou sílica gel ligeiramente subsaturada o que, se explica sua abundância na água e finalmente o quartzo, que está em subsaturação mais acentuada que o conjunto calcedônia-cristobalita.

A sequência de dissolução da sílica sob diferentes formas é dada pelo seu grau de cristalinidade, a saber: sílica amorfa, calcedônia, cristobalita e quartzo.

De acordo com MICHARD (1979) as solubilidades da

sílica são:

- quartzo $\log C = 0,435 - \frac{1322}{T}$
- calcedônia $\log C = -0,125 - \frac{1015}{T}$
- sílica amorfa $\log C = -0,26 - \frac{731}{T}$

Essas três variedades alotrópicas não são as únicas fontes de sílica dissolvida nas águas naturais. Os feldspatos, piroxênios e olivina também liberam a sílica sob ação da água. As variedades alotrópicas precipitam, dependendo da temperatura e do pH da solução. Abaixo de 160°C forma-se o quartzo. Entre 120 e 160°C precipita o quartzo ou a calcedônia e abaixo de 120°C unicamente a calcedônia. À temperatura ambiente a sílica amorfa pode ser solubilizada. Nesse caso o equilíbrio é alcançado em 40 dias a $T = 20^\circ \text{C}$ (MICHARD, 1979). Esses limites de temperatura dependem de vários fatores, entre eles o pH da solução.

Em relação aos compostos de silício observou-se que a sílica gel está em solução nas estações de fim de outono-inverno-começo de primavera, nas águas de todas as fontes. Às vezes a cristobalita acha-se em dissolução nesses meses e raras vezes (2) a calcedônia também.

Nas estações primavera-verão-começo de outono a sílica gel passa em equilíbrio com a água. A cristobalita e a calcedônia encontram-se sempre em equilíbrio com as exceções citadas acima quando, raras vezes, estão em solução. Observou-se uma vez a deposição ou formação de calcedônia no mês de novembro, na água da Fonte Prata-Nova.

Em seguida o quartzo está em equilíbrio nas estações fim de outono-inverno e deposita-se na primavera-verão-começo de outono.

Observou-se que no mês de junho existe dissolução de todos os compostos, ou seja, de sílica gel, cristobalita, calcedônia e quartzo, nas águas da Fonte Prata-Antiga, admitindo a

infiltração da água do córrego da Prata.

Nas águas da Fonte Villela tanto a calcedônia como o quartzo estão sempre em equilíbrio.

A exame da repartição das espécies em solução e dos graus de saturação em relação aos diferentes minerais mostra que o teor em silício será regulado pela calcedônia em período úmido e que a subsaturação em relação ao quartzo ocorre em período seco.

Aquí também admite-se que o papel principal na variação das solubilidades cabe ao clima, incluindo tanto a precipitação atmosférica como a temperatura. No que tange a temperatura foi observado que ela é mais elevada nas águas nos meses de inverno, quando ocorre a solubilização e equilíbrio dos compostos sílica gel, cristobalita e calcedônia, e nos meses de primavera - verão, com temperatura mais baixa ocorre a deposição do quartzo.

A goethita (αFeOOH), como mineral neoformado, cristalina origina-se a partir dessas águas. Os pontos de saturação da goethita correspondem à solubilidade máxima do ferro e alumínio (FRITZ, 1975). A precipitação de seus minerais consome não somente a totalidade do ferro e do alumínio pela dissolução mas igualmente o ferro e alumínio anteriormente dissolvido.

Apesar das quantidades em ferro encontrados nas águas serem relativamente baixas, observou-se a presença de hidróxido de ferro em todas as águas de fontes durante todo o período, com a exceção das águas das fontes emergentes de diabásio (fontes Prata-Antiga e Prata-Nova) e de diabásio, fonolito e aluvião (Fonte Vitória). Nessas últimas o hidróxido de ferro está em equilíbrio com a água.

Os minerais neoformados de ferro, goethita, hematita e maghemita, aparecem em quase todas as fontes, apesar da maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) se apresentar em alguns casos em desequilíbrio, sendo portanto dissolvida pela solução tornando-se assim a fonte fornecedora de ferro para as águas como pode ser verificado nas águas das fontes Platina e Prata-Radioativa (inverno), do Boi (ou

tono e primavera) e Villela (inverno-primavera-verão).

Uma ressalva deve ser feita no sentido de que tudo que se refere à oxi-redução não foi abordado, não se devendo, desta maneira, dar muita importância aos resultados sobre minerais de ferro.

2.2. RESUMO

Resumindo as conclusões sobre o equilíbrio água/mineral, fornecidas pelo programa "WATEQ", admite-se que a fluorapatita está sempre se dissolvendo e que o fluoreto, em qualquer período, está sempre perto de equilíbrio com a fluorita. Admite-se assim a fluorapatita como o mineral primário e a fluorita como secundário.

O teor em silício é regulado pela calcedônia em período úmido e pelo quartzo em período seco.

Os resultados sobre os minerais neoformados de ferro, tais como goethita, hematita e maghemita não podem ser considerados precisos desde que a oxi-redução não foi realizada.

C A P Í T U L O I V

Classificação das águas

1. CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS

É uso comum na literatura sobre a qualidade da água enquadrá-las na categoria de água "bicarbonatada cálcica". Tais classificações são feitas com base na predominância de cation ou ânion, valores esses expressos em meq/l. Essa classificação é útil somente de uma forma geral, para indicar a característica química da água e para apontar semelhanças entre águas.

1.1. CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS SEGUNDO AS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

De acordo com os parâmetros físicos existem dois que são usados na classificação de água mineral, e que determina também se a água pode ou não ser considerada como mineral. Esses parâmetros são a radioatividade e a temperatura.

1.1.1. Radioatividade

Quanto à radioatividade, as águas podem ser classificadas de acordo com o Código de Águas Minerais do Brasil, (Decreto-Lei Nº 7.841 de 8 de agosto de 1945, Capítulo VII, Classe X), que considera como radioativas as águas que contiverem radônio em dissolução, obedecendo aos seguintes limites:

- a) fracamente radioativas, as que apresentarem, no mínimo, um teor em radônio compreendido entre 5 e 10 unidades Mache, por litro, a 20°C e 760 mm de Hg de pressão;
- b) radioativas, as que apresentarem um teor em radônio compreendido entre 10 e 50 unidades Mache, por litro, a 20°C e 760 mm de Hg de pressão;
- c) fortemente radioativas, as que possuïrem um teor em radônio superior a 50 unidades Mache, por litro, a 20°C e 760 mm de Hg de pressão.

Transformadas essas unidades Mache em pCi/l que são as mais usadas internacionalmente, as águas podem ser definidas como:

abaixo de 1.800 pCi/l	= não é radioativa
1800 - 3.630 pCi/l	= fracamente radioativa
3.630 - 18.180 pCi/l	= radioativa
acima de 18.180 pCi/l	= fortemente radioativa

Adotando-se esses intervalos tem-se o quadro a seguir: as fontes Prata-Antiga com média de 1.607 pCi/l e Paioí com média de 530 pCi/l não são radioativas; as fontes Prata-Radioativa com média 3.500 pCi/l, Platina, com média de 3.400 pCi/l e Prata-Nova, com média 2.304 pCi/l são fracamente radioativas; as águas da Fonte do Boi, com média de 14.342 pCi/l radioativa e as águas das fontes Villela, com média de 34.337 pCi/l e Vitória, com média de 26.197 pCi/l, enquadram-se na categoria de águas fortemente radioativas.

1.1.2. Temperatura

De acordo com a classificação do Código Brasileiro de Águas Minerais (Decreto-Lei Nº 7.841 de 8 de agosto de 1945, Capítulo VIII, Art.36, parágrafo 2º), águas com temperaturas abaixo de 25°C são consideradas como fontes frias. Dessa maneira, todas as águas das fontes estudadas enquadram-se na categoria de fontes frias.

1.2. CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS SEGUNDO AS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

1.2.1. Segundo o diagrama de Piper

Para melhor visualização do caráter químico da água utilizou-se o diagrama de Piper que permite determinar a fácies química da água.

Cada análise é representada no diagrama por um

Fig. 38 - DIAGRAMA DE PIPER - FONTE PRATA-RADIOATIVA

ponto no triângulo dos cátions e um no triângulo dos ânions. As coordenadas desses pontos são as porcentagens de cada elemento em relação à soma dos elementos do mesmo signo.

Um ponto representando a composição química global da água é determinado no losango pela intersecção de duas retas levadas paralelamente nos lados do diagrama e passando pelos dois pontos definidos anteriormente. O diagrama de Piper permite:

a) a comparação de um grande número de análises entre si do ponto de vista das concentrações relativas (espressas em %) e não absolutas. Esse ponto talvez seja um inconveniente do método;

b) a determinação da fácies química da água. É importante saber que para definir corretamente a fácies química de uma água, muitas vezes a repartição no losango não é suficiente e os dois triângulos permitem uma interpretação e distinções mais finas e às vezes necessárias;

c) mostra fenômenos modificadores da química da água como: precipitação de sais de CaCO_3 , CaSO_4 , troca de bases e redução dos sulfatos;

d) caracterização das fácies com ajuda de relações características;

e) evidenciar a mistura de água com estudo conjunto da posição das análises sobre o diagrama e a concentração das águas.

Foram plotadas no diagrama de Piper as percentagens em miliequivalentes das análises mensais de cada fonte (Figuras 37- 44) para verificar a existência de variação da fácies química da água durante um ano, e a média dessas análises para cada fonte nas Figuras 45, 46, 47 e 48, para comparar as águas entre si e para classificá-las.

Nas Figuras 37, 39, 40, 42 e 43 observa-se que as fácies químicas das águas das fontes Prata-Antiga, Prata-Nova, Vi.

- 1 - F. Platina
- 2 - F. Prata - Antiga
- 3 - F. Prata - Nova
- 4 - F. Paio
- 5 - F. Vitória
- 6 - F. do Boi
- 7 - F. Prata - Radioativa
- 8 - F. Villela

Fig. 45-DIAGRAMA DE PIPER - MÉDIA 12 MÊSES

Fig.46- DIAGRAMA DE PIPER
ANÁLISES DAS ÁGUAS ESTUDADAS

Viçosa, Platina e Paiol mostram pouca variação durante o ano de observação (maio 1978 - abril 1979). As águas das fontes Prata-Radioativa, do Boi e Villela (Figuras 38, 41 e 44), mostram variações muito grandes.

