

GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS

Mária Szikszay

Professora Titular do Departamento de Geologia Geral

Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

1. INTRODUÇÃO

1.1. Generalidades

A geoquímica da água é uma disciplina nova e sua aplicação é pouco conhecida fora do âmbito profissional. Disciplina nova, cujo impulso nos estudos tem sido verificado nestas últimas décadas, em virtude da sua importância.

Geralmente quando se fala da composição química da água, tem-se em mente a análise química para verificar a potabilidade ou, com o aparecimento dos problemas de poluição para detectar a existência ou ausência de compostos prejudiciais à saúde humana.

Mas, a sua aplicação é muito mais extensa e somente recentemente está sendo utilizado este tipo de estudo, como instrumento de apoio em diversas áreas da pesquisa. Para citar somente algumas aplicações, fora da verificação da qualidade de água para potabilidade e controle de poluição, o estudo é utilizado em várias áreas da pesquisa geológica, como por exemplo: correlação água/litologia ou mineralogia do aquífero ou da zona não saturada; formação de novos minerais a partir das soluções; prospecção para petróleo (P_{CO_2}); previsão de terremotos (variação de teores de ^{222}Rn nas águas subterrâneas); idade comparativa das rochas em que as águas circulam (t); estudo de estruturas; construções de engenharia (túneis, barragens, etc.); mapas hidroquímicos (projetos governamentais); formações geológicas não conhecidas; prospecção de metais (onde não existe afloramento); taxa de erosão (águas superficiais), entre outros.

A hidrogeologia enfoca o comportamento dinâmico da substância água (H_2O). A geoquímica descritiva define a hidrosfera incluindo água líquida, gelo e vapor. Assim o tópico de geoquímica da água, pelo menos aplicado às condições diluídas e de baixa temperatura, não foi muito tratado. Somente nas últimas décadas é que esta situação mudou e mesmo assim os livros ou capítulos nos livros, referentes à composição química da água e suas implicações, encontram-se publicados em inglês ou francês.

Nesta obra, o enfoque será dado ao estudo dos problemas relacionados à aquisição da composição química das águas e sua relação com as demais esferas geoquímicas (litosfera, atmosfera, biosfera). Por outro lado, este livro foi escrito com o objetivo de preencher uma lacuna provocada pela falta de compêndios redigidos na nossa língua e na tentativa de reunir em uma única obra assuntos que se encontram dispersos em alguns livros escritos em outros idiomas.

Não pretendendo esgotar o assunto, sua leitura poderá ser complementada por

livros e artigos como: livros clássicos de Hidrogeologia (TODD, 1960; CASTANY, 1976; FREEZE & CHERRY, 1979; CUSTÓDIO & LLAMAS, 1983; DRISCOLL, 1986, entre outros), onde existem capítulos que tratam a composição química da água subterrânea do ponto de vista da qualidade para abastecimento público e também sua classificação.

LOGAN (1961), na sua publicação, apresenta a aplicação prática do conhecimento da composição química das águas. Existe uma tradução de partes, em português.

Tipos de livros como de GARRELS & CHRIST (1965) tratam principalmente os fenômenos geoquímicos relativos às soluções e precipitações.

Como geoquímica de alterações e geoquímica ambiental, onde o papel da água é também tratado, os trabalhos que podem ser citados são de MUXART & BIROT (1977), FLEET (1984), TARDY (1986), entre outros.

Recentemente TARDY & NAHON (1985) e SPOSITO (1981) utilizam os conhecimentos da composição química; mais exatamente, a atividade da água nos estudos de interação água/litologia e/ou mineralogia no campo da alteração e formação de novos minerais.

Entre as obras mais abrangentes, merecem destaque os trabalhos de SCHOELLER (1962, 1969), HEM (1959, 1985) e MATTHESS (1982), os quais discutiram praticamente todos os tópicos referentes à geoquímica das águas.

1.2. Agradecimentos

Gostaria de deixar explícitos os meus agradecimentos aos colegas Professores Doutores Adolpho José Melfi e Benjamim Bley de Brito Neves pela leitura crítica prévia, com contribuição à forma e conteúdo. Ao colega Professor Doutor Darcy Pedro Svisero, na mesma linha e com seus subsídios importantes na parte de correção do texto.

Aos Professores Doutores Milton L. Formoso (UFRS) e Samuel M. Branco (Fac. Saúde Pública - USP), que contribuíram de forma decisiva, em vários campos, ao largo da revisão diligente e determinada de todo conteúdo do texto. Essas contribuições respondem em muito pelo que de qualitativo foi realizado.

Aos desenhistas Srta. Itacy Kroehne e Sr. Rodrigo Juan Machaca Vascón o agradecimento cordial pela paciência e cuidado com os desenhos, assim como toda equipe da Seção de Publicações e Eventos, especialmente Sra. Rosi Carvalho Lemos e Karina Roberta Baldin Vancini, e da Seção de Gráfica do IG/USP, pelo empenho e pela assistência nas fases de editoração final e às bibliotecárias Maria Aparecida Bezerra e Maristela Prestes Severino pela normalização das referências bibliográficas.

2. A ÁGUA E SUAS PROPRIEDADES FÍSICAS

2.1. A molécula da água

A água é um líquido muito especial cuja molécula H_2O tem raio de 1,38 Å, pouco maior que o do oxigênio, que é de 1,35 Å, formando com os dois átomos de hidrogênio um ângulo de 105°. Sendo uma molécula dipolar as forças de coesão são muito maiores que as de outros líquidos normais. Ainda, a natureza dipolar das moléculas confere à água uma constante dielétrica elevada (78,25 a $T = 25^\circ C$, MATTHESS, 1982), portanto uma grande atividade como solvente dos compostos iônicos. É grande o número de substâncias que a água pode dissolver.

A água resultante da combinação de dois (2) átomos de hidrogênio (H) de peso atômico 1,008 e de um (1) de oxigênio (O) com peso atômico 16, e peso molecular 18,16, é chamada água leve. Existe ainda a água pesada de peso molecular 20, na qual o oxigênio está combinado com dois (2) hidrogênios de peso atômico 2 chamados deutérios (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Propriedades físicas de água leve e pesada (SCHOELLER, 1962).

	Peso molecular	Densidade $T = 25^\circ C$	Ponto de fusão	Ponto de ebulição	Densidade máxima
Água leve	18	0,99998 g/cm ³	0,00 °C	100 °C	4 °C
Água pesada	20	1,10775 g/cm ³	3 °79C	101 °41C 101 °437C*	11 °C 11 °230C*

*MATTHESS (1982)

A proporção de água pesada e água leve na natureza é 1/6500.

2.2. Diferentes estados da água

A água pura existe em três estados: sólido (gelo) com $d = 0,92 \text{ g/cm}^3$, líquido com $d = 1,00 \text{ g/cm}^3$ e vapor (SCHOELLER, 1962).

- Ebulição

A ebulição da água pura ocorre a $T = 100^\circ\text{C}$ quando a $P_{\text{atm}} = 1,033 \text{ kg/cm}^2$.

- Fusão

A fusão ocorre a $T = 0^\circ\text{C}$ quando a $P_{\text{atm}} = 1,033 \text{ kg/cm}^2$ e varia com a pressão.

2.3. Propriedades elásticas da água

A massa específica (ρ) da água varia anormalmente com a temperatura, isto é, ela é inversamente proporcional à temperatura e diretamente proporcional à pressão.

A fórmula pode ser escrita com um erro de 0,01% para temperaturas compreendidas entre $0^\circ - 42^\circ\text{C}$ (SCHOELLER, 1962).

$$\rho = 0,999973 \left[\frac{1 - (T - 3,98)^2}{503570} \cdot \frac{T + 273}{T + 67,26} \right]$$

e para temperaturas entre $17^\circ - 102^\circ\text{C}$:

$$\rho = 0,999973 \left[\frac{1 - (T - 3,98)^2}{466700} \cdot \frac{T + 273}{T + 67} + \frac{350 - T}{365 - T} \right]$$

- Dilatação

A dilatação é o aumento do volume. O coeficiente de dilatação (α) varia com a temperatura e à P_{cte} este coeficiente é: $\alpha = \frac{\Delta V}{V}$

A dilatação da água entre -10°C e $+110^\circ\text{C}$ é (SCHOELLER, 1962):

$$V = 0,991833 + 2,25208 \cdot 10^{-4} T + 2,84475 \cdot 10^{-6} T^2 + 0,539777 \cdot 10^{-6} \cdot 1143/10^{273} + T$$

A fórmula mais simples, para T entre 0° e 25°C (SCHOELLER, 1962):

$$V = 0,43668 + 0,002005 T + 153820/273 + T$$

O coeficiente de dilatação (α) para pequena variação de P é quase o mesmo quando a T se encontra ao redor de 48°C. Abaixo desta temperatura (48°C) " α " aumenta com a pressão e, acima de 48°C, " α " diminui com a pressão (P) (SCHOELLER, 1962).

- Compressibilidade

O coeficiente de compressibilidade (β) é a diminuição de volume, onde $\beta = -\frac{\Delta V}{V}$

O coeficiente de compressibilidade de volume diminui quando se aumenta a temperatura até 50°C. Para diminuir de 1% o volume da água líquida a temperaturas normais, seria necessária uma pressão considerável, ou seja, 250 kg/cm². Portanto, a água é um líquido pouco compressível. Isto tem importância na observação de águas em grandes profundidades (SCHOELLER, 1962).

2.4. Propriedades caloríficas da água

- Calor específico

O calor específico verdadeiro da água, por definição quando a $P_{cte} = 1 \text{ atm}$, e a $T = 15^\circ\text{C}$, é tomado como unidade.

- Condutividade térmica

A condutividade térmica (K) a $T = 20^\circ\text{C}$ é:

$$K = (140 \pm 2) \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm, seg } ^\circ\text{C}$$

A variação deste coeficiente com a temperatura é:

$$K = 0,00132 (1 + 0,00289 T)$$

2.5. Propriedades moleculares da água

- Viscosidade

A viscosidade (μ) da água tem uma queda anormalmente rápida até $T = 30^\circ\text{C}$. A 20°C , o coeficiente de viscosidade da água é (SCHOELLER, 1962):

$$\mu = 1,008 \pm 0,002 \text{ centipoise}$$

Variações fracas de pressão têm pouca influência sobre a viscosidade. Para ter o valor aproximado de viscosidade, utiliza-se a fórmula de Helmholtz:

$$\mu = \frac{0,0178 \text{ centipoise}}{1 + 0,0337 T + 0,000221 T^2}$$

- Tensão superficial

A superfície de separação água/ar comporta-se como uma membrana elástica. Para ficar estendida precisa ser amarrada a um suporte.

A superfície de separação água/ar exerce uma tensão constante sobre a linha e ao longo das paredes onde está amarrada. A força necessária para manter estendida a membrana, é a tensão superficial (A) (SCHOELLER, 1962).

Com P = 1 atm e T = 20 °C, a tensão superficial (A) da água é: 72,75 dynes/cm.

Sua variação com a temperatura:

$$\text{Temperatura} = 0 \text{ a } 30^\circ \text{C} \quad A = 75,64 - 0,1647 T$$

$$\text{Temperatura} = -10 \text{ a } 120^\circ \text{C} \quad A = 76,03 - 0,1698 T$$

$$\text{Temperaturas elevadas} \quad A = 0,2035 (374 - T)$$

2.6. Propriedades elétricas da água

- Ionização

A molécula da água é ligeiramente ionizada em íons de H⁺ e OH⁻.

O coeficiente de dissociação (α) é a proporção das moléculas dissociadas em íons.

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{10.000.000} = 10^{-7}$$

A constante de dissociação baseada na lei da ação das massas diz que a velocidade de uma reação é diretamente proporcional à atividade de cada substância reagente; é uma constante de equilíbrio e é proporcional ao produto das atividades dos íons livres e, inversamente proporcional às atividades das moléculas não dissociadas.

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(\text{H}^+)}{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{(\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1}{10^7} = 10^{-7}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{OH}^-}}{1 - \alpha_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-7}}{1 - 10^{-7}} = 10^{-14}$$

A $T = 25^\circ\text{C}$ $(\text{H}^+) (\text{OH}^-) = 1,008 \cdot 10^{-14}$. O pH é o cologaritmo de H^+ ($\text{pH} = -\log_{10}(\text{H}^+)$). A ionização varia com a temperatura e com a força iônica.

- Condutividade elétrica

A condutividade elétrica (CE) da água a $T = 25^\circ\text{C}$ é a seguinte (SCHOELLER, 1962; MATTHESS, 1982):

. água pura	CE = 0,055 $\mu\text{mho/cm}$
. água destilada	CE = 0,5 - 5,0 $\mu\text{mho/cm}$
. água da chuva	CE = 5,0 - 30 $\mu\text{mho/cm}$
. água do oceano	CE = 45.000 - 55.000 $\mu\text{mho/cm}$
. água subterrânea normal	CE = 30 - 2.000 $\mu\text{mho/cm}$

Quando os valores de condutividade elétrica da água não são disponíveis, existem vários processos para obtê-los:

(1) Segundo GUILLERD (1941), para obter a CE a $T = 18^\circ\text{C}$, multiplica-se o peso em mg/l dos resultados das análises pelos seguintes fatores:

Na^+ . 0,27.10 ⁻⁵	Cl^- . 0,27.10 ⁻⁵
K^+ . 0,248.10 ⁻⁵	
Ca^{2+} . 0,387.10 ⁻⁵	CO_3^{2-} . 0,2.10 ⁻⁵
Mg^{2+} . 0,55.10 ⁻⁵	SO_4^{2-} . 0,155.10 ⁻⁵

A seguir, adiciona-se a somatória dos cátions e a somatória dos ânions, tira-se a média obtendo-se então a condutividade elétrica em 10^{-5} mho/cm.