Os tipos de variações se separam também em dois grupos as águas, refletindo as diferentes litologias.

As águas emergentes dos fonolitos (Figuras 40 e 42) não mostram variação significativa das suas composições químicas durante o ano, provavelmente, devido ao fato que a dissolução ocorre nas profundidades.

Já as águas emergentes de diabásios e de diversas rochas vulcânicas apresentam uma pequena variação durante o ano, com uma pequena tendência de trocar seus íons alcalinos pelos alcalino-terrosos no caso de águas surgentes de diabásios, (Figura 37).

As águas emergentes dos arenitos mostram grande variação sem nenhuma tendência, comprovando as suas origens sub-superficiais infiltradas nos arenitos. Entre essas três águas as da Fonte Prata-Radioativa mostram menos variação, graças à circulação relativamente profunda da água.

Observando a Figura 45, das médias das análises das fontes estudadas, nota-se que existem dois grandes grupos de águas da Estância de Águas da Prata, que são as emergentes de rochas vulcânicas, diabásios e de arenitos, o que se verifica no diagrama da Figura 46 onde também foram plotadas todas as análises de todas as fontes.

As águas, N^os 2, 3, 5, 1 e 4 (fontes Prata-Antiga, Prata-Nova, Viçosa, Platina e Paiol) conforme o diagrama de Piper das médias (Figura 45) e de todas as análises (Figuras 46, 47 e 48), podem ser classificadas como bicarbonatadas sódicas, o N^o 7 (Fonte Prata-Radioativa) como bicarbonatada mista e os N^os 6 e 8 (fontes do Boi e Villela) como bicarbonatadas sódio-magnesianas (arenitos). Essas duas últimas, surgindo de arenitos, mostram uma tendência de evolução de sódicas para calco-magnesianas.

e mistas; portanto verifica-se uma troca de alcalinos pelos alcalino-terrosos na estação verão-outono (Fonte Villela) e somente primavera-verão (Fonte do Boi).

1.2.2. Segundo o Código de Águas Minerais do Brasil

O Código de Águas Minerais do Brasil (Decreto-Lei Nº 7.841 de 8/8/45) até hoje vigente, resultou de estudos da Comissão de Hidrologia, designada pela Portaria Nº 398 de 20/09/41 do Ministério da Agricultura. A Comissão baseou-se principalmente na legislação francesa, e em alguns itens da Lei Bromatológica de 1923 (31/12/1923 Lei Nº 16.300) como consta na exposição enviada ao Ministério da Agricultura.

O Código vigente define as águas minerais como:

"Águas minerais são aquelas provenientes de fontes naturais ou fontes artificialmente captadas que possuem composição química ou propriedades físicas ou físico-químicas distintas das águas comuns, com características que lhes confirmam uma ação medicamentosa"

e

"Poderão ser também classificadas como minerais, águas que mesmo sem atingir os limites de classificação estabelecida nos Capítulos VII e VIII, possuem inconteste e comprovada ação medicamentosa".

A grande maioria dos países considera como águas minerais aquelas que contêm 1 g/l de sais dissolvidos e cujos teores em sais, gás e radioatividade lhes confere uma propriedade de terapêutica particular. O Código Brasileiro acima referido considera também 1 g/l de sólidos totais dissolvidos como limite inferior para que uma água possa ser considerada como mineral segundo esse critério.

De acordo com o Código de Águas Minerais do Bra-

sil, Decreto-Lei Nº 7.841 de 8/8/45, Capítulo VII, classifica as águas minerais como:

- "alcalino-bicarbonatadas quando contêm por 1 litro de água 0,200 g de NaHCO_3 "

o que se observa em todas essas águas classificadas como bicarbonatadas sódicas pelo diagrama de Piper.

Ainda podem ser classificadas como sulfatadas as águas das fontes Prata-Antiga, Prata-Nova e Platina de acordo com o Decreto-Lei acima mencionado que determina que as águas que contêm 0,100 g de SO_4^{--} combinado com Na^+ , K^+ e Mg^{++} classificam-se como sulfatadas.

1.3. RESUMO

Baseado nas determinações dispostas acima, as águas das fontes são consideradas como minerais pela:

a) quantidade de sais totais dissolvidos (Prata-Antiga, Prata-Nova, Vitória, Platina e Paiol);

b) quantidade de concentração em gás carbônico dissolvido (Prata-Antiga, Prata-Nova e Paiol);

c) seu teor em I e F (Prata-Antiga, Prata-Nova, Vitória, Platina e Paiol) e

d) pela radioatividade na fonte (Prata- Radioativa, Platina, Prata-Nova, fracamente radioativas; do Boi, radioativa e Villela e Vitória, fortemente radioativas).

C A P Í T U L O V

Origem das águas

1. ORIGEM DAS ÁGUAS

Cientificamente admite-se duas origens para águas de fontes: origem juvenil e origem meteórica. Para conhecer a origem recorre-se a vários estudos. Entre eles o mais importante é o estudo das relações isotópicas $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e D/H nas águas das fontes comparadas com as mesmas relações encontradas nas águas das chuvas.

Como complemento desse estudo no presente trabalho utilizou-se um modelo matemático de simulação da vazão em relação à precipitação atmosférica, que demonstra se existe ou não uma relação entre as vazões medidas com as simuladas, e ainda, com a precipitação atmosférica, que por sua vez indica se a água das fontes correlaciona-se ou não com as águas da chuva. Esse estudo determina a área de recarga também.

Chegando-se à conclusão que as águas das fontes são de origem meteórica, resta determinar o tempo de residência ou tempo que essa água passou no aquífero, desde sua entrada como água da chuva, até sua saída como nascente.

1.1. ESTUDO DAS RELAÇÕES ISOTÓPICAS

1.1.1. Generalidades

Atualmente, o estudo das relações de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e de D/H é utilizado de forma intensiva na hidrologia, hidrogeologia e hidrogeoquímica. Esta metodologia permite considerações sobre a origem das águas, bem como, sobre o cálculo do balanço hidrológico (FONTES et al 1970), quando se tenta verificar a participação da água da chuva na alimentação de um rio ou de um aquífero.

No presente estudo a metodologia foi aplicada para verificar a origem das águas das oito fontes da Estância de Águas da Prata, comparando os resultados das determinações isotópicas da água das fontes com a água da chuva.

Lembrando algumas noções da geoquímica isotópica, tem-se que o oxigênio-18 é um isótopo estável mais pesado do oxigênio. A composição em oxigênio-18 de uma água é expressa em medidas relativas, em relação a um padrão de referência SMOW (Standard Mean Ocean Water). Define-se assim um valor δ como:

$$\delta = \left[\frac{R_{\text{amostra}} - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} \right] \times 1000$$

$$\text{onde } R = \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)$$

O fator mil na definição permite a simplificação dos resultados em função da pequena variação das medidas. As precisões das medidas são da ordem de 0,2 ‰.

Vê-se, portanto, que um δ negativo corresponde a um empobrecimento de isótopo pesado.

A composição isotópica de oxigênio da água depende dos seguintes fatores:

a) Efeito de latitude

Através de evaporações e precipitações sucessivas o vapor e o respectivo precipitado serão progressivamente empobrecidos em oxigênio-18 à medida que se afasta do equador.

b) Efeito de longitude (ou continental)

O conteúdo de oxigênio-18 diminui com o progressivo afastamento da linha de costa.

c) Efeito de altitude

Existe uma perda crescente em oxigênio-18 com o aumento proporcional de altitude, principalmente em regiões muito acidentadas.

Fig. 49-RETA DA PRECIPITAÇÃO ATMOSFÉRICA DA REGIÃO
E DADOS ISOTÓPICOS DAS ÁGUAS DAS FONTES

No caso presente não se observa influência de latitude, longitude e nem altitude.

Graças ao fato de que a tensão do vapor é diferente entre $H_2^{16}O$ e $H_2^{18}O$, resulta, a partir dos fenômenos de evaporação e de condensação, um fracionamento isotópico. Assim, pela evaporação as massas de vapor ficam empobrecidas em isótopos pesados em relação às águas oceânicas. Ao contrário, a composição isotópica mais pesada tem a tendência de condensar preferencialmente em relação à composição isotópica mais leve.

O fracionamento isotópico varia em função inversa com a temperatura. Quanto mais a temperatura abaixa, tanto maior o fracionamento.

Como as precipitações resultam de uma série complexa de evaporação e de condensação sucessivas, verifica-se que no inverno e/ou nas altitudes as chuvas são mais empobrecidas em isótopos pesados.

1.1.2. Determinações isotópicas

Os resultados das determinações isotópicas das relações $^{18}O/^{16}O$ e D/H das águas das fontes e da chuva encontram-se nas tabelas XXXIV e XXXV, (ANEXO A).

Com os dados das tabelas acima foi construída a reta da precipitação atmosférica da região, que se encontra no gráfico da Figura 49. No mesmo gráfico foram plotados os dados das águas das oito fontes coletadas mensalmente durante um ano.

Os teores em oxigênio-18 e em deutério numa água evoluem simultaneamente. Essas variações são expressas nos diagramas ($\delta^{18}O$ e δD) por retas, cuja inclinação varia segundo se trata de uma condensação (processo de equilíbrio, reta com inclinação 8, representativa das precipitações sobre a superfície do globo), ou de uma evaporação (processo de desequilíbrio, reta com inclinações variáveis, inferiores a 8).

A equação da linha meteórica obtida foi de $\delta D = 8,9 \delta^{18}O + 20$, com um coeficiente de correlação de 99%. A média ponderada de $\delta^{18}O$ das amostras de águas de chuva deste período foi de $-8,9 \text{ ‰}$. Os valores extremos foram de $-2,1 \text{ ‰}$ e $-17,9 \text{ ‰}$.

Na Figura 49 apresenta-se a reta da precipitação atmosférica da região e os dados isotópicos das águas das fontes.

A reta de correlação obtida em Águas da Prata ($\delta D = 8,9 \delta^{18}O + 20$) difere da linha obtida por CRAIG (1961b), com dados de amostras coletadas em diversos pontos do globo terrestre, principalmente no hemisfério norte, e que foi de $\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$. A reta para América do Sul, compreendendo oito estações é $\delta D = 7,9 \pm 1,7 \delta^{18}O + 8 \pm 2,7$ (THATCHER, 1967). A reta de correlação entre δD e $\delta^{18}O$ obtida numa dada região varia, no entanto, com as características climáticas e geográficas da região (GAT and DANSGAARD, 1972) e DANSGAARD (1961).

Pela Figura 49 pode-se notar que os pontos definidos pelos valores de δD e $\delta^{18}O$ das amostras de águas de fontes estão alinhados com a reta meteórica da região. Pode-se inferir portanto, com boa margem de segurança, que as águas das fontes estudadas são de origem meteórica.

Observando-se os valores isotópicos das águas das fontes apresentadas na tabela XXXIV, nota-se que as variações mensais dos valores de $\delta^{18}O$ são muito pequenas apesar da grande variação desses valores nas águas de chuva, de onde se pode inferir que os volumes da maioria dos aquíferos das fontes estudadas são relativamente grandes.

1.1.3. Análise dos resultados

Os resultados mostram a existência de três grupos distintos de aquíferos: a) brechas e tufos vulcânicos ($\delta^{18}O = -8,9 \text{ ‰}$); b) arenitos ($\delta^{18}O = -7,1 \text{ ‰}$) e c) diabásios ($\delta^{18}O = -8,6 \text{ ‰}$), que podem ser observados no mapa geológico

co da Figura 1, página 14.

Nota-se a semelhança da relação de $\delta^{18}O$ nas fontes Platina e Paiol que se encontram numa região vizinha, ambas emergentes de rochas vulcânicas.

As fontes Prata-Nova e Vitória localizam-se na mesma baixada aluvionar, emergindo de diabásio e fonolito a Fonte Prata-Nova e diabásio, fonolito e aluvião a Fonte Vitória.

As três fontes, Prata-Radioativa, do Boi e Villela, com $\delta^{18}O$ também semelhantes originam-se em arenitos, sendo que a do Boi e a Prata-Radioativa são próximas uma a outra na localização.

É possível que a recarga das águas do arenito ocorra em regiões distantes dos locais estudados (MATSUI e SZIKSZAY, 1980).

As águas das fontes do grupo c) podem ser resultantes de misturas de águas do arenito e águas de recarga local em diferentes proporções.

Fig.50-VAZÕES DAS FONTES PLATINA, VITÓRIA, DO BOI
E A PRECIPITAÇÃO ATMOSFÉRICA

2. SIMULAÇÃO HIDROMETEOROLÓGICA

2.1. METODOLOGIA E APLICAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

Um estudo mais completo sobre a correlação das vazões com a precipitação atmosférica foi feito por MERO et al (1980), numa tentativa de mostrar a correlação entre a chuva, a recarga e a vazão de três fontes da Estância de Águas da Prata. Para essa finalidade foi aplicado um modelo matemático utilizando os parâmetros tais como a precipitação atmosférica e a vazão das fontes.

Os dados de vazões de três fontes, assim como da precipitação atmosférica, encontram-se no gráfico da Figura 50. Os dados utilizados para a confecção desse gráfico, encontram-se nas tabelas XXXVIII, XXXIX e XL, (ANEXO A).

Observa-se no gráfico a existência de certa correlação entre as vazões das fontes Vitória e do Boi e da precipitação, porém com um mês de atraso. Não se observa grande variação da vazão da Fonte Platina.

O modelo matemático de simulação utilizado nesse estudo permitiu a avaliação mais direta de vários parâmetros físicos e empíricos regularizando os fenômenos de recarga das camadas de solos saturados (ou aquíferos), e a dos fluxos subterrneos principais.

Na aplicação prática estão apresentados os resultados de simulação diária de vazões e recarga subterrânea em vários níveis do sistema de aquíferos (não saturados ou saturados). Esta simulação baseia-se na chuva diária como fator dinâmico, positivo, e a evaporação como a única perda do sistema alimentando a fonte.

Os estudos iniciaram-se com os conceitos sobre o movimento da água no aquífero de acordo com a Lei de Darcy:

$$q = KH \frac{dh}{dx}$$

Fig.51 - DIAGRAMA DO SISTEMA HIDROLÓGICO COM OS COMPONENTES DO ARMAZENAMENTO.

Fig.52-DIAGRAMA DE BLOCO DE BALANÇOS HIDRO-METEOROLÓGICOS DIÁRIOS P/ BACIAS SUPERFICIAIS E AQUIFEROS.

onde:

q = fluxo de água por unidade de largura do aquífero

K = condutividade hidráulica

H = profundidade total do fluxo ($H = d' + h$)

d' = profundidade do fluxo abaixo do "nível zero" da linha de descarga

h = carga da coluna de água acima da linha de descarga ou "nível zero"

$\frac{dh}{dx}$ = gradiente de superfície livre de água, ou seu equivalente, a distância " x " do ponto de descarga.

O desenvolvimento dessa expressão até a equação final encontra-se no trabalho dos autores acima referidos.

O objetivo do método de simulação é encontrar uma relação "racional" entre uma determinada sequência de fatos, que causa outra sequência de fatos. No presente caso desejaram-se determinar as funções de transformação de uma sequência de precipitações em vazões diárias ou recarga do aquífero. O modelo de simulação e os parâmetros deduzidos, que regulam os processos de transformação da precipitação para a descarga, podem servir, após a "calibração" destes parâmetros, como um instrumento útil para reproduzir as descargas originalmente observadas, sob condições variáveis. Assim, com base num período mais longo de uma série de chuvas observadas, pode ser obtida uma série sintética de vazões reconstituindo séries históricas ou gerando séries sintéticas de vazões (Figura 51). Em muitos casos a exatidão de dados sintéticos pode estar mais próxima da realidade do que os "observados", especialmente se os dados hidrométricos forem poucos ou de qualidade duvidosa. A experiência demonstra que, em geral, a exatidão resultante depende, na maior parte, da qualidade dos dados.

O modelo simula a parte principal da "circulação" da umidade atmosférica dentro da área de captação (diagrama de blocos da Figura 52),

onde:

- $PN = P - Ea - (USAT - U)$
 $USAT$ = valor máximo do armazenamento de interceptação (U), que pode ser obtido através da observação da precipitação e dos hidrogramas de descargas, pela análise sistemática das chuvas diárias e verificando se o valor PN computado é positivo e se um aumento de descarga ocorreu devido à última precipitação (P), depois de um prolongado período seco
 U = um valor intermediário: $0 < U < USAT$ (no dia anterior)
 Ea = evaporação real diária
 P = precipitação diária
 $STPR$ = escoamento superficial
 $L1$ e $L2$ = umedecimento do solo
 GW e $GWPR$ = alimentação dos lençóis subterrâneos

As descargas diárias da fonte natural são compostas principalmente por contribuições das águas armazenadas nos vários lençóis permeáveis (ou fissurados), isto é, o volume de água armazenada em cada um dos reservatórios se calcula da seguinte maneira:

- a equação da vazão generalizada em período de estiagem é (MERO, 1969):

$$Q_i = \sum_{j=1}^n Q_{i,j} = \sum_{j=1}^n Q_{0,j} \exp(-i\Delta t/t_{0,j}) \quad (1)$$

O volume da reserva ativa pode-se calcular em cada instante " i ", por integração da expressão (1), entre o tempo " i " até o ∞ :

$$V_i = \sum_{j=1}^n \int_i^{\infty} Q_{i,j} \exp(-i\Delta t/t_{0,j}) dt \quad (2)$$

ou

$$V_i = \sum_{j=1}^n Q_{o,j} * t_{o,j} \quad (3)$$

em caso de ocorrência de recarga:

$$V_{i+1} = \sum_{j=1}^n (V_{i,j} + \Delta V_i) \quad (4)$$

onde:

$Q_{o,j}$ = vazão "inicial" no tempo $i = 0$

Q_i = vazão no instante $i\Delta t$

$t_{o,j}$ = semelhante ao da equação $\frac{\pi^2 T}{4SL^2} = \frac{1}{t_o}$ e

corresponde ao tempo característico de esgotamento do aquífero "j", ou seja:

$t_{o,1}$ = corresponde ao aquífero com uma área de captação (recarga) A1 (aquífero principal)

$t_{o,2}$ = corresponde ao aquífero secundário com uma área de recarga A2

$t_{o,3}$ = unidade de tempo de esgotamento característico do armazenamento hipodérmico com uma área semi-permeável ou semelhante A3

$V_{i,j}$ = corresponde aos volumes de água em estocagem no aquífero "j" no instante "i"

$\Delta V_{i,j}$ = corresponde a recarga efetiva no instante "i" no aquífero "j", ou seja:

$$\Delta V_{i,j} = A_j * GW_i \quad (5)$$

GW_i = recarga que atinge o aquífero no instante "i", após o processo lento da infiltração através da camada do solo

parcialmente saturada. A condição de infiltração de água no solo é que as forças gravitacionais sejam maiores que as forças de sucção capilar do solo. Essa condição acontece quando após uma chuva há um excesso de PN positivo infiltrado na faixa não saturada do solo (L).

se

$$L > FC \text{ ----> } L2 = L - FC \quad (6)$$

onde:

L = Valor em mm de umidade do solo

FC = capacidade de campo aqui definido como o limite entre regime capilar e gravitacional no subsolo

L2 = valor em mm da água em estocagem "gravitacional" disponível a ser recarregada ($GW_i = f(L2, L, FC, K')$)

K' = valor em mm/dia da infiltração limitante no solo saturado, ou seja $K' = CL2 * (LSAT - EC)$

CL2 = coeficiente

2.2. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO CHUVA/VAZÃO - ANÁLISE DOS RESULTADOS

No estudo apresentado sobre as três fontes foram obtidos os dados de partida, ou seja, as medidas de vazão discreta de cada uma apresentadas na tabela XXXVI, (ANEXO A).

As análises efetuadas, seguindo os princípios acima descritos, forneceram os parâmetros resumidos na tabela XXXVII (ANEXO A). Na simulação foram aplicadas as séries de chuva diária do Posto Pluviométrico C3 - 34, e dados de evaporação da região.