(2) LOGAN (1961) sugeriu a utilização da correlação condutividade elétrica (CE) e concentração de sais na água (B).

. quando a concentração "B" em meq/l é inferior a 1 ($B < 1$)	CE = 100.B $\mu\text{mho/cm}$
. quando B é 1,0 - 3,0	CE = 12,27 + 86,38.B + 0,835.B ² $\mu\text{mho/cm}$
. quando B é 3,0 - 10	CE = B(95,5 - 5,54 log B) $\mu\text{mho/cm}$
. quando $B > 10$ e HCO_3^- é o ânion dominante, então:	CE = 90.B $\mu\text{mho/cm}$
. quando $B > 10$ e Cl^- é dominante, então:	CE = 123.B ^{0,9388} $\mu\text{mho/cm}$
. quando $B > 10$ e SO_4^{2-} é dominante, então:	CE = 101.B ^{0,949} $\mu\text{mho/cm}$

(3) Segundo MATTHESS (1982): $\text{STD} = 0,65 \times \text{CE}$ (STD = Sólidos Totais

Dissolvidos)

3. ORIGEM DE SAIS E MECANISMO DE SALINIZAÇÃO

Toda a água do sistema das nuvens é uma água praticamente pura. A aquisição da composição química de uma água vem da dissolução dos minerais. A água pura dissolve pouca coisa porque não tem agentes reativos. Os reativos vêm da atmosfera (CO₂, etc.), biosfera (CO₂, ácidos orgânicos, etc.) e litosfera.

O mecanismo de salinização é um dos fenômenos mais importantes na geoquímica das águas e é o primeiro passo dos estudos da sua interpretação. Se processa por dissolução e pelo ataque das substâncias contidas nas rochas que a água atravessa. A água adquire composição química variada de acordo com as condições bio-climáticas que lhe conferem diferentes graus de agressividade.

3.1. Conceitos fundamentais

Os conceitos fundamentais relacionados aos processos químicos que são os mais úteis no desenvolvimento de uma aproximação do quimismo da água natural são principalmente relacionados à termodinâmica química e aos mecanismos de reações (HEM, 1985).

Os princípios que controlam a composição química das águas naturais são:

3.1.1. Termodinâmica do sistema aquoso (HEM, 1985)

A energia ocorre em várias formas no universo natural. O princípio de conservação de energia diz que, embora sua forma possa mudar, a quantidade total de energia no universo permanece constante. Este princípio é conhecido como a primeira lei da termodinâmica.

O segundo princípio baseado em experiências e observações, diz, que transferência de energia ocorre somente ao longo de potenciais favoráveis.

A energia química, estocada numa substância a temperatura (T) e pressão (P) constantes, é definida como "entalpia", sendo representada pelo símbolo ΔH . A entalpia tem dois componentes: um interno, que é definido como "entropia", ΔS , e um componente que é, ou pode ser obtido externamente e que é conhecido como "energia livre", ΔG .

A relação que governa as manifestações de energia química é dada pela expressão abaixo que representa a terceira lei da termodinâmica.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

onde T = temperatura Kelvin.

Apesar das limitações, a segunda lei da termodinâmica permanece como conceito fundamental de grande valor no estudo da química das águas naturais. Maiores detalhes podem ser obtidos em GARRELS & CHRIST (1965), HEM (1985) e MATTHESS (1982), entre outros.

3.1.2. Reações químicas

As reações químicas envolvem mudanças no arranjo e associação dos átomos e moléculas e interações entre os elétrons que circundam o núcleo atômico. O campo da química das águas naturais se ocupa principalmente com reações que ocorrem em soluções aquosas relativamente diluídas, apesar de serem conhecidos exemplos de águas com concentrações elevadas.

1) Reações de equilíbrio em fase líquida homogênea

Classicamente distinguem-se três categorias de reações segundo a natureza da partícula "p", (p = uma outra entidade) de acordo com MUXART & BIROT (1977):

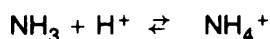
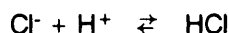
a - Reações ácido-básicas

p = H⁺ (ou H₃O⁺) que fica



onde H⁺ é o próton (o núcleo do átomo do hidrogênio é constituído por 1 único próton), A é uma base receptora de próton e HA é um ácido conjugado da base doadora do próton.

A e B formam um par ácido-básico. Exemplo:



b - Reações de óxido-redução

p = e⁻ (elétron) tem-se:



onde A é o oxidante receptor de elétron, B é o redutor doador de elétron. A e B formam um par óxido-reductor. Exemplo:



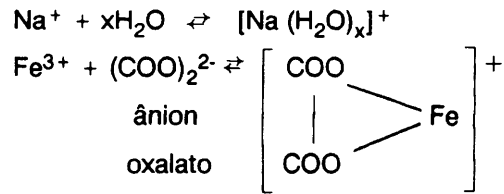
c - Reações de complexação

p = L (L é um ânion ou uma molécula neutra), com:



onde AL é o complexo formado (neutro, catiônico ou aniônico) e L é o complexante ou ligante.

Exemplo:

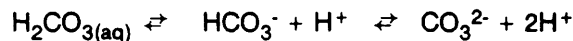


Na prática, as soluções naturais são a sede de um grande número de reações químicas simultâneas, pertencentes a um dos três (3) tipos fundamentais definidos acima.

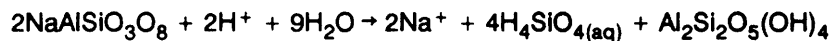
2) Reações reversíveis e irreversíveis da química aquosa.

As reações químicas de interesse são (HEM, 1985):

a - processos facilmente reversíveis



b - processos onde a reversibilidade é dificultada. Exemplo, alteração de albita formando caolinita (HEM, 1985):



onde a caolinita pode dissolver reversivelmente



c - processo irreversível onde a dissolução da albita é essencialmente irreversível sem temperaturas e pressões diferentes de regimes de alteração.

3) Equilíbrio químico e lei de ação das massas

Admite-se que as substâncias dissolvidas não são inteiramente ionizadas, então tem-se para cada substância uma constante de ionização ou dissolução.

Pela lei de ação das massas:

$$\frac{|\text{A}^{\alpha-}|^{\alpha} |\text{B}^{\beta+}|^{\beta}}{|\text{AB}|} = K_{\text{AB}}$$

onde: $|\text{A}^{\alpha-}|, |\text{B}^{\beta+}|$ = atividade em moles de íons por litro

$|\text{AB}|$ = atividade em moles da parte não dissociada por litro

α e β = número de carga de íons A e B

K = constante de dissociação.

Para cada elemento, tem-se o coeficiente de ionização o "i":

$$i = \frac{N'}{N}$$

onde: i = coeficiente de ionização

N' = número de moléculas dissociadas

N = número de moléculas não dissociadas.

4) A força iônica ou atividade iônica

A força iônica de uma solução é a medida da força do campo eletrostático causada pelos íons e sua expressão é (GARRELS & CHRIST, 1965 e HEM, 1985):

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

onde: I = força iônica

m = concentração de íons em moles/l

z = carga daquele íon.

Em soluções diluídas, o coeficiente de atividade de cada íon pode ser calculado pela equação de Debye-Hückel (In: GARRELS & CHRIST, 1965 e HEM, 1985):

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}}$$

onde: γ_i = coeficiente de atividade do íon

A = uma constante relativa ao solvente (para H₂O a T = 25 °C = 0,5085)

z_i = carga iônica

B = uma constante relativa ao solvente (para H₂O a T = 25 °C = 0,3281)

a_i = uma constante relativa ao diâmetro efetivo do íon em solução (tabelado)

I = a força iônica da solução

5) Equilíbrio eletroquímico

Nas reações químicas, onde os elementos participantes mudam o número de valência, perdendo ou ganhando elétrons, são referidas como oxidações ou reduções.

Utiliza-se, nesse caso, a equação de Nernst (In: HEM, 1985)

$$E_h = E_o + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\text{oxidado}}{\text{reduzido}}$$

onde: $|Ox|$ = atividade da espécie oxidada

$|Red|$ = atividade da espécie reduzida

Eh = potencial medido em volt

Eo = potencial normal do sistema, portanto $|Ox| = |Red|$

R = constante de gases (8,32 joules)

T = temperatura absoluta

n = número de elétrons (diferença de elétrons da espécie oxidada e da espécie reduzida)

F = constante de Faraday = 96.500 coulomb (T = 25 °C)

A equação de Nernst é derivada do princípio termodinâmico e é aplicável somente às soluções e espécies associadas quando o equilíbrio químico foi estabelecido.

6) Conceitos de solubilidade

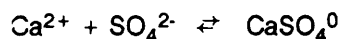
O produto de solubilidade é uma constante de equilíbrio para uma solução de um composto que se dissocia em íons (Ex.: HEM, 1985):



e o produto de solubilidade correspondente é (com a água sendo a atividade unitária):

$$|\text{Ca}^{2+}| |\text{SO}_4^{2-}| = K_s$$

ou mais exatamente:



onde:

$$K_s = \frac{|\text{Ca}^{2+}| |\text{SO}_4^{2-}|}{|\text{CaSO}_4^0|}$$

7) A atividade da água em solução eletrolítica

A atividade de qualquer substância é relacionada com a sua fugacidade (GARRELS & CHRIST, 1965)

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

onde: f_i = fugacidade do composto dissolvido (vapor acima da substância)

f_i° = fugacidade no estado padrão (*standard state*) (do vapor)

assim:

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2\text{O}}^*}$$

f^* = fugacidade da água pura

Para vapor da água na atmosfera, a temperatura ambiente e pressão atmosférica normal, as fugacidades podem ser consideradas iguais a pressão parcial, então:

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P}{P_0} = \text{R.H.}/100 \text{ (TARDY \& NAHON, 1985)}$$

onde: P = pressão parcial do vapor de água acima do solo

P_0 = pressão parcial de ar saturado de água

R.H. = humidade relativa do ar

Em meio poroso, a $a_{\text{H}_2\text{O}}$ capilar = a R.H. se o equilíbrio é alcançado, segundo SPOSITO (1981).

3.2. Dissolução dos gases

No curso de seu trajeto, a água está em contato não somente com rochas, mas com gases também. Na zona de infiltração (com $P = 1 \text{ atm}$), o equilíbrio entre gás dissolvido e gás da atmosfera rapidamente se realiza. Os gases principais em contato com a água são: N_2 , Ar, O_2 , H_2 , He, CO_2 , H_2S , NH_3 e CH_4 .

A solubilidade dos gases é governada pela lei de Henry, ou seja, a uma temperatura dada, o peso do gás dissolvido numa quantidade dada, é proporcional à pressão parcial (MATTHESS, 1982):

$$\lambda = K \cdot P$$

onde: λ = solubilidade do gás em litro

P = pressão parcial

K = uma constante que depende da temperatura

A lei de Henry se aplica muito bem a gases que reagem com a água, tais como amônia e gás carbônico. Quando o CO_2 se transforma em ácido carbônico (H_2CO_3), a uma proporção de 1%, neste caso o desvio da lei de Henry é bem pequeno.

O N_2 , Ar, O_2 (até $\pm 30 \text{ m}$ de profundidade), H_2 e He tem solubilidades mais ou menos iguais e não variam muito com a temperatura (SCHOELLER, 1962). O CO_2 , H_2S e NH_3 tem solubilidades bem maiores.

Exemplo de variação da solubilidade do CO_2 e H_2S com variação da temperatura é mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Variação da solubilidade de CO₂ e H₂S com a temperatura (SCHOELLER, 1962) - mg/l

Temperatura	CO ₂	H ₂ S
10 °C	2,318	5,112
15 °C	1,970	4,411
20 °C	1,737	3,846
25 °C	1,449	3,375
30 °C	1,257	3,983

Presença de sais na água diminui a solubilidade dos gases.