Fig. 53 HIDROGRAMA DE VAZÃO DIÁRIA SIMULADA E OBSERVADA

Das análises dos parâmetros aparecem as caracterís ticas de cada uma das fontes. Por exemplo, no caso da Fonte Plati na, os valores de A_1 e t_{01} , caracterizando a extensão geométrica e a difusibilidade ou o tempo característico do aquífero principal, são 25 vezes e 3 vezes maiores do que os valores respectivos da Fonte do Boi. Os efeitos desta diferença podem ser visualizados no gráfico da Figura 53, onde foram desenhados os valores simulados e os observados da vazão. No caso da Fonte do Boi observou-se uma resposta rápida a chuva com uma precipitação de águas superficiais cerca de 30% da área total. Este fato explica a variação rápida da vazão após os períodos de chuva mais intensa. Por contraste, as águas da Fonte Platina, têm características bem atenuadas, o que indica a circulação de águas muito mais profundas, sendo a contribuição dos componentes superficiais insignificante. A Fonte Vitória apresenta características intermediárias.

Os resultados da simulação e dos balanços hídricos calculados pelo modelo matemático MMI estão tabulados mensalmente em forma resumida nas tabelas XXXVIII, XXXIX e XL (ANEXO A).

2.3. DETERMINAÇÃO DA ÁREA DE RECARGA

Apesar do pequeno número de observações disponíveis foi possível analisar as vazões e suas características com bom êxito.

De acordo com as análises efetuadas nas três fontes, podem-se comparar os valores relativos de três tipos de áreas de afloramento associados aos respectivos tempos característicos de esgotamento (tabela XXXVII). Nessa comparação as proporções das respectivas áreas entre si e comparadas com as áreas totais explicam as variações de fluxo bastante irregulares no caso da Fonte do Boi e bastante regular no caso da Fonte Platina. A razão disso, provavelmente, deve-se ao contexto geológico, o trajeto do fluxo subterrâneo e a extensão e importância volumétrica do aquífero contribuidor.

Os valores médios de volume de água em armazenamento dinâmico são da ordem seguinte:

Fonte do Boi	cerca	6.500 m ³
Fonte Vitória	cerca	18.600 m ³
Fonte Platina	cerca	416.000 m ³

o que significa que uma quantidade média da ordem indicada está armazenada no lençol, regularizando a proporção entre as entradas e as saídas. É possível ainda que interfiram outros fenômenos, como a variação da composição química da água.

Com esse estudo foi determinada a área da recarga total das fontes, sendo de 0,12 hectares para a Fonte do Boi, 0,34 hectares para a Fonte Vitória e 2,23 hectares para a Fonte Platina.

A recarga média anual é de 780 mm/ano para a Fonte do Boi, 850 mm/ano para a Fonte Vitória e 800 mm/ano para a Fonte Platina.

Ainda obteve-se a vazão média que seria 15.000 $\pm$ 35% m³/ano para a Fonte do Boi, 35.000 $\pm$ 25% m³/ano para a Fonte Vitória e 210.000 $\pm$ 15% m³/ano para a Fonte Platina.

3. TEMPO DE RESIDÊNCIA OU IDADE DAS ÁGUAS

Como resultante dos estudos anteriores de relações isotópicas e comparação da vazão com a precipitação atmosférica, chega-se à conclusão que as águas das fontes estudadas são de origem meteórica.

Torna-se portanto, importante determinar o tempo de residência da água nos aquíferos ou seja, tempo decorrido entre a infiltração da precipitação atmosférica e a surgência da água nas fontes.

Por essa finalidade utilizou-se a determinação pelo isótopo de hidrogênio, o trítio, sendo que a água é marcada na sua molécula pelo trítio natural ou artificial.

Essa determinação foi feita nas águas das três fontes ou seja, do Boi, Vitória e Platina, onde as medidas de vazão foram efetuadas.

Procede-se à determinação da idade de uma água pelo trítio quando se admite que essa idade esteja abaixo de 50 anos ou ainda, que as águas se infiltraram depois de 1952, ou seja, depois do início de testes termonucleares. Como verificou-se a existência de uma resposta bastante rápida das vazões em relação à chuva, achou-se conveniente esse método para determinação da idade ou tempo de residência da água no aquífero.

3.1. CONCEITOS E DEFINIÇÕES

O trítio (^3H ou T) é o único isótopo radioativo do hidrogênio, sendo um nuclídeo emissor beta de baixa energia. Seu período ou meia-vida é da ordem de 12 anos. O valor mais aceito para a meia-vida do trítio é $12,262 \pm 0,004$ anos (JONES, 1955). Seu teor é expresso em unidades de trítio (U.T.) ou:

$$1 \text{ UT} = 1 \text{ átomo de } ^3_1\text{H para } 10^{18} \text{ átomos de } ^1_1\text{H}$$

As concentrações medidas da ordem de centésimos

de UT são, portanto, extremamente fracas. A precisão das medidas é da ordem de 5%:

3.1.1. Fonte de trítio

O trítio existente na atmosfera terrestre provém de duas fontes diferentes, uma natural e a outra artificial.

Segundo CRAIG and LAL (1961), a produção de trítio por processos naturais na estratosfera não é uniforme na superfície terrestre, estando distribuída em diversas faixas de latitude. Pode-se comprovar que a taxa de produção em altas latitudes é bem superior à média. Observa-se que a fração da produção total aumenta de 8% - 65% com o aumento de latitude (de 0° a mais que 45°) e o tempo de residência diminui de 6 - 0,3 anos.

Como consequência das explosões nucleares grande quantidade de trítio tem sido introduzida na atmosfera, desde 1952. ERICKSON (1965) determinou as quantidades de trítio liberadas na atmosfera, desde o início dos testes, de 1952 até 1962. A partir de 1954, a quantidade acumulada de origem termonuclear ultrapassa a natural, atingindo em 1962 um valor quase 100 vezes maior.

3.1.2. Distribuição mundial do trítio em águas pluviais

Os estudos realizados por vários autores sobre a concentração de trítio em águas pluviais de diversas regiões do globo terrestre têm levado a algumas conclusões de caráter geral, onde as mais importantes são:

a) O trítio produzido num hemisfério, permanece praticamente confinado nele, como consequência provável dos padrões de circulação atmosférica. Dentro de um hemisfério, a concentração de trítio na água da chuva, em geral, aumenta com a latitude.

b) Para uma mesma latitude, a concentração de trítio

tio na água da chuva é maior dentro dos continentes que nas localidades litorâneas, por causa de sua diluição com a umidade do mar.

c) Existe outro efeito relacionado com a altitude. Quanto mais alta a localidade, tanto maior a concentração de trítio nas águas pluviais.

Ainda os teores de trítio nas precipitações são controlados pela passagem do trítio da estratosfera a troposfera através da tropopausa por difusão, transporte por nuvem com desenvolvimento vertical e esvaziamento através das descontinuidades sazonais da tropopausa (o mecanismo mais importante), assim como a sucessão e intensidade dos testes termonucleares.

A abertura e fechamento sazonal da tropopausa produz o "pico" da primavera que é igual a três vezes o valor anual médio ponderado e o "vale" de outono que é igual a metade do valor anual médio ponderado.

A consequência disto é que a distribuição do trítio nas precipitações reflete a distribuição dos testes termonucleares.

Misturas inter-hemisféricas das massas de ar lenta dão teores em trítio mais fortes no hemisfério norte (poucos testes no hemisfério sul: teor máximo em 1967 ao redor de 100 UT).

Antes das explosões nucleares a concentração de trítio em águas de chuva oscilava entre 6 a 24 pCi/l ($1 \text{ UT} = 3,22 \times 10^{-9} \text{ } \mu\text{Ci/ml}$). Como as explosões termonucleares foram realizadas no hemisfério norte, as concentrações em água de chuva também são maiores nesse hemisfério.

As concentrações em 1963 foram de aproximadamente 4.000 a 5.000 UT. A partir de 1964, as concentrações de trítio começavam a diminuir lentamente no hemisfério norte (PANE, 1979). Atualmente encontram-se entre 50 - 100 UT.

No hemisfério sul em 1963 a água da chuva apresentou uma concentração média de 15 UT (THATCHER, PAYNE and CAMERON, 1965 em PANE, 1979), e em 1974 era de 18 UT em média.

O teor médio constante nas precipitações é de cerca de 10 UT.

Existem dados sistemáticos em território brasileiro a partir de 1965. Os valores de trítio nas águas das chuvas de Rio de Janeiro, Porto Alegre, Cuiabá e Brasília em 1973 eram: $11,6 \pm 1,8$ UT, $17,3 \pm 2,7$ UT, $20,1 \pm 6,0$ UT e $18,0 \pm 4,0$ UT, respectivamente.

3.1.3. Aplicação do trítio na hidrologia

O trítio constitui-se um traçador radioativo ideal em hidrologia. Ele acompanha a água em todo o ciclo hidrológico.

Como "idade da água subterrânea", entende-se o intervalo de tempo transcorrido entre a sua precipitação sobre a superfície terrestre e sua chegada no local da coleta da amostra.

A água da chuva possui certa concentração de trítio, na forma de água tritiada. Quando essa água se infiltra na terra, fica isolada, e a sua concentração de trítio começa a diminuir com o tempo, segundo a equação da desintegração radioativa:

$$C_t = C_0 e^{-\lambda t}$$

onde:

C_t = concentração de trítio no instante "t"

C_0 = concentração inicial de trítio

λ = constante de desintegração do trítio

t = "idade da água".

Conhecendo-se as concentrações C_0 e C_t , pode-se calcular a "idade" dessa água subterrânea, utilizando-se a equa-

ção seguinte:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{C_t}{C_0} = - \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{C_t}{C_0}$$

onde:

$T_{1/2}$ = meia-vida do isótopo.

Entretanto, a determinação de C_0 não é fácil. Como foi visto, a concentração de trítio na água da chuva, antes das explosões nucleares, era muito pequena. Por outro lado, já se transcorreram mais de duas meias-vidas desde a introdução do trítio artificial na atmosfera. Isso significa que águas subterrâneas que não tiveram contribuição de trítio das explosões termonucleares possuem hoje uma concentração de trítio praticamente desprezível. O trítio pode ser utilizado, conseqüentemente para datar águas infiltradas depois de 1952.

É necessário conhecer com precisão a concentração inicial do trítio na água de chuva infiltrada, mas nem sempre isso é possível, por falta de dados.

Como conseqüência, a datação de águas subterrâneas, por meio da concentração de trítio, é utilizada fundamentalmente para identificar águas "recentes" ou "antigas", sempre em relação ao trítio das bombas termonucleares. Uma concentração de trítio inferior a 1 UT, geralmente indica a existência de água anterior a 1952.

3.2. ANÁLISE DOS RESULTADOS

No estudo de tempo de residência de águas subterrâneas, admite-se que quando o trítio não é detectável (≤ 1 UT), as águas são antigas.