3.2.1. Origem do CO₂ da água, sua incorporação e solubilidade

1) Origem

Existem várias origens de gás carbônico nas águas subterrâneas e superficiais.

a - CO₂ do ar atmosférico

A quantidade de CO₂ dissolvida na água que tem origem na atmosfera é muito pequena porque a quantidade de CO₂ no ar é 0,03% em volume e a água da chuva contém somente 0,5 - 0,8 mg/l de CO₂ dissolvido, dependendo da temperatura (SCHOELLER, 1969).

b - CO₂ no solo

O CO₂ produzido pelas reações químicas e biológicas é a maior fonte de CO₂ nas águas. Como exemplo, tem-se



A produção de CO₂ aumenta desde que a temperatura e a umidade aumentem no solo. A produção de CO₂ é máxima na parte superior (±20 cm) do solo e diminui a partir de 30 - 50 cm. O CO₂ é produzido também pela respiração das raízes. A maior fonte de CO₂ no solo é produzida pela respiração de microorganismos nos processos de decomposição da matéria orgânica. O trigo pode eliminar ou produzir 6.000 kg de CO₂/hectare durante seu desenvolvimento. Fungos e bactérias podem fornecer CO₂ várias vezes o seu peso, em 24 horas (SCHOELLER, 1962).

c - CO₂ proveniente do ataque dos calcários:



d - CO₂ de origem magmática

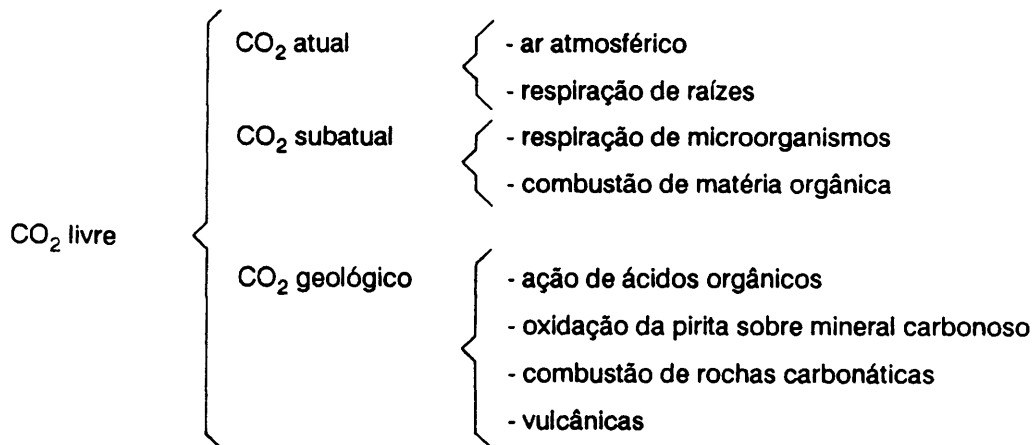
Muito depois do vulcanismo ainda existe a liberação de CO₂, notada especialmente nas fontes (Auvergne, Cárpatos).

e - CO₂ de origem metamórfica

O CO₂ é liberado pela silicatização de rochas sedimentares, carbonatadas. É uma fonte pouco significativa.

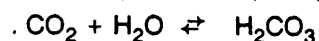
A concentração de CO₂ livre varia tanto com a temperatura e pressão como também com a altitude. Diminui com a temperatura, aumenta com a pressão e diminui com a altitude. Na Tabela 3.2, apresenta-se resumidamente a origem de CO₂ na água (SCHOELLER, 1969).

Tabela 3.2 - Origem de CO₂ na água (SCHOELLER, 1969).



2) Incorporação de CO₂ na água

A seqüência do processo de incorporação de CO₂ na água é a seguinte (SCHOELLER, 1969):



A relação:

$$(CO_2) = \frac{\alpha \cdot \delta}{22,4} = \frac{\alpha \cdot C \cdot P}{22,4}$$

onde: α = coeficiente de absorção de CO_2 na água

δ = C.P. = tensão parcial de CO_2 da atmosfera

C = concentração de CO_2 na atmosfera

P = pressão dessa atmosfera, portanto, é diretamente proporcional à concentração (C) e (P)

3) Solubilidade de CO_2 na água

A solubilidade de um gás num líquido pode ser determinada a partir da lei de Henry:

$$P = H \cdot N$$

onde: P = pressão parcial do gás (em atmosfera)

N = sua fração molar que é igual a relação do número de moles do soluto "x" (gás) pelo número total de moles de "X" e do solvente x.

H = constante de Henry (tabelada). Dependendo do par gás-solvente e da temperatura em atm/moles do solvente/moles de soluto para soluções diluídas.

Esta lei é válida quando a pressão é inferior a 1 atm que é o caso de CO_2 cuja P parcial no ar é cca $3,3 \cdot 10^{-4}$ atm.

3.3 Ataque e dissolução de sais

O contato entre água e rocha causa a solubilização dos componentes como também a precipitação dos mesmos nas cavidades da rocha. Os processos principais são a dissolução e a hidrólise. O ataque da água aumenta com a presença de ácidos orgânicos e inorgânicos e também com o aumento da temperatura. As dissoluções e precipitações são controladas principalmente pelo pH e Eh.

3.3.1. Ataque químico

O ataque químico ocorre por hidratação, que é a penetração da água no sistema estrutural dos cristais, fenômeno de alteração realizado por ácidos. O ataque dos ácidos como H_2CO_3 , HNO_3 , HNO_2 , H_2SO_4 e ácidos orgânicos têm grande importância na formação dos soluções.

O gás carbônico tem origem quase totalmente na água proveniente do solo, da

respiração de organismos e da decomposição da matéria orgânica. O ácido nítrico e nitroso são provenientes de processos de nitrificação ou fixação do nitrogênio do ar por bactérias; o ácido sulfúrico origina-se da oxidação de sulfetos e os ácidos orgânicos são produzidos durante o crescimento das plantas e libertados depois da morte, ou decomposição da matéria orgânica. São os ácidos butírico, fórmico, cítrico, tânico, láctico, acético, etc.

Os carbonatos são muito mais solubilizados por estes ácidos que por H_2CO_3

3.3.2. Dissolução

Os mais importantes sais solúveis que ocorrem em quantidades relativamente grandes nas rochas, são os carbonatos, sulfatos e cloretos, portanto os íons mais importantes encontrados nas águas são: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- .

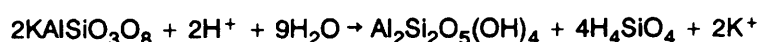
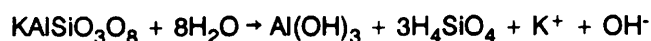
As substâncias mostram uma variedade na solubilidade, o que geralmente é controlado pela temperatura (T), pressão (P), pH e potencial de óxido-redução da solução.

Os metais alcalinos e alcalino-terrosos são dissolvidos pela água e removidos. Em climas úmidos, este processo é descrito como lixiviação do solo. Os carbonatos de cálcio e magnésio, menos solúveis, são dissolvidos na presença de CO_2 na água. Os ácidos sulfúrico e nítrico, que são gerados sob condições aeróbicas, particularmente pela atividade microbológica, podem atacar os carbonatos (SCHOELLER, 1962; MATTHESS, 1982).

3.3.3. Hidrólise

A hidrólise é a desintegração do mineral sob a influência dos íons H^+ e OH^- da água (MATTHESS, 1982). A desintegração de silicatos contendo quase 80% de sílica (CORRENS, 1940) são os melhores exemplos do processo.

A desintegração gradual de minerais do grupo dos silicatos foi descrita por STICHER & BACH (1966). O produto final da hidrólise de feldspato alcalino é o ácido silícico e hidróxido de alumínio ou ácido silícico e mineral de argila, como, por exemplo, a caolinita (Ex. MATTHESS, 1982):



A hidrólise ocorre mais efetivamente a temperatura elevada, com pH e potencial de óxido-redução baixos.

3.3.4. Influência do pH, temperatura e potencial de óxido-redução

Como exemplo de solubilização, pode-se mencionar o da SiO_2 que segundo CORRENS (1940) encontra-se em solução verdadeira nas águas alcalinas. Aumentando a temperatura, aumenta a solubilidade. A solubilidade é constante entre pH 2 a 9 e aumenta com a temperatura. (Ex: Tabela 3.3 e Fig. 3.1).

Tabela 3.3 - Variação da solubilidade da SiO_2 com pH (CORRENS, 1940).

pH	SiO_2 (mg/l)
5	108
6	216
7	282
8	318
9	342

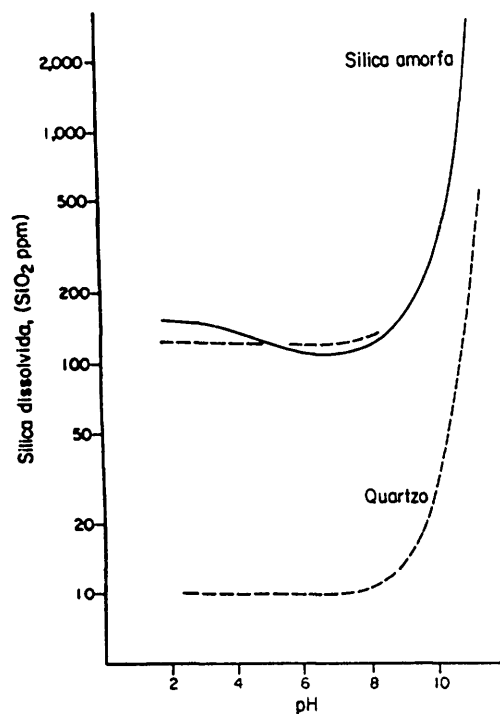


Figura 3.1 - Solubilidade do SiO_2 (KRAUSKOFF, 1972).

Exemplo de solubilidade de alguns sais, com a temperatura.

Tabela 3.4 - Solubilidade de alguns sais com a temperatura - g/kg (SCHOELLER, 1962).

T °C	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	MgSO ₄
20°	264,4	255	427	351	160,2	2016	262
30°	265,5	272	501	357	291,0	2095	290

Aumentando a temperatura, aumenta a solubilidade destes sais. A solubilidade de CaCO₃ em água pura diminui um pouco com o aumento da temperatura que é um comportamento oposto ao da maioria dos sais. A solubilidade dos carbonatos é mais influenciada pela variação da solubilidade do CO₂.

Os fenômenos de oxidação são importantes nas zonas atravessadas pelas águas superficiais. Ocorrem na zona de infiltração, entre o solo e a superfície do nível estático. Ocorre também na zona saturada embora menos intensivamente.

A oxidação é importante no caso dos sulfetos como a pirita, resultando em óxido de ferro, ácido sulfúrico, que pode atacar os calcários com a formação de sulfato. Na ausência de carbonatos, forma-se alumina com argila. Ainda a oxidação é importante na magnetita produzindo óxido férrico, íons ferrosos e manganosos.

A redução também é importante no caso das águas subterrâneas, especialmente em contato com jazidas de petróleo. A matéria orgânica cria ambiente redutor.

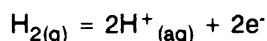
A estabilidade de um elemento num estado de oxidação é função de mudança de energia devido à subtração ou adição de elétrons. Essa mudança de energia pode ser medida pelo potencial de oxidação-redução ou potencial de redox, Eh, já citado anteriormente.

$$E_h = E_o + \frac{R.T.}{nF} \cdot \log \frac{|Ox|}{|Red|}$$

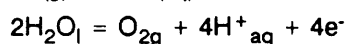
onde T = 298 °K, F = 1,236 kcal/mol e R = 1,987 cal/mol °K, tem-se:

$$E_h = E_o + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{|Ox|}{|Red|}$$

O potencial redox é comparado com um potencial padrão do eletrodo H₂/H⁺ (que, por convenção, é igual a zero) (Fig. 3.2).



$$E_o = 0,00 \text{ volt}$$



$$E_o = 1,23 \text{ volt}$$

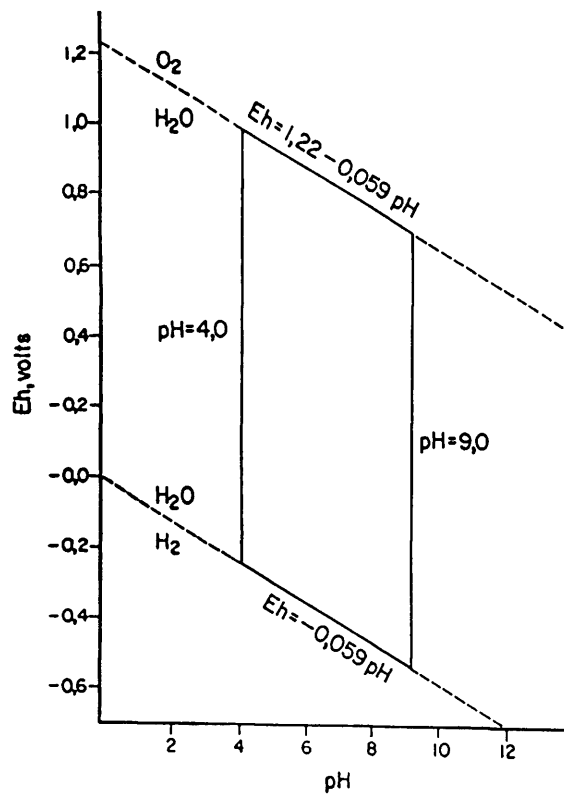


Figura 3.2 - Diagrama-base de Eh-pH (KRAUSKOPF, 1972).

Tomando em consideração o pH, então a equação é:

$$\text{a } T = 25^{\circ}\text{C} \quad Eh = 0,059 \cdot \log \frac{|\text{H}^+|}{\text{H}_2} = -0,059 \cdot \log \text{H}_2 - 0,059 \text{ pH}$$

Fazendo $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ (P_{H_2} = pressão parcial de H_2)

Para um $\text{pH} = 7$ o potencial de 1 (P1) = 0,82 volt

o potencial de 2 (P2) = -0,41 volt

Estas cifras indicam que os potenciais de oxidação dos ambientes naturais onde o pH está próximo a 7, deveriam situar-se entre -0,41 e 0,82 volt. As medições nas águas naturais concordam com esta afirmação (Figs. 3.3 e 3.4).

Em síntese, o equilíbrio de oxi-redução é influenciado na água pela possibilidade de entrada de O_2 do ar ou cargas provenientes de Fe^{3+} , Mn^{3+} , SO_4^{2-} , H^+ , e consumo de O_2 pelas substâncias redutoras, como matéria orgânica, Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , H_2 e OH^- (SCHOELLER, 1962).

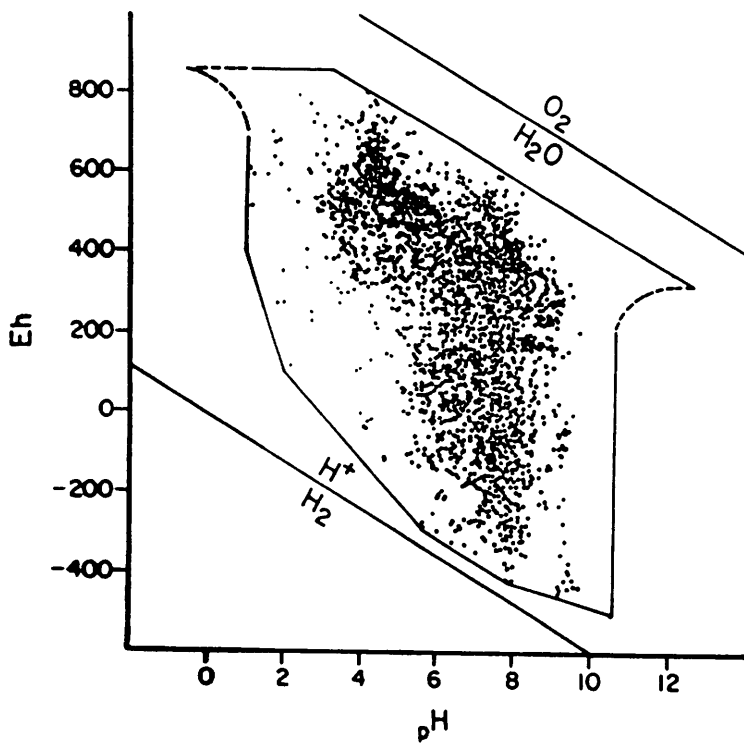


Figura 3.3 - Distribuição de Eh-pH em meio aquático na tural (GARRELS & CHRIST, 1965).

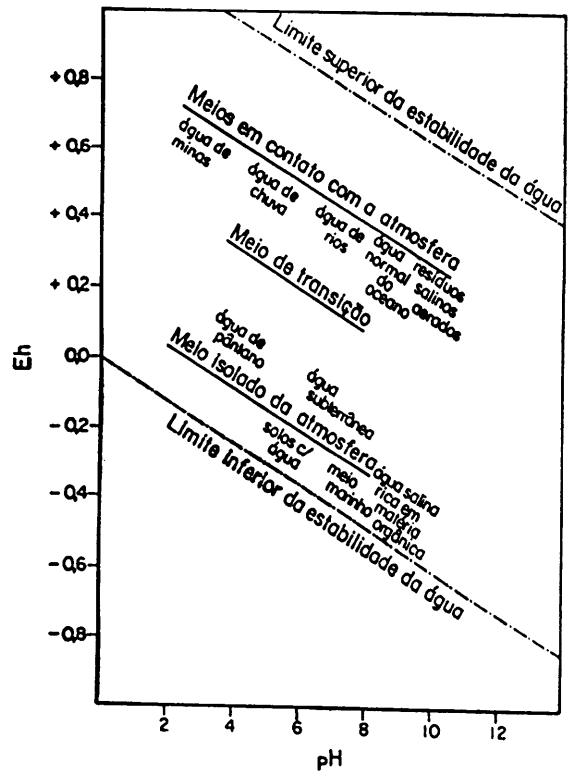


Figura 3.4 - Posição aproximada de alguns meios naturais caracterizados por Eh e pH (GARRELS & CHRIST, 1965).

3.3.5. Ataque dos principais compostos importantes no estudo das águas

As rochas que constituem a litosfera são formadas por diferentes espécies minerais que apresentam características químicas diferentes. Entre os principais minerais formadores de rochas, de acordo com o seu grau de solubilidade, pode-se considerar os seguintes grupos:

- . Compostos salinos solúveis - cloretos e sulfatos
- . Compostos menos solúveis - carbonatos
- . Silicatos - sílica, silicatos

1) Reação de minerais com a água no solo

Da reação entre minerais e água no solo, constituintes dissolvidos são produzidos e adicionados à água, assim como também formam-se novos minerais.

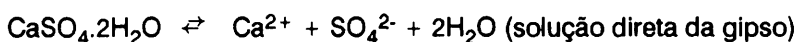
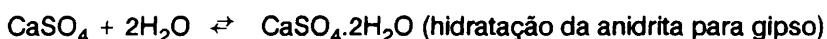
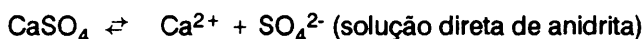
Os processos de solubilização de alguns compostos são os seguintes (SCHOELLER, 1962):

a - Na⁺ e Cl⁻

A solubilidade do NaCl em água pura é cca 6 moles/litro, ou seja, cca 350 g NaCl/1000 g de H₂O, a T = 25 °C. Assim, a água percolando o solo, contendo NaCl pode dissolver grande quantidade de sal sem ficar saturada.

b - Gipso e anidrita - CaSO₄.2H₂O e CaSO₄

O gipso e a anidrita dissolvem-se na água do solo para produzir Ca²⁺ e SO₄²⁻. Se o mineral é anidrita, então o primeiro passo é a sua hidratação, seguida pela solução congruente do gipso. As reações são:



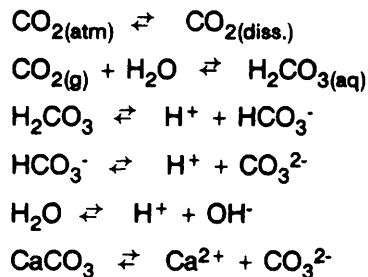
A solubilidade do gipso é cca 0,015 moles/litro, ou seja, cca 2000 mg/l na água a temperatura ambiente.

c - Carbonatos

O aspecto termodinâmico do sistema CaCO₃-CO₂-H₂O foi amplamente tratado por GARRELS & CHRIST (1965). O aspecto mais prático foi tratado pela lei de Tillmann e o índice de saturação de LANGLIER (1936). SCHOELLER (1969) retomou o estudo.

A calcita e aragonita têm produtos de solubilidade diferentes. A solubilidade da calcita a T = 25 °C é de ±13,0 mg/l e a da aragonita ±15,0 mg/l, em água pura (SCHOELLER, 1962; MATTHESS, 1982). Entre T de 0 - 60 °C, a solubilidade se inverte (GARRELS & CHRIST, 1965).

A seqüência simplificada de equilíbrio na solubilização dos calcários é a seguinte (SCHOELLER, 1969):



A concentração de CO_2 dissolvido na água que regula o equilíbrio de CaCO_3 é chamado ácido carbônico ou gás carbônico de equilíbrio. O conhecimento da relação entre CO_2 dissolvido e CO_2 livre é importante na definição do tipo de água se é incrustante ou corrosiva.

$\text{CO}_{2(\text{dissolv.})} < \text{CO}_{2(\text{livre})} \rightarrow$ água precipita o CaCO_3 - água é incrustante

$\text{CO}_{2(\text{dissolv.})} > \text{CO}_{2(\text{livre})} \rightarrow$ água ataca o CaCO_3 - água é corrosiva ou agressiva

Quando não existem dados de análise para o conhecimento do CO_2 livre, este pode ser calculado a partir de diagrama logarítmico de PIMIENTA (1972) (Anexo I).

O pH correspondente a CO_2 de equilíbrio, chama-se pH de equilíbrio.

O problema da corrosão e/ou da incrustação pode ser visualizado através de "Índice de Saturação" conceito desenvolvido por LANGLIER (1936) sendo definido como:

$$I = \text{pH} - \text{pH}_s$$

onde: I = índice de saturação

pH = pH da amostra

pH_s = pH de saturação (calculado com o normograma (Anexo II))

assim, quando:

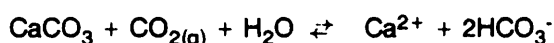
$I > 0 \rightarrow$ a água precipita CaCO_3 água incrustante

$I = 0 \rightarrow$ água neutra

$I < 0 \rightarrow$ a água dissolve CaCO_3 água corrosiva

Estes dois cálculos são úteis para determinar o tipo de água antes da aquisição de equipamentos de um poço.

A solubilidade dos carbonatos é, em ordem decrescente: magnesita, aragonita, calcita, dolomita, siderita e rodocrosita. A reação generalizada dos carbonatos é:



A dissolução depende da T, P, $|\text{HCO}_3^-|$ e da atividade ou pressão parcial do CO_2 que é o mais importante. Numa água típica do solo, com $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ atm, a concentração de Ca^{2+} será 65 mg/l.

Para exemplificar o papel do CO_2 na solubilização dos carbonatos, apresentam-se três (3) casos (GARRELS & CHRIST, 1965):

(1) Teórico - solubilidade da calcita em sistema fechado, $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. A calcita dissolve-se na água sem CO_2 para dar uma concentração de 0,0001 M ou cca 0,01 g/l e a solução tem o $\text{pH} = 9,9$.

(2) Água superficial em contato com a atmosfera, onde o pH do sistema é controlado com o equilíbrio de carbonatos. Nessas condições a solubilidade da calcita varia até cca $1,3 - 4,7 \cdot 10^{-4}$ M ou 0,01 - 0,05 g/l depende do grau de saturação com CO_2 , e o $\text{pH} = 8,4$.

(3) Água subterrânea com $I = 0,140$, o $\text{pH} = 7,5$ e o teor total de calcita = 0,167 g/l.

O conhecimento da solubilidade da calcita tem aplicação prática para determinar se a água é saturada ou subsaturada de CaCO_3 , dando água incrustante ou agressiva. O equilíbrio do sistema pode ser representado graficamente escolhendo duas variáveis entre: P_{CO_2} , $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, $a_{\text{HCO}_3^-}$, $a_{\text{CO}_3^{2-}}$, a_{H^+} , a_{OH^-} , $a_{\text{Ca}^{2+}}$. No gráfico da Figura 3.5, observa-se a curva de solubilidade de CaCO_3 de TILLMAN & HEUBLEIN (1912).

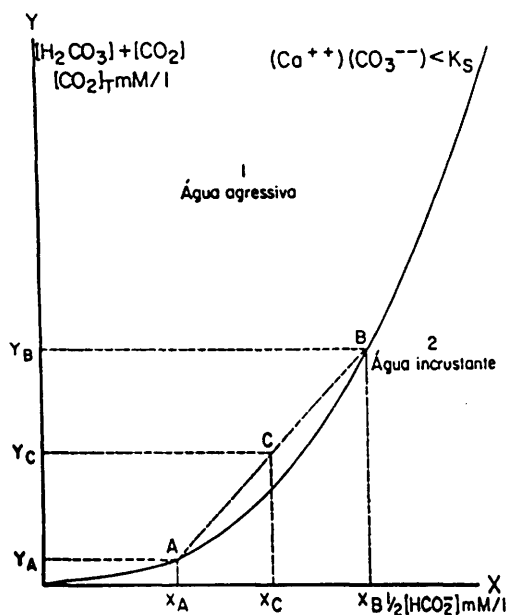


Figura 3.5 - Curva de solubilidade de CaCO_3 (TILLMAN & HEUBLEIN, 1912).

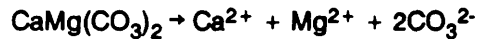
Mistura de duas águas de composições diferentes (A, B) de volumes iguais, dá uma água agressiva (C). Foram observadas por BÖGLI (1964) dissoluções adicionais ou fissuras alargadas na confluência de pontos de águas subterrâneas.

A solubilidade de CaCO_3 é influenciada pela presença de outros sais. Outros carbonatos diminuem a solubilidade do CaCO_3 , enquanto outros sais de Ca aumentam.

A solubilidade da dolomita não é bem conhecida, mas na presença de CO_2 é comparável a da calcita. A sua solubilidade aumenta na presença de NaCl .

O problema da solubilidade é de saber se a solubilidade do sal é congruente ou não (MUXART & BIROT, 1977).

No primeiro caso, a reação de dissolução é a seguinte:



e o produto de solubilidade é:

$$K_{SD} = (\text{Ca}^{2+}) (\text{Mg}^{2+}) (\text{CO}_3^{2-})^2$$

No segundo caso, existe a dedolomitização do mineral por liberação preferencial de Mg^{2+}

Segundo GARRELS et al. (1960), trabalhando a $T = 25^\circ\text{C}$ e $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$, a solubilidade de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ é congruente. De acordo com vários autores, a $T = 25^\circ\text{C}$, o K_{SD} varia entre 10^{-17} e 10^{-20} .

d - Sílica e silicatos

Na solubilização da sílica, o primeiro passo é a hidratação.