Admitindo o nível natural em trítio sendo 10 UT, pode-se distinguir se as águas são antigas ou recentes.

Assim:

Nível natural	10	U.T.
1 período	5	U.T.
2 períodos	2,5	U.T.
3 períodos	1,25	U.T.
(35 a 40 anos) -----		
4 períodos	0,62	U.T.
(águas mais antigas que 35 a 40 anos)		

As determinações em trítio nas águas de três fontes (Vitória, do Boi e Platina) resultaram nos seguintes dados:

Fonte Vitória:

Célula nº 3		8,52 U.T.
Célula nº 5		9,19 U.T.

Fonte do Boi:

Célula nº 8		21,72 U.T.
-------------	-----------	------------

Fonte Platina:

Célula nº 9		8,20 U.T.
Célula nº 11		6,00 U.T.

A partir dos resultados acima apresentados pode-se concluir que as águas das três fontes são relativamente recentes, quer dizer, menos que 10 anos.

A água da Fonte do Boi com 21,72 U.T., pode ser considerada como água atual ou água de chuva.

As águas das fontes Vitória, com média de 8,85 U.T. e da Platina com média de 7,1 U.T. podem ser consideradas como águas recentes ou atuais em mistura com águas antigas em proporções diferentes.

Essas conclusões são confirmadas pelos resultados

dos estudos isotópicos de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e D/H, assim como, pelos resultados obtidos pelo método matemático de simulação.

4. RESUMO DO CAPÍTULO

Os resultados dos estudos apresentados nesse capítulo permitem chegar à conclusão de que as águas das fontes estudadas são de origem meteórica, de tempo de residência curto, ou seja, de circulação rápida nos aquíferos com áreas de recarga variando de pequenas a médias. Essas conclusões são comprovadas pelos resultados de:

a) Relação isotópica de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e D/H onde se observou que essa relação encontrada nas águas das fontes coincide com a reta de precipitação atmosférica da região que é $\delta\text{D} = 8,9 \delta^{18}\text{O} + 20$ o que difere da reta da precipitação mundial, sendo esta $\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$, indicando assim, uma provável condensação mais intensiva nessa região.

As relações isotópicas separam também os aquíferos em três tipos distintos, correspondendo aos três grupos de litologias diferentes.

Não se observaram grandes variações mensais nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ nas águas das fontes, apesar da grande variação desses valores nas águas da chuva, concluindo-se assim que a grande maioria dos aquíferos das fontes estudadas, é relativamente grande.

b) No estudo da vazão em relação à precipitação atmosférica observou-se uma resposta bastante rápida da vazão em relação às chuvas, no caso da Fonte do Boi, menos no da Fonte Vitória e ainda menos no da Fonte Platina, indicando existir grandes diferenças entre os volumes médios de água em armazenamento dinâmico.

Os resultados indicam as vazões exploráveis por ano, o que permitiria orientar os utilizadores das fontes sobre as instalações.

Fazendo-se a comparação entre as três fontes (Platina, Vitória e do Boi), que foram escolhidas por surgirem de três litologias diferentes e onde todos os tipos de análises e medidas foram realizadas, pode-se concluir que a Fonte Platina (surgindo de fonolitos) tem área de recarga total, assim como volume de armazenamento dinâmico maior e o tempo de esgotamento processa-se em maior tempo. Esses fatos refletem-se na constância dos valores da vazão e na pouca variação dos valores de $\delta^{18}O$. Os valores mais baixos nas unidades de trítio mostram ainda a mistura de águas da chuva com águas mais antigas, onde a proporção da água antiga deve ser maior do que no caso da Fonte Vitória. A circulação também é mais lenta e mais profunda, confirmada pelos teores baixos de oxigênio dissolvido e constância da temperatura da água.

A Fonte do Boi, surgindo de arenitos, tem a área de recarga total, assim como o volume de armazenamento dinâmico menor. No entanto, o tempo de esgotamento é um pouco maior do que da Fonte Vitória, talvez pela maior distância da área de alimentação. Os valores de trítio indicaram que se trata de água atual ou da chuva, o que se refletiu na resposta imediata da vazão com a variação da precipitação atmosférica. Este fato é confirmado pelo volume de armazenamento dinâmico pequeno, e uma circulação muito rápida e pouco profunda, indicada pelos valores mais elevados de oxigênio dissolvido.

A Fonte Vitória, surgindo de fonolitos, diabásio e aluvião, apresenta características entre as duas fontes anteriores. Tanto sua área total de recarga, como o volume de armazenamento dinâmico são médios. Os valores de trítio indicaram águas recentes misturadas com águas mais antigas, porém onde a proporção de água recente deve ser maior do que no caso da Fonte Platina. Este fato é verificado também pela possibilidade de infiltração da água da chuva através da aluvião, ao contrário da Fonte Platina que surge de fraturas no fonolito.

C O N C L U S Õ E S
P R I N C I P A I S

CONCLUSÕES PRINCIPAIS

O término dos estudos sobre a origem, idade e a variação das características físicas, físico-químicas e químicas das águas de oito fontes da Estância de Águas da Prata permitiu concluir os seguintes tópicos:

- Quanto à origem das águas, elas são indubitavelmente de origem meteórica, o que é confirmado pela coincidência dos valores isotópicos de $\delta^{18}O$ e δD dessas águas com os da água da chuva.

O tempo de residência das águas de três fontes emergentes de litologias diferentes é curto, confirmado com o estudo de teores de trítio nessas águas. Pode ser considerado como água atual ou da chuva aquela da Fonte do Boi (arenito) e menos que 10 anos das fontes Platina (fonolito) e Vitória (diabásio, fonolito e aluvião), onde existe uma mistura de águas mais antigas com mais recentes em proporções diferentes, sendo que na Fonte Vitória existe uma contribuição maior de águas recentes originadas da aluvião com infiltração mais fácil.

Foram ainda confirmadas essas conclusões com o estudo da correlação da vazão e da precipitação atmosférica, realizado através de um modelo matemático de simulação. Neste estudo foi demonstrada a estreita semelhança entre vazão medida e simulada, bem como, a resposta imediata da vazão da Fonte do Boi (arenito) às chuvas, mostrando uma variação grande na vazão. Mostra ainda a pequena variação da vazão da Fonte Vitória, refletindo a litologia mista (diabásio, fonolito e aluvião) e quase sem nenhuma flutuação da vazão nas águas da Fonte Platina, refletindo circulação mais profunda dessas águas.

Ainda por esse modelo matemático foram determinadas as áreas de recarga dessas três fontes, sendo da Fonte Platina o maior, a da Fonte Vitória intermediária e do Boi a menor, confirmadas também pelos resultados isotópicos. Ainda pode se dizer que a alimentação da Fonte do Boi, vem de distância considerável.

- Quanto à classificação, pode se concluir que as

águas das fontes Prata-Antiga, Prata-Nova, Vitória, Platina e Paiol são bicarbonatadas sódicas, a da Fonte Prata-Radioativa bicarbonatada mista e a das fontes do Boi e Villela bicarbonatadas sódio-magnesianas. Essa classificação é correlacionada com a litologia, sendo que as primeiras cinco águas surgem de rochas vulcânicas e as últimas três de arenitos.

As águas que podem ser consideradas como minerais, de acordo com o Código de Águas Minerais do Brasil são: fontes Prata-Antiga, Prata-Nova, Vitória, Platina e Paiol, no que diz respeito aos sólidos totais dissolvidos e teores em iodeto e fluoreto; fontes Prata-Antiga, Prata-Nova e Paiol em relação ao seu teor em gás carbônico; e pela radioatividade na fonte as fontes Prata-Radioativa, Platina e Prata-Nova como fracamente radioativas; do Boi como radioativa e Villela e Vitória como fortemente radioativas.

- Quanto às características físicas, físico-químicas e químicas as águas se separam em três grupos distintos, refletindo litologias diferentes onde elas circulam.

A variação dos parâmetros físicos, físico-químicos e químicos está intimamente ligada às estações, ou seja, estações chuvosas e estações ou secas ou menos chuvosas, fato comprovado pelo tratamento dos dados pelo programa fatorial de computador.

O pequeno estudo relativo aos equilíbrios existentes entre água e rocha revelou os tipos de minerais que estão sendo formadas secundariamente.

Deste estudo podem-se ainda tirar diretrizes gerais para a exploração das águas de fontes, considerando-se que as águas são de tempo de residência curta e possuem reservas pequenas a médias. Por isso os perímetros de proteção devem ser estudados com rigor e ainda tomar cuidados especiais a fim ser evitada a exploração predatória dos seus lastros.

Ainda a metodologia da simulação proporciona previsões de volumes exploráveis e orientação para os investimentos

destinados à exploração industrial.

B I B L I O G R A F I A

B I B L I O G R A F I A

- ALEGRINI, M.; BORTOLI, M.de; GAGLIONE, P.; LANZOLA, E.; MASTINU, G. and SANTARONI, P. - 1972 - Natural radioactivity levels in some drinking mineral water in Italy and related doses to the population - Sec. International Symposium on Natural Radiation environment II. Houston, Texas, USA.
- ALMEIDA, J.R.P. e LEMOS, P.de S. - 1907 - Águas minerais naturais: Centro Ind. Brasil, V.I., Imp. M. Orosco e R.Cia, Rio de Janeiro, p. 521 - 522.
- ALVIM, P.A. - 1940 - Fontes minerais de Avaré, São Paulo. Santa Barbara do Rio Pardo e Cerqueira Cesar: Min. Metalurgia, V. IV. Nº 24, Rio de Janeiro, p. 289 - 292.
- AMARAL, G.; BUSHEE, J.; CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K. and REYNOLDS, J.H. - 1967 - Potassium-argon ages of alkaline rocks from southern Brazil - Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 31, p. 117 - 142.
- AMARAL, G.; CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K. and REYNOLDS, J.H. - 1966 - Potassium-argon dates of basaltic rocks from Southern Brazil - Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 30, p. 159 - 189.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION & AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - Standard Methods for the examination of water, sewage and industrial wastes. 10 ed. New York, s.d.
- ANDRADE JR, J.F. de - 1925 - Reconhecimento geológico dos arredores do Araxá e outros pontos de ocorrência de águas minerais: Brasil, Serv. Geol. Mineralógico, Boletim Nº 9, Rio de Janeiro, p. 65 - 67.
- ANDRADE JR, J.F. de - 1927 - Contribuição ao estudo de radioatividade das águas minerais do Araxá e de outras fontes do Estado de Minas Gerais: Brasil, Serv. Geol. Mineralógico, Boletim Nº 22, Rio de Janeiro, p. 26.