A solubilidade do quartzo, à temperatura ambiente, é cca de 6,5 mg/l e de outras formas de SiO_2 é de 115 mg/l (Fig. 3.6 - a, b).

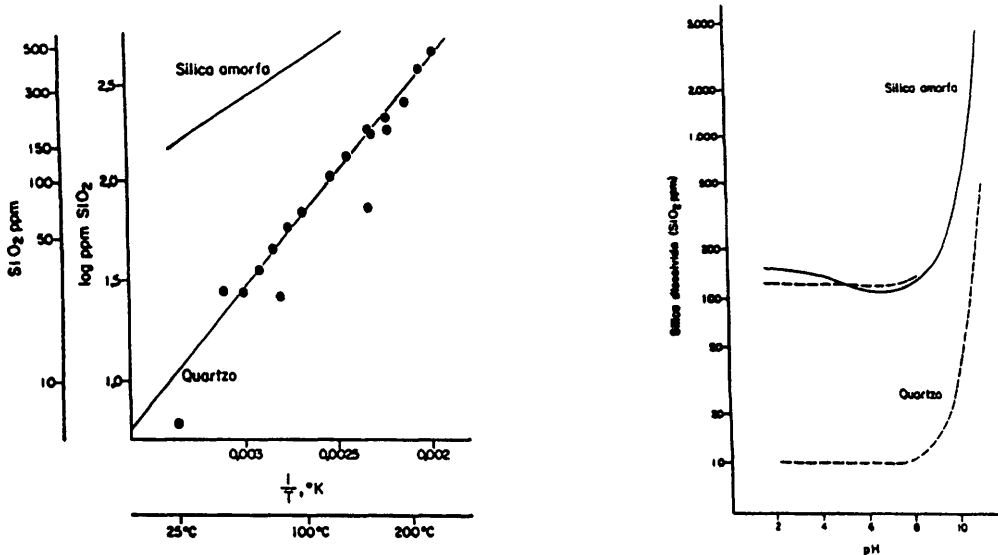


Figura 3.6 (a, b) - Solubilidade da SiO_2 com a T e pH (KRAUSKOPF, 1972).

Na superfície dos silicatos, podem existir valências não satisfeitas, permitindo uma hidratação. A hidrólise pode por em solução K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e, mais tarde, Si e Al. Entre o pH 5 - 7,5 é quase nula a solubilidade de Al^{3+} . Em pH 6,5, a velocidade de solubilização da SiO_2 é a menor. A SiO_2 estará na forma de SiO_3^{2-} ou $Si(OH)_6^{2-}$ ou $H_3SiO_3^-$ quando o pH é maior que 9 (SCHOELLER, 1962).

e - Ferro e minerais de ferro

Nas águas subterrâneas, o ferro pode estar na forma de Fe^{3+} , Fe^{2+} e $FeOH^{2+}$. O Fe^{3+} somente está presente em solução nas águas muito ácidas com pH menor que 3, que são raras, quase inexistentes. Água de poços freqüentemente contém Fe^{3+} porém em forma de suspensão coloidal. Esse ferro é solubilizado somente em pH muito baixo, ou transformando em Fe^{2+} , em meio redutor (maioria orgânica) segundo BRANCO (comunicação pessoal). A solubilização do ferro é ligada com a alteração de minerais ferro-magnesianos e férricos (Fig. 3.7).

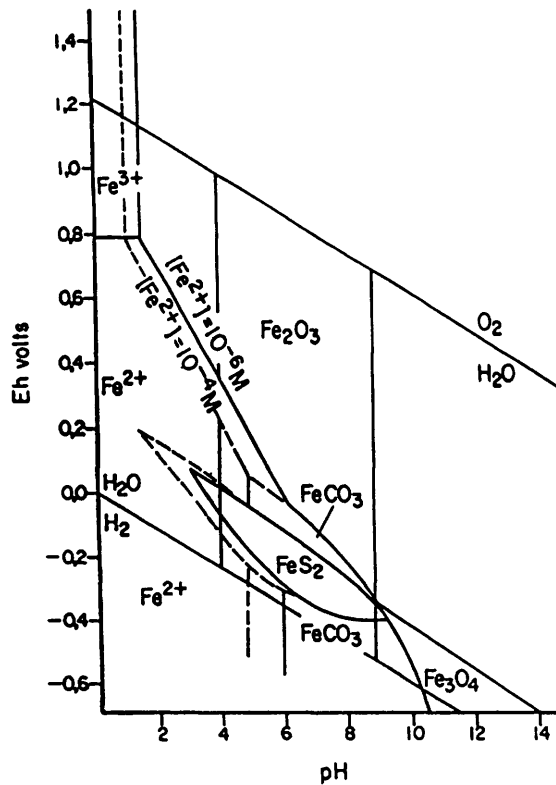


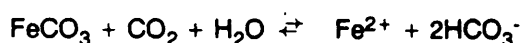
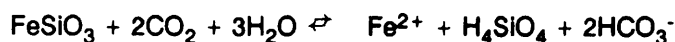
Figura 3.7 - Diagrama Eh-pH do ferro (KRAUSKOPF, 1972).

A solubilidade do ferro em função do pH é apresentada na Tabela 3.5.

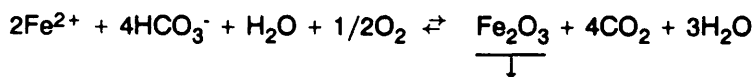
Tabela 3.5 - Solubilidade do ferro com o pH (SCHOELLER, 1962).

pH	Solubilidade em mg/m ³
8,5	3.10 ⁻⁸
8	4.10 ⁻⁷
7	4.10 ⁻⁵
6	5.10 ⁻³

A solubilização é mais complexa porque envolve reações de oxidação-redução. Primeiro, o ferro ferroso é liberado do mineral com ataque do ácido carbônico e depois é oxidado pelo oxigênio dissolvido.



depois é oxidado



3.4. Coloides

Os coloides contêm partículas cujo tamanho varia entre 10⁻⁶ a 10⁻⁴ cm (STUMM & MORGAN, 1987).

Em águas naturais (pH 5 - 9), os colóides de hidróxidos férricos têm cargas positivas e ocorrem como dispersões coloidais relativamente estáveis em águas superficiais com concentrações de poucas centenas de mg/l. Exemplos de colóides com cargas negativas são a sílica, enxofre, MnO₂ e minerais de argilas.

3.5. Solubilidade de substâncias orgânicas

Enquanto ácidos e bases orgânicas podem formar soluções verdadeiras como eletrólitos, muitas substâncias orgânicas não eletrolíticas ocorrem na natureza em contato com a água. São exemplos os óleos e os seus derivados. Para tais misturas, que incluem maior ou menor número de substâncias químicas, não se pode dar nenhuma solubilidade claramente definida.

3.6. Processos biológicos

A degradação da matéria vegetal que varia fortemente com o clima, pode adicionar compostos com características físicas e físico-químicas diferentes, que provocam variações no comportamento da água. Em climas quentes e úmidos, a degradação da matéria orgânica adiciona grandes quantidades de CO₂ na água aumentando seu poder de dissolução. Nas regiões de clima frio, a degradação lenta da matéria adiciona compostos complexantes (ácidos fúlvicos, húmicos, etc.) que modificam o comportamento de outros elementos.

A qualidade das águas é influenciada direta ou indiretamente por processos biológicos. Organismos uni ou multicelulares, vivendo nas águas se adaptaram para usar sólidos dissolvidos e suspensos nos seus metabolismos e depois libertar o produto dos mesmos para as águas.

Influências indiretas incluem mudanças em sais solúveis do solo através de degradação microbiana de substâncias insolúveis e a retirada temporária de nutrientes por plantas superiores, o aumento do conteúdo de CO₂ no ar do solo através da respiração de raízes e atividade microbiana. Transformações biológicas de materiais usualmente aceleram os processos geoquímicos. Portanto, transformações mais efetivas devem ocorrer especialmente em climas quentes úmidos. Maiores detalhes podem ser obtidos em BRANCO (1978).

3.6.1. Metabolismo microbiano

O metabolismo microbiano é de grande importância na qualidade da água subterrânea. Sulfatos, enxofre e tiosulfatos no solo podem se oxidar sem ajuda microbiana mas a oxidação por processos orgânicos se processa muito mais rapidamente. Assim, sob condições ótimas de umidade e temperatura para atividade microbiana, os fatores físicos e químicos são relativamente pouco importantes comparados aos biológicos (ALEXANDER, 1961). Bactéria, *Actinomycetes*, fungos e fermentos tomam parte na decomposição da matéria orgânica (DAVIS, 1967).

Um dos fatores mais importantes do meio é a presença ou ausência de oxigênio. Organismos simples, particularmente bactérias, usam oxigênio ligado a moléculas orgânicas complexas ou inorgânicas (especialmente nitratos e sulfatos) ao invés de oxigênio livre. Outros podem viver sem oxigênio, os anaeróbicos. Outro grupo (os aeróbicos) requerem oxigênio livre. Com poucas exceções, os *Actinomycetes* e fungos pertencem a este grupo (MATTHESS, 1982).

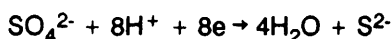
Além de compostos de carbono mais importantes, os nutrientes necessários aos micróbios são principalmente os compostos de nitrogênio, tais como NH₃ ou compostos orgânicos de

nitrogênio e fosfatos (FUHS, 1961) e, na zona aeróbia, compostos de oxigênio como NO_3^- e SO_4^{2-} .

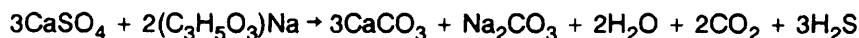
A profundidade determina a possível atividade microbiana e o fornecimento de nutrientes, pH, Eh, conteúdo de sais, temperatura e permeabilidade do aquífero.

3.6.2. Enxofre e seus compostos

Uma reação característica na zona de água subterrânea é a catálise microbiana da redução dos sulfatos por membros do gênero anaeróbico *Desulfovibrio*, que extrai de substâncias orgânicas a energia necessária para a vida e também o hidrogênio.



No exemplo de SARLES et al. (1956), lactato de sódio fornece a fonte de carbono e hidrogênio e o oxigênio necessário vem do CaSO_4 .



O H_2S e outros sulfetos na água subterrânea podem também originar-se da decomposição de substâncias orgânicas contendo enxofre (S) como, por exemplo, proteínas contendo enxofre, envolvendo microorganismos aeróbios e anaeróbios.

3.6.3. Ferro e manganês

A presença ou ausência de ferro e manganês na água subterrânea depende dos seus estados de oxidação e de condições de pH.

Durante a oxidação de sulfeto de ferro, através de formação de sulfato de ferro e ácido sulfúrico, as bactérias de oxidação de sulfetos (*Thiobacillus thiooxydans*, e *Thiobacillus ferrooxydans*) contribuem para a solubilização do ferro.

O manganês ocasionalmente também é concentrado por microorganismos não especializados. Como nestes organismos, não existem mecanismos de excreção, o manganês acumula-se nos vacúolos nas células, que serão inchados. Depois da morte da bactéria, o Mn^{4+} é liberado (BRANNER, 1966).

3.6.4. Substâncias orgânicas

Os diversos tipos de microorganismos decompõem as substâncias orgânicas que ocorrem no solo, água subterrânea, etc., para obter energia para os processos de suas vidas. Sob condições ideais todos os compostos orgânicos são ultimamente convertidos em CO_2 , H_2O , NH_4^+ , N_2 , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , fosfatos e outros compostos inorgânicos.

Assim, os hidrocarbonetos podem ser decompostos por quase 100 espécies de

bactéria, fungo e fermento, particularmente aqueles pertencentes ao gênero *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Nocardia* e *Mycobacterium*.

3.7. Composição das águas

O que se pode esperar das solubilizações primárias em geral é o seguinte (SCHOELLER, 1962):

- . Somente os íons Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} são transportados pelas águas, liberados dos silicatos durante a alteração. O K^+ é retido por adsorção.
- . Uma certa quantidade de SiO_2 sob forma de íons de SiO_3^{2-} ou H_4SiO_4 pode estar presente com pH maior que 5.
- . O Al^{3+} com $\text{pH} < 5$ e $\text{pH} > 7,5$ pode estar em solução em quantidades muito reduzidas porque grande parte de Al e Si é fixada para formação das argilas.
- . O Fe^{2+} também está presente em pequenas quantidades, o restante precipita sob a forma de hidróxidos.
- . O SO_4^{2-} se forma com a oxidação de pirita e outros sulfetos.
- . O Cl^- pode provir da biotita, muscovita, hornblenda, apatita e será menor que o Na^+ e K^+ .
- . A grande parte dos ânions, portanto, será HCO_3^- , CO_3^{2-} proveniente de CO_2 dissolvido que por sua vez provém de grande parte do solo.

3.8. Fatores modificadores

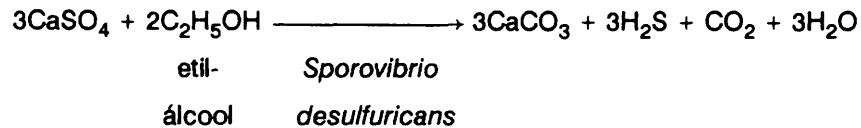
Depois dos processos de dissolução e ataque, durante o seu percurso, a água sofre fenômenos secundários que podem modificar a sua composição química inicial. Entre os mais importantes destacam-se os seguintes

3.8.1. Redução de sulfatos

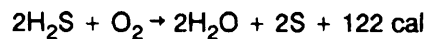
Certas águas têm pouco SO_4^{2-} , mas tem H_2S , sempre acompanhados pela presença de matéria orgânica. Nas jazidas de petróleo, geralmente, não existe SO_4^{2-} (SCHOELLER, 1962).