ANDRADE JR, J.F.de - 1928a - As águas minerais brasileiras e a radioatividade. Min. Colomb. Transp. Ano I., Nº 1, Rio de Janeiro, p. 15-16.

ANDRADE JR, J.F.de - 1928b - Contribuição ao estudo das águas termais radioativas de Caldas de Imperatriz, Estado de Santa Catarina; sobre a ocorrência da emanção do tório na emergência: Brasil, Serv. Geol. Mineralógico, Boletim Nº 28, Rio de Janeiro, p.64.

ANDRADE JR, J.F.de - 1928c - Poços de Caldas; as suas fontes de água mineral - Brasil, Minist. Agr. Ind. Com., Boletim Anno XVII, Vol.1., Nº 3, Rio de Janeiro, p.371 - 374.

ANDRADE JR, J.F.de - 1929a - Estudo de fontes hidrominerais de Santa Catarina e Minas Gerais: Brasil, Serv. Geol. Mineralógico, Rel. Annual 1928, Rio de Janeiro, p. 57 - 72.

ANDRADE JR, J.F.de - 1929b - Estudo de fontes hidro-minerais (Estado do Rio e Santa Catarina): Brasil, Serv. Geol. Mineralógico, Rel. Annual 1928, Rio de Janeiro, p. 71 - 77.

ANDRADE JR, J.F.de - 1930 - Radioatividade das águas minerais de Imperatriz: Brasil, Serv. Geol. Mineralógico, Boletim Nº 48, Rio de Janeiro, p. 1 - 17.

ANDRADE JR, J.F.de - 1935 - Fonte de Brejo das Freiras (parecer): Parayba, Administração do Interventor Gratulino Pinto-1932 - 1934, João Pessoa, p. 245 - 250.

ANDRADE JR, J.F.de - 1936 - Radioatividade das fontes do Araxá; ocorrência da emanção do thório na emergência da fonte radioativa: Acad.Bras.Ciências, Anais V.VIII, Nº 1, Rio de Janeiro, p. 61 - 74.

ANDREWS, J.N.and WOOD, D.F. - 1974 - Radium-226, radon-222 and lead-210 in Bath Thermal Springs compared with some environmental waters, Hlth, Phys. 27, p. 307-10.

ARROYO, A.; RIBEIRO, R.; STELLIN Jr.A. e HENNIES, W.T. - 1968 - Sondagem Elétrica em Águas da Prata, São Paulo - XXII Congresso Brasileiro de Geologia - Resumo das Comunicações - Belo Horizonte, Minas Gerais, p. 96 - 97.

BARBOSA, O. - 1934 - Nota sobre algumas rochas da região de Poços de Caldas - Acad.Bras.Ciën. Ano 6, Rio de Janeiro.p.211 - 219.

BARBOSA, O. - 1936 - Notas preliminares sobre o planalto de Poços de Caldas e suas possibilidades econômicas - D.N.P.M.Rio de Janeiro - Avulso 8, 33 p.

BARBOSA, O. - 1938 - Esboço geológico da Fonte Salus, Serzedo, Minas Gerais: Min. Metalurgia, V.II, Nº 11, Rio de Janeiro, p. 338 - 339.

BARBOSA, O. - 1948 - Sobre a idade das rochas alcalinas e a origem do planalto de Poços de Caldas - Min.Met.Vol. 13., Nº 76, Rio de Janeiro, p. 235 - 237.

BARROS, D.C.de - 1902 - Água mineral de São Lourenço (Análises): Ouro Preto, Escola de Minas, Annaes Nº 5, p. 203.

BARROS, D.C.de - 1934 - Água de Santa Bárbara (Análise): Ouro Preto, Escola de Minas, Annaes nº 25, p.97-103.

BERNARD, D.; BOSCH, B. et MARCE, A. - 1979 - Diagnostic des pollutions agricoles dans les eaux souterraines par les isotopes du milieu - B.R.G.M. - 79 SGN 141 NPC/MGA, p. 39.

BITTENCOURT, I. e TALTASSE, P. - 1972 - Mapa Geológico de Águas da Prata - IG/USP.

BJÖRNBERG, A.J.S. - 1956 - Arenitos do bordo do planalto de Poços de Caldas - Anais Acad. Bras. Ciën. V.28 - Rio de Janeiro, p. 465 - 471.

BJÖRNBERG, A.J.S. - 1959 - Rochas clásticas do Planalto de Poços de Caldas - Fac.Fil.Ciën.e Letr.-USP -Bol.Nº 237-Geologia Nº

18, p. 64 - 122.

BOANOVA, F.de P. - 1940 - Águas termais do Brejo das Freiras:Min. Metalurgia, V. V., Nº 28 - Rio de Janeiro, p. 176 - 177.

BRANCO, J.J.R. - 1956 - Notas sobre a geologia e petrografia do planalto de Poços de Caldas, M.G. - Escola de Engenharia, Univ. Minas Gerais, Inst.Pesq. Radioativas, Publ. Nº 5, Belo Horizonte, p. 72.

BRANDÃO, P. de M. - 1886 - As águas minerais do Araxã, com mapa de Orville A. Derby sobre a geologia da região, Imprensa Nacional, Rio de Janeiro, p.22.

BRASIL, COORDENAÇÃO DA MOBILIZAÇÃO ECONÔMICA - 1948 - Águas Minerais: Economia de Guerra do Brasil, V. 5/6, Rio de Janeiro, p. 150 - 157.

BRUNO LOBO, J. - 1936a - Águas minerais das sondagens de São Pedro, Estado de São Paulo: Brasil, Serv. Geol. Mineralógico, Notas Preliminares e Estudos Nº 4, Rio de Janeiro, p. 1 - 12.

BRUNO LOBO, J. - 1936b - Água de Lindóia: teor em emanção de rádio da água da Fonte São Roque de Lindóia, São Paulo, Brasil. Lab.Mineral, Rio de Janeiro, p. 14.

BRUNO LOBO, J. - 1938a - Estudo da Fonte Salus - Serzedo, Estado de Minas Gerais: Min.Metalurgia, V.III, Nº 11, Rio de Janeiro, p. 335 - 357.

BRUNO LOBO, J. - 1938b - Fontes minerais do Sabã, Pernambuco:Min. Metalurgia, V.III, Nº 13, Rio de Janeiro, p. 59 - 61.

BUAT-MENARD, P. et CHESSELET, R. - 1971 - Sur la présence de chlore gazeux d'origine marine dans atmosphère - C.R. Acad.Sc. Paris.

BUSHEE, J. - 1974 - A Geochronological study of the Alkaline Massif of Poços de Caldas, Brazil. PH- Thesis - university of California-Berkeley, p.145.

CAMINHOÃ, J.M. - 1890 - Estudo das águas minerais do Araxã comparando às congêneres de outras procedências, Typ.Laemmert e C. Rio de Janeiro, p.126.

CAMPOS PAIVA, J.B. - 1937 - Águas minerais brasileiras: Min. Metalurgia, V.II., Nº 9, Rio de Janeiro, p. 163 - 168.

CASTANY, G. - 1967 - Traité Pratique des Eaux Souterraines-Dunod, Paris, p. 653.

CLARKE, F.W. - 1911 - Data of Geochemistry - US Geol. Survey-Bulletin 491 - Washington, Government Printing Office, p. 782.

CÓDIGO DE ÁGUAS MINERAIS - 1966 - (Decreto-Lei Nº 7.841 de 8 de agosto de 1945). 3 ed. Av. Div. Fom.Prod. Min., Rio de Janeiro, p. 50 - 65.

COMBE, M. - 1969 - Les Sources Thermominérales du Maroc- XXIII International Geological Congress, Vol.19, p. 121 - 137.

CONDÊ, A. - 1925 - As águas minero-medicinais do Itapicuru; Estado da Bahia; Rio de Janeiro, Mus.Nac., Boletim V.II, Nº 1, Rio de Janeiro, pp. 1 - 49.

CORREA NETTO, O. - 1919 - Águas thermais de Mato Grosso: Brasil, Com.Linhas Teleg. Estr. Mato Grosso, Amazonas, Publicação Nº 61, Anexo Nº 5, 1ª parte, Rio de Janeiro, p. 84.

COSTA, J.B.R. da - 1887 - A Hydrologia; águas de Araxã: Diário Oficial do Rio de Janeiro, 2 de julho.

CRAIG, H. - 1961a - Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters - Science 133, p.1833-1934.

CRAIG, H. - 1961b - Isotopic variations in meteoric waters-Science 133, p. 1702 - 1703.

CRAIG, H. and LAL, D. - 1961 - The production rate of natural tritium, Tellus, Nº 13, p. 85 - 105.

- DANSGAARD, W. - 1961 - The isotopic composition of natural waters with special reference to the Greenland icecap - Bd. 165, nº 2 Meddelser om Grønland.
- DERBY, O.A. - 1887 - On nepheline rocks in Brazil, with special reference to the association of phonolite and foyaite - Quart. Journ. Geol. Soc. V. 43, p. 457 - 473.
- DESTOMBES, J.P. - 1957 - Contribution à l'étude géologique du Bassin hydrominéral de Vals (Ardèche). Bull. Soc. Géol. France, Paris, 6^e série VII, p. 893 - 927.
- DESTOMBES, J.P. - 1960 - Alimentation profonde du Bassin hydrominéral de Vals-les-Bains. La Houille Blanche. VI^e Journ. de l'Hydraulique de la Société hydrotechn. de France.
- DINIZ GONÇALVES, A. - 1936 - Águas Minerais do Brasil; primeira contribuição para o conhecimento das fontes e estabelecimento da estatística da produção: Brasil, Minist. Agr.Dir.Est.Prod. VIII, Rio de Janeiro, p. 164.
- ELLERT, R. - 1959 - Contribuição à geologia do maciço alcalino de Poços de Caldas - Bol. Fac.Fil.Ciën. e Letr. -USP - Bol. Nº 237 - Geologia, Nº 18, p. 63.
- ELLERT, R.; BJÖRNBERG, A.J.S. e COUTINHO, J.M.V. - 1959 - Mapa Geológico do maciço alcalino de Poços de Caldas - Brasil, Fac. Fil. Ciën. e Letr. - USP.
- EPSTEIN, S. and MAYEDA, T. - 1953 - Variation of ¹⁸O content of waters from natural sources - Geochimica et Cosmochimica Acta, 4, p. 213 - 224.
- ERICKSON, E. - 1965 - An account of the major pulses of tritium in the atmosphere, Tellus, Nº 17, p. 118 - 130.
- ESTUDO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS - 1974 - Região Administrativa 6 - Ribeirão Preto - Volume 2 - Texto - DAEE/TAHAL GEOPESQUISADORA, p. B-1 - B-a e D-1 - D-17.