Não existe redução de sulfatos sem bactérias anaeróbicas bem específicas: *Sporovibrio desulfuricans* que vive nas águas doces ou pouco salgadas. A temperatura ótima para sobrevivência é 30-45 °C (SCHOELLER, 1962).

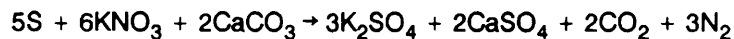
A redução dos sulfatos é acompanhada pela oxidação dos compostos orgânicos e produção de CO₂



Este novo CO₂ será introduzido no equilíbrio. As águas que sofreram uma redução de sulfatos podem logo mais serem modificadas pela chegada de O₂. *Thiothrix* e *Thiorhodacea* podem oxidar o H₂S (com a entrada de O₂) e depositar enxofre nas suas células (SCHOELLER, 1962).



Outras bactérias utilizam este enxofre (S). Ex.: *Thiobacillus denitrificans*.



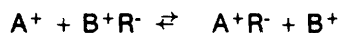
3.8.2. Troca iônica

A troca de íons adsorvidos em proporções estequiométricas por um outro íon adsorvido é chamado "troca de íons" (MATTHESS, 1982).

Os materiais que se comportam como adsorventes incluem minerais de argila, hidróxido férrico, óxido de alumínio (KRAUSKOPF, 1972), substâncias orgânicas, especialmente humus. As argilas e o humus dão colóides eletronegativos que são capazes de fixar e trocar cátions. Alumina dá colóide positivo (SCHOELLER, 1962).

Os minerais argilosos trocadores de íons mais frequentes são: alofano, caolinita, halloysita, montmorillonita, illita, clorita, vermiculita, sepiolita, etc. O hidróxido férrico pode ser positivo ou negativo, dependendo do pH.

Assim a troca iônica pode ser escrita, segundo AMPHLETT (1958):



A quantidade de íons trocáveis em meq/100 g de sólido a pH = 7 é conhecida como capacidade de troca (Q).

Outros trocadores são a matéria orgânica como material carbonoso, linhito, turfa, etc.

A troca não depende somente do material, mas do tamanho de suas partículas. Quanto maior a superfície entre água e as substâncias tanto maior é a troca. Depende também da

natureza dos cátions. Fixação mais enérgica ocorre quando estão menos hidratados. Os íons bivalentes fixam-se mais que os monovalentes. O poder de fixação "f" é o seguinte (SCHOELLER, 1962).

$$fH > fRb > fBa > fSr > fCa > fMg > fK > fNa > fLi$$

O K^+ dificilmente é movido e é fixado energeticamente nas illitas (ϕ iônico = 2,66 Å) colocando-se nas cavidades da camada de oxigênio.

A troca de íons é tanto mais completa, ou seja, mais perto do equilíbrio, quanto a solução permanece mais tempo em contato com o trocador. Um outro fator de importância é a superfície e tempo de contato entre água e rocha e a temperatura. A superfície específica é definida como (LAFITTE, 1980):

$$Am = \frac{As}{Ms}$$

onde: Am = superfície total

As/Ms = superfície total de partículas por unidade de massa.

Por exemplo, para areia $Am < 1 \text{ m}^2/\text{g}$ e para argila $10 \text{ m}^2 < Am < 1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Este é um dado essencial na interpretação de adsorção e troca iônica.

Chama-se "Índice de troca de íons ou bases", proposta por SCHOELLER (1962), a relação entre os íons trocados e os íons de mesma natureza que existiam primitivamente.

Se admitirmos que na água existe primitivamente tanto rCl como $rNa + rK$ e que foram trocados os $rNa + rK$ contra os metais alcalino-terrosos, então o i.t.b. (Índice de troca de bases) é:

$$i.t.b. = \frac{rCl - r(Na + K)}{rCl}$$

r = "reacting value" ou meq/l

o que significa a troca de metais alcalinos de água por metais alcalino-terrosos da rocha. Para a composição inicial de $Ca^{2+} + Mg^{2+} = SO_4^{2-} + HCO_3^- + NO_3^-$, o i.t.b. é:

$$i.t.b. = \frac{rCl - r(Na^+ + K^+)}{r(SO_4^{2-} + HCO_3^- + NO_3^-)}$$

e significa que os metais alcalino-terrosos da água foram trocados por metais alcalinos da rocha.

As águas que circulam em rochas cristalinas alteradas têm i.t.b. negativo porque entra mais metal alcalino que Cl^- em solução.

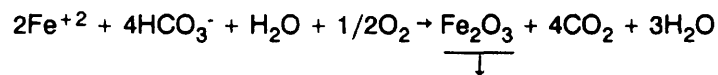
Quando o terreno fornece os metais alcalinos \rightarrow i.t.b. é negativo

Quando a água fornece os metais alcalinos → i.t.b. é positivo

Estes estudos são úteis na complementação da determinação de velocidade de circulação da água.

3.8.3. Precipitação

A precipitação pode ocorrer por saturação da solução, reação entre solução e matéria sólida do solo, oxidação e condições do meio, como modificações de pH e Eh. Como exemplo de oxidação:



3.8.4. Concentração

Uma outra modificação é a concentração de sais dissolvidos que pode ocorrer das seguintes maneiras:

- . Clima, onde tem importância a temperatura e a pluviometria;
- . Vegetação - as raízes de plantas podem concentrar os sais;
- . dissolução adicional onde tem papel importante a duração de contato, superfície de contato, circulação lenta, temperatura e pressão.

4. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS ÁGUAS EM DIFERENTES COMPARTIMENTOS

4.1. Água da chuva

A água da chuva contém pequenas quantidades de substâncias dissolvidas e suspensas e pH = 5 em média. A concentração dessas substâncias assim como o pH (3,0 - 9,8) podem variar com o tempo e lugar (CARROLL, 1962). Uma série de compostos (gases e sais) adquiridos da atmosfera, biosfera e litosfera, podem mudar suas características.

4.1.1. Gases

A água da chuva contém gases que ela dissolve da atmosfera (O_2 , CO_2 , N_2 , SO_2 , NH_3 , N_2O , HCl e CO). A maioria destes gases é produzida em quantidades substanciais pela combustão da gasolina, processos metalúrgicos e outras atividades antropogênicas, assim como por processos bioquímicos no solo e água e, por atividades vulcânicas e geotérmicas. Exemplo da variação da solubilidade de $N_2 + Ar$, O_2 e CO_2 com a variação da temperatura (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Gases na água da chuva (SCHOELLER, 1962).

Temperatura °C	Teores em cm^3/l		P = 700 mm Hg	
	$N_2 + Ar$	O_2	CO_2	Total
0 °C	18,99	10,18	0,52	29,70
10 °C	14,97	7,87	0,36	23,20
20 °C	12,32	6,36	0,26	18,94

Experiências feitas na atmosfera por BUAT-MEDARD & CHESSELET (1971) mostraram que o cloro está em estado gasoso ($2 - 3 \mu g/m^3$). Os resultados foram fornecidos pelas estações experimentais sobre o Oceano Atlântico, Hawaii e Flórida onde foram feitas medidas 10 cm acima da superfície do mar. Não consideraram certa a origem marinha em Hawaii e Flórida, podendo ser de região vulcânica ou de poluição.

O cloro é produzido a partir do HCl em estado de vapor ou sal de cloreto volátil, que poderia vir do borbulhamento da água do mar em forma de aerossóis. Existe uma diminuição de

concentração pelo continente adentro, certamente causada pela recombinação do cloro com os constituintes do ambiente terrestre.

Em climas áridos, pode se formar HCl quando o SO₂ na atmosfera é oxidado a SO₃ deslocando o Cl⁻ no NaCl (na partícula do aerosol), formando-se os sulfatos (SO₄²⁻) (ERIKSSON, 1958).

4.1.2. Aerossóis

Os aerossóis incluem também partículas de solo que são levados pelo vento, especialmente em regiões áridas (partículas menores do que 1 μm de diâmetro) de origem proveniente de poeira de rochas, de sal do borbulhamento da água do mar na superfície do oceano, de erupções vulcânicas ou de origem antropogênica, tal como fumaça, fuligem de combustão, etc. (CHESSELET & BUAT-MEDARD, 1971). Além disso, suas origens podem ser a partir de reações entre partículas e gases na atmosfera, por exemplo, SO₂, H₂S, NH₃ ou hidrocarbonetos com O₂ e O₃.

4.1.3. Sais dissolvidos

As partículas de sal vindas do borbulhamento da água do mar, podem constituir núcleos de formação de gotículas de água na neblina ou nas nuvens e ser levadas para o continente.

Os compostos mais importantes que podem ser encontrados na água da chuva são: Cl⁻, SO₄²⁻, SO₃²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ e HCO₃⁻; Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e NH₄⁺ (SCHOELLER, 1962; MATTHESS, 1982) (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 - Valores médios de constituintes dissolvidos na precipitação - mg/l

	Geral (a)	Europa Central (b)	USSR (c)
Na ⁺	1,1	0,2	5,1
K ⁺	0,26	0,2	n.d.
NH ₄ ⁺	n.d.	0,2	0,2
Ca ²⁺	0,97	1,0	4,8
Mg ²⁺	0,36	0,2	1,7
Cl ⁻	1,1	0,5	5,5
SO ₄ ²⁻	4,2	3,0	9,2
NO ₃ ⁻	n.d.	0,3	1,7
HCO ₃ ⁻ + H ₂ CO ₃	1,2	n.d.	n.d.

n.d. = não detectado

(a) seg. WEDEPOHL (1967, In: MATTHESS, 1982)

(b) seg. RIEHM (1961)

(c) seg. CHILINGAR (1956, In: MATTHESS, 1982)

Os valores segundo SCHOELLER (1962) são:

. NH_4^+ : 0,2 - 4,0 mg/l - encontram-se em concentrações mais elevadas na água da chuva dos trópicos que nas águas de chuva de regiões temperadas e mais nas cidades que no campo.

. NH_3 tem origem de gases vulcânicos, sais cíclicos, aerossóis terrestres, produtos de combustão e emanações gasosas (produto de degradação de substâncias biológicas).

O processo de oxidação que ocorre na presença de pingos de chuva fornece a grande parte do NO_3^- na precipitação (JUNGE, 1958). Os aerossóis também contêm amônia de origem de proteína orgânica o que pode vir do solo, da água do mar ou de atividade humana.

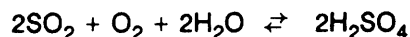
. NO_2^- : menos que $2,5 \cdot 10^{-4}$ mg/l - mais nas regiões tropicais e mais no começo da chuva.

. NO_3^- : 0,03 - 2,7 mg/l até 12 mg/l - mais abundante em regiões tropicais e no começo da chuva.

. Cl: 0,1 - 2,0 mg/l até 40 mg/l e 0,3 - 3,0 mg/l (COLLINS & WILLIAMS, 1933). Longe do mar o teor é fraco. O teor maior é no começo da chuva.

. I: 0,00002 - 0,000055 mg/l - origem mais das emanações do solo (vegetais) que do mar.

. SO_4^{2-} : 1 - 3 mg/l - o teor aumenta nas regiões habitadas, especialmente nas regiões industriais e à beira do mar onde pode atingir até 15 mg/l. O dióxido de enxofre reage com a água e com o oxigênio para formar ácido sulfúrico na chuva (corrosão de metais, prédios, etc.).



Concentração de SO_4^{2-} sobre Europa e Asia é relacionada com o mar, adicionando a isto o SO_4^{2-} de outras fontes de origem antrópica, de aerossóis e da oxidação de H_2S .

. Na^+ : 0,1 - 9 mg/l até mais, perto do mar (30 mg/l)

. K^+ : 0,1 - 5,5 mg/l

. Ca^{2+} : 0,8 - 10 mg/l

. Mg^{2+} : 0,4 - 1,6 mg/l

Alguns exemplos de composição química da água da chuva no Brasil são apresentados a seguir:

Tabela 4.3 - Composição química da água da chuva do Nordeste do Brasil (REBOUÇAS, 1973) - mg/l.

Lugar de Coleta	Data	Chuva em mm	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Total	Ton/km ²
Caruaru	28/1/73	87,8	6,6	1,17	0,28	1,05	0,25	4,8	0,87	0,06	8,84	0,7
Serra Talhada	29/1/73	260,2	5,9	0,51	0,2	0,57	0,07	1,9	0,91	0,02	4,18	1,1
Araripe	31/1/73	235,0	6,0	0,4	0,12	0,37	0,1	0,9	0,71	0,02	2,62	0,6

Tabela 4.4 - Composição química da água da chuva. Variação com o tempo (SZIKSZAY, 1981) - mg/l.