- FALCÃO, H. - 1978 - Perfil analítico de Águas Minerais - Minist. das Minas e Energia - DNPM., Boletim Nº 49 - Vol.II, p.160.
- FELICISSIMO, J. - 1965 - Notas sobre a "Fonte Paiol", Águas da Prata, São Paulo - Eng.Min. e Met. Vol. XLI, Nº 246, p. 221-224.
- FONTES, J-Ch.; MAGLIONE, G et ROCHE, M.A. - 1970 - Elements d'hydrologie isotopique dans le bassin du Lac Tchad - International Atomic Energy Agency - p. 209 - 219.
- FRANCO, R.R. - 1947 - Minerais de zircônio na região de Poços de Caldas, Minas Gerais, Bol. Fac. Fil. Ciên.Letr.USP,Nº 99, Mineralogia, São Paulo. Nº 7, p. 7 - 28.
- FRAYA, R. - 1957 - Ocorrências uraníferas no arenito de Águas da Prata, São Paulo - Eng. Min. e Met. Vol. XXVI, Nº 154, p. 201 - 208.
- FRIEDMAN, I. - 1953 - Deuterium content of natural water and other substances - Geochimica et Cosmochimica Acta 4(1/2) - p. 89 - 103.
- FRIEDMAN, I. and HARDCASTLE, K. - 1970 - A new technique for pumping hydrogen gas - Geochimica et Cosmochimica Acta - 34 (1), p. 125 - 126.
- FRITZ, B. - 1975 - Étude Thermodynamique et simulation des Reactions entre minereaux et solutions - Application a la géochimie des Alterations et des eaux continentales - Mémoire Nº 41 - Sciences Géologiques - Université Louis Pasteur de Strassbourg, Institut de Géologie, p. 152.
- FUJIMORI, K. - 1974 - Minerais Radioativos do Campos Agostinho, Poços de Caldas (MG) - Tese de Livre-Docência - IG/USP, p. 160.
- GARRELS, R.M. and MACKENZIE, F.T. - 1971 - Evolution of Sedimentary Rocks - W.W. Norton & Company Inc. New York, p. 397.

GAT, J.R. and DANSGAARD, W. - 1972 - Stable isotope survey of the fresh water occurrences in Israel and the northern Jordan rift valley - Journal of Hydrogeology 16(3), p. 177 - 212.

GLANGEAUD, Ph. - 1916 - Les Sources minérales de la Bourboule et le volcan de la Banne d'Ordanche - Bull. Soc. Géol. France.

GLANGEAUD, Ph. - 1927 - Étude hydrogéologique des Sources minérales de Royat - An.de l'Institut d'Hydrogéologie.

GOLDSCHMIDT, V.M. - 1954 - Geochemistry - Oxford At the Clarendon Press, p. 730.

GÖNI, J.; GREFFARD, J.; LELEU, M. et MONITION, L. - 1973 - Le fluor dans les eaux de boisson - BRGM-73 - SGN 429 AME, 21 p.

GUIMARÃES, D. - 1925 - Estudo de algumas rochas relacionadas com as fontes minerais de Araxá e outros: Brasil, Serv. Geol. Mineralógico, Boletim Nº 9, Rio de Janeiro, p. 79 - 98.

GUIMARÃES, D. - 1947 - Origem das rochas alcalinas - Inst. Tec. Ind. Minas Gerais, Bol. Nº 5, Belo Horizonte, p. 103.

GUIMARÃES, D. - 1948 - The zirconium ore deposits of the Poços de Caldas Plateau, Brazil, and zirconium geochemistry - Inst. Tec.Ind., Nº 6, Belo Horizonte, p. 79.

GUIMARÃES, J.E.P. - 1946 - Fontes da cidade de Lindóia: IGG (São Paulo - Inst. Geogr. Geol. Revista) - Vol.4, Nº 4, São Paulo, p. 383 - 405.

GUIMARÃES, R.Q. - 1923 - As Águas minerais medicinais de São Paulo: Rio de Janeiro, Fac. Medicina, Tese, p. 172.

HAINBERGER, P.L.; OLIVEIRA PAIVA, I.R.de; ANDRADE, H.A.S.; ZUNDEL, G.and TULLEN,T.L. - 1974 - Radioactivity in Brazilian mineral water. Radioat. Data Rep. 15(8): 483 - 488.

→ HEM, J.D. - 1959 - Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water - Geological Survey Water- Su-

pply Paper, 1473, p. 269.

HENOU, B. - 1973 - Les Sources Minérales et Thermales du Cantal: Leur Cadre Géologique - Massif Central Français - Tese de Mestrado - L'U.E.R. Sciences Exactes et Naturelles de l'Université de Clermont - France, p. 133.

HENRY, M.T. - 1928 - As águas termais radioativas de Caldas Novas, Estado de Goiás: Min. Comb. Transp., Anno I. Nº 6, Rio de Janeiro, p. 149 - 151.

JONES, W.M. - 1955 - Half-life of tritium, Phys. Rev. 100, 1. p. 124 - 125.

LANDREAU, A. et DERECH, F. - 1977 - Présentation du Programme WATEQ - 77 SGN, 608 HYD - B.R.G.M. p. 15.

LEMOS, P.S.de - 1884 - As águas termais de Poços de Caldas, província de Minas Gerais, Typografia Perseverança, Rio de Janeiro, p. 64.

LOGAN, J. - 1965 - Interpretação de Análises Químicas da Água - US Agency for International Development, Recife, p. 75.

LONGO, O.W. - 1953 - A radioatividade da água da Fonte Aurea em Poá - Est. de São Paulo - I.G.G. - 11 (2).

LONGO, O.W. - 1967 - Águas Radioativas do Estado de São Paulo - Revista do Inst. Geogr. e Geol. Nº 19, São Paulo, p. 27 - 48.

LOUVRIER, M. - 1971 - Étude Hydrochimique de quelques Eaux Minérales françaises - Applications des méthodes de traitement automatique. BRGM - Service Géologique National - 71 SGN 313 HYD - France, p. 1 - 20.

LOUVRIER, M. - 1976 - Acquisition et Traitements des Données Hydrogeochimiques - Thèse du Diplôme de Docteur de 3^e cycle, l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (Sorbonne) p. 174.

MACHADO, J. - 1888 - Beitrag zur Petrographie der suedwestlichen Grenze zwischen Minas Gerais und São Paulo. Tscher. Min. u. Petr. Mitt. Bd. 9, p. 329 - 360.

MAFFEI, F.J.S.S.T. de - 1940 - As Águas minerais de São Pedro: São Paulo, Ins. Pesq. Tecn. Boletim Nº 26, São Paulo, p. 1-37.

MAISONNEUVE, J. et RISLER, J.J. - 1979 - La ceinture péri-alpine "carbo-gazeuse" de l'Europe occidentale - Bull. BRGM, Section III, Nº 2, p. 109 - 120.

MARTINA, E. - 1912 - As águas termais do Cipó, no Estado da Bahia: Brasil. Minister. Agr. Ind.Com., Boletim, Anno I., Nº 4, Rio de Janeiro, p. 121 - 124.

MASON, B. - 1952 - Principles of Geochemistry - John Wiley and Sons Inc. New York, p. 403.

MATSUI, E. et SZIKSZAY, M. - 1980 - Contribution des données isotopiques à l'étude des sources de "Águas da Prata", São Paulo, Brésil - (Congresso Internacional de Geologia, Paris, Julho de 1980). Résumés - Vol.III. p. 1134.

MERO, F. - 1969 - An approach to daily hydro-meteorological water balance computations for surface and groundwater basins - Seminary on Water Resources Management, Delft, Holland.

MERO, F.; SZIKSZAY, M. e TEISSEDRE, J.M. - 1980 - Simulação hidrometeorológica de fontes da Estância de Águas da Prata. Revista da Sociedade Brasileira de Geociências, Vol. 10, Nº 2, p. 155 - 166.

METHODS MANUAL - HACH DIRECT READING - ENGINEER'S LABORATORY - 1973 - Hach Chemical Company, Ames, Iowa, USA.

MICHARD, G. - 1979 - Geothermomètres chimiques - Bull. BRGM- Section III, Nº 2, p. 183 - 189.

MINERAL and THERMAL WATERS of the WORLD - 1969 - International

Geological Congress - Report of the Twenty-Third Session Czechoslovakia - 1968 - Proceedings of Symposium II - Academia, Prague, 1969, Vol.A - p. 177, Vol.B - p. 304.

MINOUX, G. - 1960 - Méthodes et résultats d'étude des gîtes aquifères du Trias inférieur et moyen dans le bassin vosgien. La Houille Blanche. VI^e Journ. de l'hydraulique de la Soc. Hydrotech. de France, Nancy.

MORELLI, J.; BUAT-MENARD, P. et CHESSESLET, R. - 1971 - Mise en évidence dans l'atmosphère marine d'aérosols enrichis en potassium et calcium ayant la surface de la mer pour origine - C.R. Acad. Sc., Paris.

MORET, L. - 1946 - Les sources thermominérales. Hydrogéologie, Géochimie, Biologie, Masson et Cie. Paris.

NASCIMENTO, T. - 1929 - As Estâncias hidro-minerais de Minas Gerais: Brasil, Minister. Agr. Ind. Com., Boletim, Anno XVIII. V. I., Nº 4, Rio de Janeiro, p. 539 - 550.

NASCIMENTO, T. - 1930 - O valor das nossas águas minerais: Brasil, Minister. Agr. Ind. Com., Boletim Anno XIX, V. II, Nº 2, Rio de Janeiro, p. 265 - 283.

NEMOTO, Y. - 1922 - Contribuição ao estudo de uma água termomineral de Irai, Estado do Rio Grande do Sul: Egatêa, V. VII, Nº 5, Porto Alegre, p. 306 - 321.