Local da Coleta	Data	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Águas da Prata	2/09/78	1,70	3,16	2,20	4,00
Águas da Prata	16/10/78	0,01	0,01	0,01	0,03
Águas da Prata	18/10/78	0,01	0,04	0,03	0,0

Tabela 4.5 - Composição química média da água da chuva (MOREIRA - NORDEMANN et al., 1983) - mg/l

Local	P(mm)	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
Salvador	1900	6,65	0,28	3,33	15,75	0,66	9,43			0,23
Ubatuba	2124	4,5	0,35	0,19	0,25	0,17	2,32	1,14		
São José dos Campos	1100	4,4	1,00	0,64	2,37	0,11	0,65	2,27		
Campos do Jordão	1692	4,97	0,07	0,32	0,27	0,08	0,05	1,27		
Cubatão	2414	4,2	3,35	0,4	1,14	0,72	1,7	5,0	0,67	0,33
Cidade * Universitária São Paulo		4,99	0,51	0,29	1,47	0,35	1,25	4,44	2,75	0,77

*SZIKSZAY et al. (1990) média de 1985-1986.

Tabela 4.6 - Composição química da água da chuva - Lille, França - Variação com as estações (BONNET & LANDREAU, 1979) - mg/l.

Data	12/4/77	7/77	8/9/77	12/77
pH	6,05	4,25	5,5	4,4
Condutiv.Elétr. $\mu\text{mho/cm T} = 25^\circ\text{C}$		65,0	59,0	60,0
Ca^{2+}	4,4	1,8		
Mg^{2+}	0,96	0,16		
Na^+	5,01	0,9	1,4	3,45
K^+	0,5	0,4	0,5	0,4
HCO_3^-			5,0	1,2
Cl^-	9,0	1,5	2,9	5,0
SO_4^{2-}	19,0	13,0	13,9	15,0
NO_3^-	3,7	7,4	5,6	0,5
NH_4^+	2,16	3,6	4,9	1,6
NO_2^-	0,05	0,05	0,09	0,09
F^-	0,09	0,05	0,11	0,15

Alguns exemplos mundiais da composição química da água da chuva.

Tabela 4.7 - Composição química da água da chuva de vários lugares no mundo (MOREIRA-NORDEMANN et al., 1983) - mg/l

Local	P(mm)	pH	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+
Alaska	28,5	4,96	4,05	0,14	0,06	0,01	0,41	0,71	0,21	0,09
Minnesota		5,79	5,37	2,51	3,07	0,75		15,38	6,23	3,11
Kennedy Center		4,15	2,68	0,1	0,6	0,15	4,64	2,47	1,04	0,57
Bermudas	391,4	4,79	17,34	0,93	0,67	1,97	31,9	8,21	1,56	0,35
Delhi		7,7	5,3	5,65	6,75	4,87	9,13	46,5		
Austrália	91,6	4,78	0,74	0,15	0,5	0,09	1,53	0,59	0,64	0,18

Partículas de origem marinha de composição química diferente daquela do mar podem deslocar-se a grandes distâncias de seus locais de formação e circular na troposfera.

A composição química da água da chuva perto do mar será parecida com a água do mar e diversificará para dentro dos continentes, de acordo com a região, portanto a origem dos sais na chuva não será sempre de origem marinha.

Exemplos de diminuição dos teores do cloro com a distância da costa (Bordeaux, França) (SCHOELLER, 1962):

(1)	Costa	10-20 mg/l em Cl ⁻
	50 km	4-5 mg/l em Cl ⁻
	150 km	2,5 mg/l em Cl ⁻

(2) Exemplo da diminuição do Cl⁻ e Na⁺ (Alemanha) (RIEHM, 1961):

Tabela 4.8 - Na⁺ e Cl⁻ na água da chuva em função da distância do mar (RIEHM, 1961).

Local	Distância km	Na ⁺ mg/l	Cl ⁻ mg/l
Westerland	0,2	22	49
Schleswig	50	2,5	4,8
Brauschweig	450	0,8	2,2
Augustenberg	800	0,4	0,9
Hohenpreissenberg	950	0,2	0,6
Retz	1250	0,2	0,5

A Figura 4.1 (a, b) mostra a diminuição de Cl⁻ e Na⁺ sobre o território dos Estados Unidos da América do Norte (GARRELS & MACKENZIE, 1971).

Exemplos da variação da composição química da água da chuva com a distância do mar, no Brasil e no Hemisfério Norte (Alemanha) (Tabelas 4.9 e 4.10).

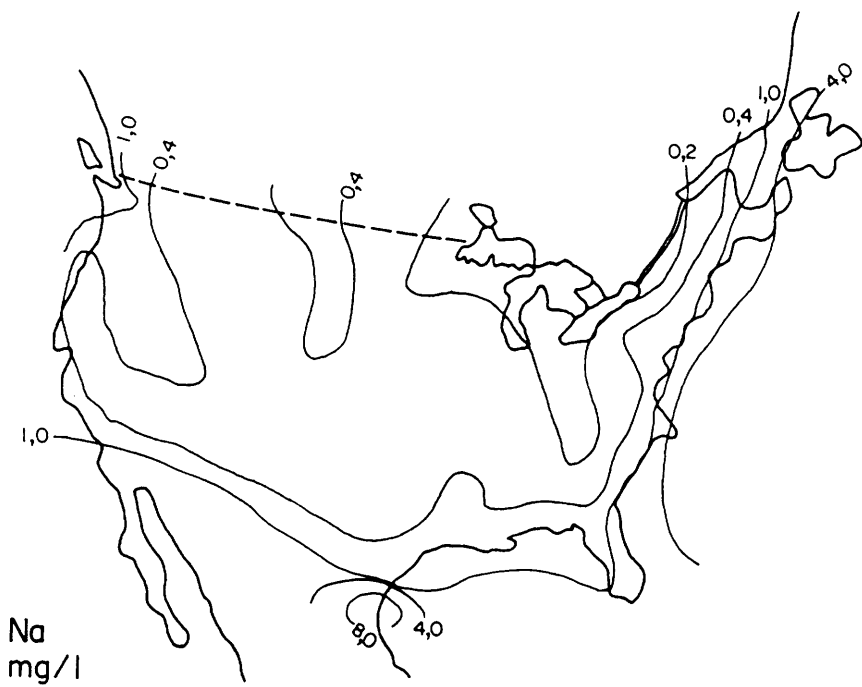
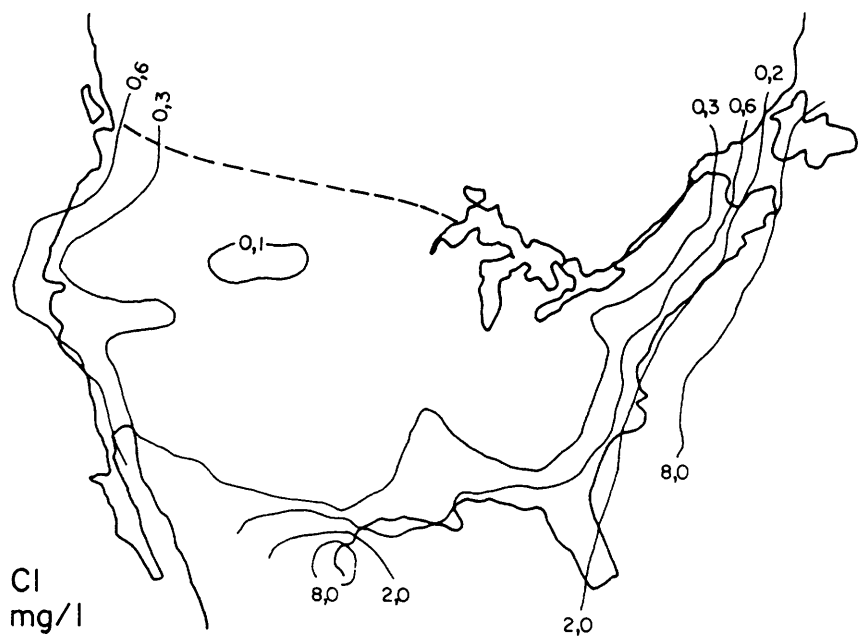


Figura 4.1 (a, b) - Diminuição de valores de Cl^- e Na^+ com a distância do mar (GARRELS & MACKENZIE, 1971).

Tabela 4.9 - Contribuição iônica em mg/m²/ano das águas de chuva para algumas regiões do Brasil (TAVARES et al., 1983).

Local	Distância da costa (km)	Na ⁺ (10 ²)	K ⁺ (10 ²)	Ca ²⁺ (10 ²)	Mg ²⁺ (10 ²)	Cl ⁻ (10 ²)	P (10 ³ mm)
Ubatuba, SP	0,01	21	1,7	2,5	2,5	42	2,1
São José dos Campos, SP	70	0,91	1,0	2,6	0,3	2,6	1,1
Campos do Jordão, SP	95	0,3	0,5	0,7	0,2	2,0	1,7
Salvador, BA	0,5	34,0	3,8	4,8	4,3		1,9
Cruz das Almas, BA	50	8,9	1,0	1,2	1,2		1,2
Serrinha, BA	120	5,3	0,8	1,7	0,9		0,86
Jabaquara, BA	150	2,2	0,8	1,3	0,5		0,70

Tabela 4.10 - Composição química da chuva com a distância do mar (RIEHM & QUELMALZ, 1959, In: SCHOLELLER, 1962) - mg/l.

Distância do mar	0,220 km	50 km	450 km	800 km	950 km	1250 km
Ca ²⁺	1,43	1,18	2,74	1,80	1,56	1,91
Mg ²⁺	1,79	0,40	0,52	0,37	0,27	0,22
K ⁺	0,78	0,37	0,33	0,26	0,76	0,36
Na ⁺	18,45	2,36	0,74	0,36	0,19	0,16
NH ₃	0,39	0,79	0,80	0,70	0,29	0,38
Cl ⁻	37,60	4,52	2,00	0,88	0,65	0,28
NO ₃ ⁻	0,64	0,59	2,12	1,73	0,80	1,28

No momento em que a água da chuva entra em contato com o solo sua composição química mudará, adquirindo substâncias em maiores quantidades.

Nas águas das chuvas, há predominância de Cl⁻, SO₄²⁻ e Na⁺. No contato com o solo, são os HCO₃⁻, H₂CO₃, CO₃²⁻ e o Ca²⁺ que predominam.

4.2. A água no solo ou zona não saturada

4.2.1. Definições

Entende-se por zona não saturada ou solo a região que se encontra entre a superfície do terreno e o NH (nível hidrostático). Sua espessura pode variar de alguns metros a dezenas e até centenas de metros. É constituída de sedimentos alóctonos ou autóctonos (ou manto de alteração).

Na zona não saturada coexistem três (3) fases:

1) Uma fase sólida representada pela matriz porosa

a - Caracteres da matriz (CASTANY, 1967): textura, estrutura, superfície específica, composição mineralógica.

b - Principais parâmetros da fase sólida (com relação à água) (CASTANY & MARGAT, 1977):

. umidade volumétrica ou teor em água por volume

$$\theta = \frac{V_w}{V_t} \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \text{ ou } \%$$

onde: θ = teor em água

V_w = volume da água

V_t = volume total

. umidade ponderal ou teor em água ponderal

$$W = \frac{M_w}{M_t} \text{ (sem dimensão ou as vezes \%)}$$

onde: W = teor em água ponderal

M_w = massa de água

M_t = massa total

. massa volumétrica aparente ou densidade aparente úmida

$$\rho = \frac{M_t}{V_t} \text{ g/cm}^3$$

onde: ρ = massa volumétrica aparente ou densidade aparente úmida

2) Fase líquida representada pela água e seus solutos

3) Fase gasosa constituída do ar e vapor da água e ainda CO₂ e O₂. Em quantidades menores, NH₃ e N₂O.

4.2.2. Conceitos

A água meteórica em contato com o solo se enriquece de substâncias em solução provenientes de rochas e da lixiviação dos produtos da superfície do solo. É necessário, portanto, considerar o estado e a migração das substâncias solúveis para estudar a interação água/solo.

Existem dois (2) tipos de transferência:

1) Transferência sem interação com a matriz (LAFITTE, 1980).

a - Transferência por convecção, que é a velocidade intergranular (velocidade real) expressa com a equação do movimento dos solutos por convecção, supondo-se que o movimento é em regime transitório e que toda a água do meio poroso participa no escoamento, obtém-se a descarga da massa:

$$\frac{\delta(C.\theta)}{\delta t} = - \frac{\delta(q.\theta)}{\delta z}$$

onde: C = concentração

t = tempo que é igual a velocidade de transferência

q = vazão

b - Fenômeno de dispersão, dispersão cinética independente da concentração do soluto e também considerando que toda a água presente no meio poroso participe no escoamento do soluto, é:

$$\frac{\delta(C.\theta)}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta z} \left[\theta \cdot D_{ap} \cdot \frac{\delta C}{\delta z} \right] - \frac{\delta(C.q)}{\delta z}$$

termo termo
dispersivo convectivo

onde: D_{ap} = dispersão aparente

c - Difusão molecular segundo a 1ª Lei de Fick

$$J_z = - D_o \frac{\delta C}{\delta z}$$

onde: J_z = fluxo de massa em direção "z"

2) Interação entre o soluto e a matriz porosa (MOLINARI & ROCHON, 1976)

Consideram-se as seguintes possibilidades:

a - Soluto - matriz porosa

Os processos são:

. filtração, ligado ao diâmetro médio dos poros da matriz e ao raio hidratado dos íons em solução;

. adsorção física, sua intensidade depende da superfície específica;

. adsorção química, regida pela cinética de reação de adsorção e facilidade de desorção (ROCHON, 1978);

. isotermas de fixação: ROCHON (1978) achou que é difícil fazer distinção entre adsorção e troca de íons para estimar a retenção, então adotou o termo de Isoterma de fixação, que é a quantidade em equilíbrio por grama de C_s e depende da quantidade da substância em solução (C), da temperatura (T) e da natureza da substância fixada e do sólido, sendo expressa pela equação de Freundlich para concentrações fracas:

$$C_s = K \cdot C \cdot \frac{n}{\rho}$$

onde: C_s = quantidade em grama da substância fixada pelo substrato

K e n = parâmetros específicos de substâncias particulares

C = concentração em solução desta substância

ρ = massa da amostra úmida

. troca de íons;

. precipitação (coloidal).

b - Soluto - outro soluto

Os processos são:

. precipitação química ou solubilização ligada à solubilidade da substância na água (lei de ação de massas);

. óxido-redução.

c - Interação com a biomassa

A presença de matéria orgânica, dos sais e do ar favorece a proliferação de microorganismos (algas, bactérias, fungos, etc.) que terão participação nas reações.