NEMOTO, Y. - 1924-1925 - Estudo de uma água termal de Irai: Egatêa, V. IX., Nº 6, Porto Alegre, p. 554 - 565.

OLIVEIRA SAMPA, M.H. e SZIKSZAY, M. - Variação da radioatividade nas águas das fontes da Estância de Águas da Prata (no prelo IPEN).

PAIVA, G.de - 1928 - Do problema das águas minerais: Min. Comb. Transp., Anno I, Nº 3, Rio de Janeiro, p. 63 - 64.

- PANE, L. - 1979 - Estudo de um sistema para análise de trítio por enriquecimento eletrolítico e cintilação líquida - Dissertação para obtenção do Título de "Mestre-Área Tecnologia Nuclear" - Inst. de Energia Atômica, São Paulo, p. 69.
- PINTO, A. - 1912 - Águas termais de Caldas Velhas, Caldas Novas e Caldas de Pirapetinga, Estado de Goiás, Pap. Mendes, Rio de Janeiro, p. 24.
- PINTO, M.da S. - 1935 - Fontes do Brejo das Freiras (Relatório da captação): Paraíba, Adm. Int. Gratuliano Pinto 1932 - 1934, João Pessoa, p. 250 - 252.
- RAMLY, I.M. - 1969 - Recent Review of Investigations on the Thermal and Mineral Springs in the U.A.R. - XXIII International Geological Congress - Vol. 19, p. 201 - 213.
- RANKAMA, K. and SAHAMA, TH. G. - 1950 - Geochemistry - The University of Chicago Press, p. 909.
- REBOUÇAS, A. da Cunha - 1973 - Le problème de l'eau dans la zone semi-aride du Brésil - Thèse l'Université Louis Pasteur de Strassbourg, France, p. 291.
- RISLER, J.J. - 1973 - Carte des Eaux Minérales et Thermales de la France - Bureau de Recherches Géologiques et Minières - Service Géologique National-France.
- RISLER, J.J. - 1974a - Apport des Données de L'analyse chimique à l'étude de la Thermalité des sources chaudes issues du socle du Massif Central Français: Utilisation de Deux Geothermomètres - Service des Eaux Minérales et Thermales - BRGM - 74 SGN 430 MCE, p. 1 - 9.
- RISLER, J.J. - 1974b - La Radioactivité des Eaux Thermo-Minérales - BRGM - Service Géologique National - 74 SGN 183 - MCE - p. 1 - 15.
- RISLER, J.J. - 1976 - Geothermomètres et sources chaudes du Massif Central Français - BRGM - Service des Eaux thermominé-

rales, Clermont-Ferrand - Bull. BRGM (2), Section IV, Nº 1/2, p. 101 - 106.

SCHOELLER, H. - 1962 - Les Eaux Souterraines, Masson & Cie Éditeurs, Paris. p.

SCHOELLER, H. et SCHOELLER, M. - 1979 - Une étude des eaux therminérales du Massif Central Français - Bull. BRGM - Section III, Nº 2, p. 121 - 156.

SOUTHER, J.G. and HALSTEAD, E.C. - 1969 - Mineral and Thermal Waters of Canada - XXIII International Geological Congress, Vol. 19, p. 225 - 256.

SOUZA LOPES, R. - 1956 - Água Minerais do Brasil - DNPM - Rio de Janeiro, p. 147.

SPIRIEV, B. - 1960 - Les Sources thermonérales de Bulgarie du Sud et leurs relations avec les failles tectoniques. La Houille Blanche, VI^e Journ. de L'Hydraulique de la Soc. Hydrotechn. de France, Nancy.

SPITZNER, R. - 1945-1946 - Breves comentários sobre as águas minerais no Paraná: A Retorta, Ano I., Nº 2 - 3, Curitiba, p.38 - 50.

SUSZCZYNSKI, E. e MARTINS, M.A. - 1969 - Mapa das Águas Minerais, Termas e Radioativas do Brasil - XXIII Congresso Brasileiro de Geologia - Resumo das Conferências e das Comunicações, Salvador, Bahia, p. 76 - 77.

SZIKSZAY, M. et TEISSEDRE, J-M. - 1976 - Aspects hydrogéochimiques des sources limitrophes du bassin de São Paulo, Brésil - Conférence Internationale de Hidrogeologia, Budapest, Hungria - ANNALES Instituti Geologici Publici Hungarici, Vol. LIX, Fasc. 1 - 4, p. 651 - 662.

SZIKSZAY, M. e TEISSEDRE, J-M. - 1977a - Análise hidroquímica preliminar das fontes dos arredores da bacia de São Paulo - Rev. Bras. de Geociências, Vol.7, Nº 1, p. 32 - 44.

SZIKSZAY, M. e TEISSEDRE, J-M. - 1977b - Fontes da Estância de Águas da Prata, Estado de São Paulo - Bol. do Inst. de Geociên. USP, Nº 8, p. 83 - 96.

SZIKSZAY, M. e TEISSEDRE, J-M. - 1978 - Análise hidrogeoquímica preliminar das águas das fontes da região de Águas de Lindóia, Rev. Bras. de Geociên. Vol.8, Nº 4, p. 235 - 248.

SZIKSZAY, M. e TEISSEDRE, J-M. - 1979a - Fontes de Campos do Jordão - Bol. do Inst. de Geociên. USP, Vol. 10, p. 1 - 10.

SZIKSZAY, M. and TEISSEDRE, J-M. - 1979b - Mineral Water in the State of São Paulo - III World Congress on Water Resources, México, Papers 7, p. 3449 - 3456.

SZIKSZAY, M. e TEISSEDRE, J-M. - Fontes da bacia sedimentar do Paraná - Revista da ABAS - No prelo.

SZIKSZAY, M. et TEISSEDRE, J-M. - 1980 - Caractéristiques géochimiques de sources dans l'État de São Paulo, Brésil - Congresso Internacional de Geologia, Paris 1980 - Résumés - Vol.III p. 1158.

SZIKSZAY, M. e TEISSEDRE, J-M. - "Águas Minerais" no Estado de São Paulo - Características físico químicas e classificação - Bol. IG/USP (No prelo).

SZIKSZAY, M.; TEISSEDRE, J-M.; BARNER, U. and MATSUI, E. - Geochemical and Isotopic Characteristics of Mineral Waters and Geochemical Anomalies of Ground Water in the State of São Paulo - Special issue of Journal of Hydrology - Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York (No prelo).

TAUNAY, A. d'Ecragnolle, Visconde de - 1879 - As Caldas da Imperatriz, águas termais da Província de Santa Catarina: Inst. Hist. Geogr. Ethnogr. Brasil, Rev. Trimensal, T. XLII, Part. II., Rio de Janeiro, p. 53 - 93.

TEIXEIRA, A.S. - 1937 - Águas de Prata e ocorrência do molybdeno

em diversas fontes: Congr.Sul-Amer. Clim. 3º, Rio - São Paulo 1937, 7ª Secção (Chimica Bromatológica, Chimica Toxicologica, Chimica Legal), V. VI, Rio de Janeiro, p. 728 - 730.

TEIXEIRA, A.S. - 1938 - Distribuição geográfica das fontes hidro-minerais do Estado de São Paulo: Rev. Bras. Química, V.V., Nº 25, São Paulo, p. 23 - 24.

TEIXEIRA, E.A. - 1937a - Zircônio no planalto de Poços de Caldas, Estado de São Paulo e Minas Gerais - Min. Met. Vol.I., Nº 4, Rio de Janeiro. p. 159 - 168.

TEIXEIRA, E.A. - 1937b - Bauxita no planalto de Poços de Caldas, Estado de Minas Gerais - Min. Met. Vol.1, Nº 5, Rio de Janeiro. p. 205 - 214.

THATCHER, L.L. - 1967 - Water Tracing in the Hydrologic cycle - ISOTOPE TECHNIQS IN THE HYDROLOGIC CYCLE - American Geophysical Union - National Academy of Sciences, National Research Center, Washington, DC - p. 97 - 108.

TOLBERT, G. - 1958 - Preliminary report of the zirconium ore deposits of the Poços de Caldas Plateau-Eng. Min. Met. - Vol. 27, nº 161, Part I. Nº 162, Part II.

TRUESDELL, A.H.and JONES, B.F. - 1974 - WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters -Journ. Research, U.S. Geological Survey, Vol.2, Nº 2, Mar. April - 1974, p.233 - 248.

ULBRICH, H.H.G.J. and GOMES, C.B. - Alkaline Rocks from Continental Brazil: A Review-Earth Science Review (no prelo).

URBAIN, P. - 1947 - Analyse des Eaux minérales d'Aix-les-Thermes (Argiège). Ann. Inst. Hydrologie et Climatologie, Paris XVIII, Fasc. 1, p.63.

VIANNA, M. - 1923 - Águas thermais do Cipó: Ilus. Bras. Anno IV, Nº 34, Rio de Janeiro.

- VIANNA, M. - 1938 - Águas termais em Goiás, Caldas Novas, Caldas Pirapetinga e Caldas Velhas: Min. Metalurgia, V.III., Nº 15, Rio de Janeiro, p. 137 - 146.
- WANDERLEY, L.A. - 1923 - A radioatividade das águas minerais do Estado de São Paulo: Inst. Eng. São Paulo, São Paulo, p. 27.
- WANDERLEY, L.A. - 1928 - Águas Radioativas: Rev. Politécnica, 9ª Ser. Anno XXV, Vol. XV, Nºs 87 - 88, São Paulo, p.254 - 258.
- WEDEPOHL, K.H. - 1969a - Handbook of Geochemistry, Springer-Verlag Berlin - Heidelberg - New York, Vol. I. p.442.
- WEDEPOHL, K.H. - 1969b - Handbook of Geochemistry, Springer Verlag Berlin - Heidelberg - New York, Vol. II-1.
- WEDEPOHL, K.H. - 1970 - Handbook of Geochemistry, Springer Verlag Berlin - Heidelberg - New York, Vol. II-2.
- WEDEPOHL, K.H. - 1972 - Handbook of Geochemistry, Springer Verlag Berlin - Heidelberg - New York, Vol. II-3.
- WEDEPOHL, K.H. - 1974 - Handbook of Geochemistry, Springer Verlag Berlin - Heidelberg - New York, Vol. II-4.
- WHITE, D.E. - 1969 - Thermal and Mineral Waters of the United States - Brief Review of Possible Origins - Report of the Twenty-Third Session - International Geological Congress, Academia Prague, p. 269 - 286.