4.2.3. Dissolução e ataque no solo

A dissolução começa desde a superfície, mas é mais importante na zona de infiltração.

O que caracteriza o solo é a presença da matéria orgânica na parte superior. A água tem um papel importante porque ela é o veículo das dissoluções por hidratação e hidrólise. No solo, precisa-se considerar um movimento descendente e ascendente. Movimento descendente durante o período da chuva e movimento ascendente durante o período da seca. Na parte superior do solo, a água pode evaporar e mais profundamente ela é absorvida pelas raízes. Portanto, predominância da direção de um movimento sobre o outro depende da estação e do clima. Em climas temperados, o movimento descendente predomina no inverno e o ascendente no verão. Em climas tropicais, com poucas chuvas, o movimento descendente é ocasional e o ascendente é a regra. Em regiões tropicais, com chuva o movimento descendente predomina sobre o ascendente. Em regiões equatoriais, o movimento descendente predomina sobre o ascendente. Quando o movimento ascendente predomina, as substâncias dissolvidas sobem e nesse caso há a possibilidade das precipitações no solo. Quando o movimento descendente predomina, ocorre a lixiviação dos terrenos. Esses são fatores que influem na formação dos solos de diferentes tipos e os fatores principais da zonalidade climática da composição química das águas.

1) *Matéria viva e morta no solo*

São as raízes dos vegetais, animais, organismos inferiores. Segundo GAROLA (1903; In: SCHOELLER, 1962) o peso de raízes é muito grande, por exemplo de raízes de trigo = 152,5 g/m².

Nematoda, miriápoda, insetos, vermes pesam num solo fertilizado 79 g/m², de onde 1.65 g/m² é de N e em solo não fertilizado 36,8 g/m², representando 1.0 g/m² de N (SCHOELLER, 1962).

Os organismos inferiores têm um papel importante no solo, não por seu peso mas pelas reações químicas que produzem. São mais abundantes, em 10 - 20 cm de profundidade do solo, as bactérias. A importância dos organismos no solo favorece a penetração do O₂, movimentando a terra, portanto a oxidação ou combustão e a penetração da água. São essencialmente produtores de CO₂ e destruidores da matéria orgânica.

A matéria morta no solo é uma parte importante da pedologia e da geoquímica dos solos. A matéria morta fornece o humus. Depende da quantidade da matéria viva no solo, cresce com a temperatura e com a quantidade de água disponível, portanto depende do clima.

2) Nitrogênio na zona não saturada

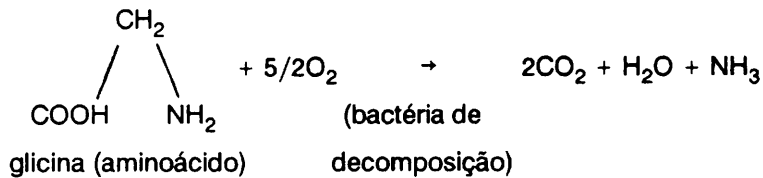
O nitrogênio no solo tem duas origens: proveniente do ar com ou sem chuva e da matéria orgânica viva ou morta.

O nitrogênio trazido pelo ar e a chuva tem uma concentração de 79 - 81% e no ar é 78,03%, sendo portanto quase igual. A chuva traz 0,1 - 0,2 até 4 mg/l e pode chegar até 28 mg/l de NH_3 , 0,03 - 12 mg/l de NO_3^- e $2,5 \cdot 10^{-4}$ mg/l de NO_2^- . O nitrogênio fixado na matéria orgânica viva passará para o húmus, que será a fonte de NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- e N_2 (SCHOELLER, 1962).

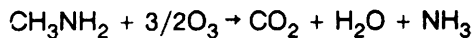
O NH_4^+ é muito fraco no solo e a chuva traz também pouco. Ao contrário, o solo fornece a NH_3 para o ar. A NH_3 no solo é produzida pelos microorganismos. Amonificação produz CO_2 também. A NH_3 rapidamente se oxida para o estado nitroso e nítrico, o que explica o teor baixo de NH_4^+ nas águas do solo. Também os colóides sorvem o NH_4^+ .

As reações do ciclo do nitrogênio são as seguintes:

a - Amonificação

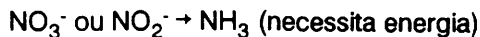


formado por bactéria de decomposição, libera energia, e



monometilamina

. Redução

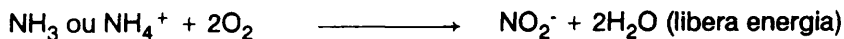


. Fixação



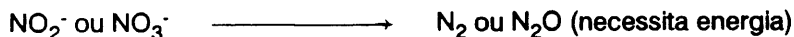
produzido por bactéria que fixa o nitrogênio, necessita energia.

b - Oxidação



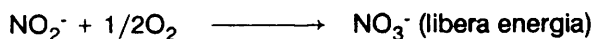
Nitrossomonas

c - Denitrificação



bactéria anaeróbia

d - Nitrificação



Nitrobacter

Na Figura 4.2 - Visualiza-se o ciclo de nitrogênio.

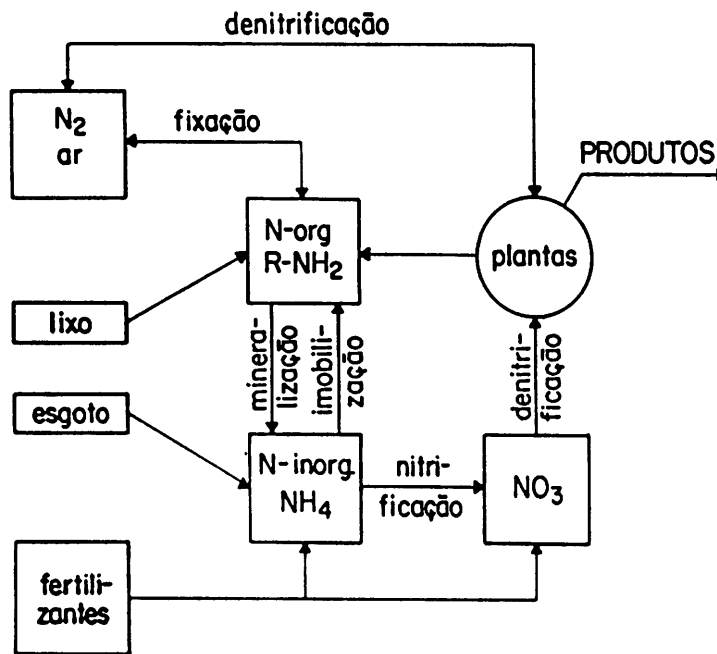


Figura 4.2 - Ciclo do nitrogênio.

A Figura 4.3 mostra as várias formas de N encontradas nas águas da zona não saturada no campus da Cidade Universitária de São Paulo (SZIKSZAY et al., 1990).

3) Ácidos orgânicos e CO₂

Os ácidos orgânicos são ácidos resultantes da decomposição da matéria orgânica pelas bactérias. Ex: ácidos butírico, fórmico, acético, propiônico, oxálico, fumárico, succínico, cítrico, tânico, láctico e valerianico. São instáveis, não persistem na água, mas ficam suficientemente no solo para atacar os carbonatos.

A origem principal do CO₂ no solo é a respiração dos vegetais (sistema radicular), amonificação, nitrificação, oxidação, etc.

Existe uma variação da produção de CO₂ com a cobertura vegetal, profundidade (máxima até 20 - 50 cm) e diminui a partir de 50 cm; latitude (função de clima, seco ou úmido com ou sem vegetação) e altitude (também clima), exemplo (SCHOELLER, 1962).

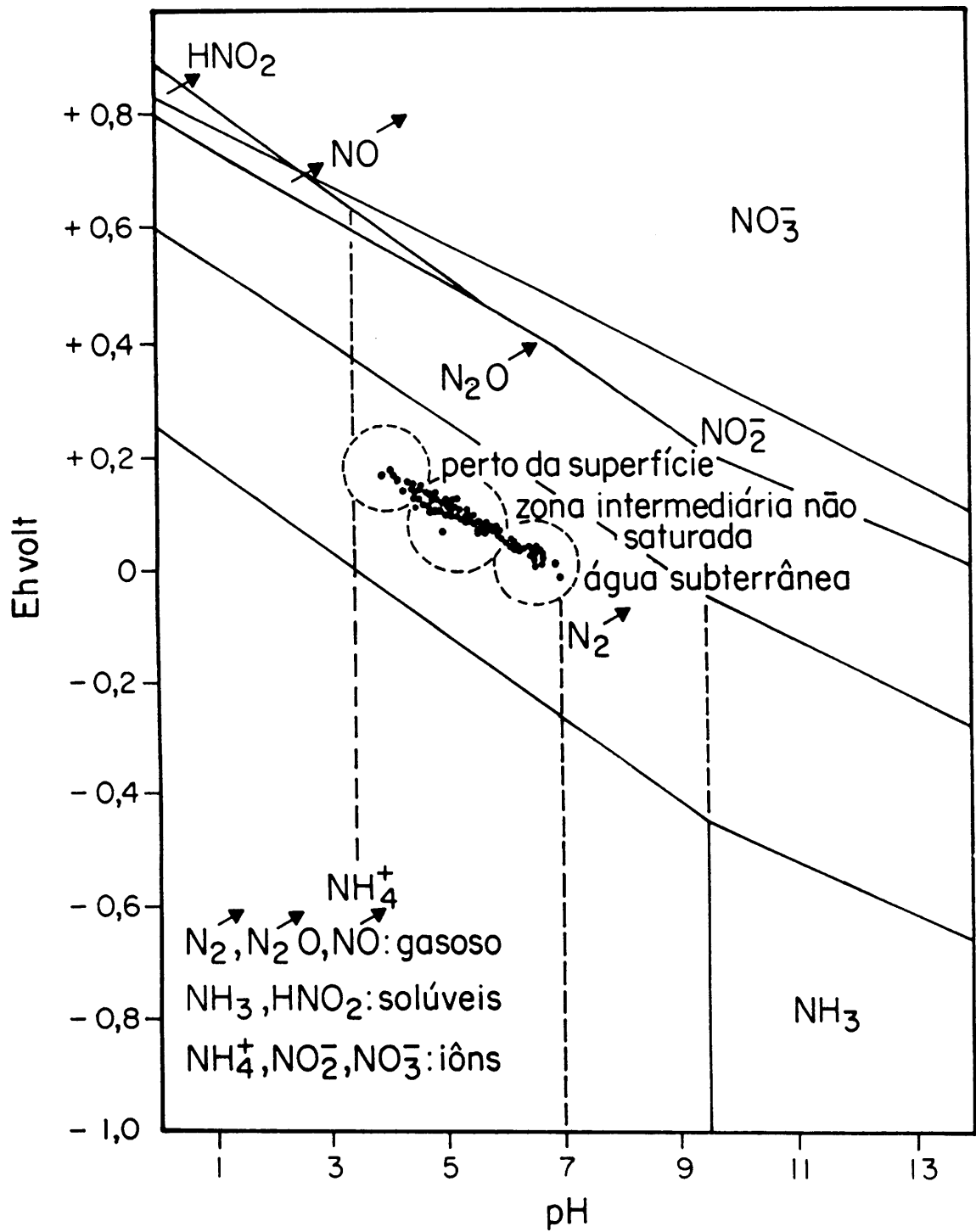


Figura 4.3 - Diagrama de Eh-pH para nitrogênio (SZIKSZAY et al., 1990).

Tabela 4.11 - Variação de teores de CO₂ no solo com a altitude (SCHOELLER, 1962).

Altitude em m	CO ₂ livre no solo (mg/l)
900 - 1000	24,3
1000 - 1500	17,5
1500 - 2000	14,8
2000 - 2500	8,3

4.2.4. Composição química da água do solo ou zona não saturada (SCHOELLER, 1962)

Análises mostram que a água do solo tem teor em CO₃²⁻ e CO₂ comparáveis aqueles da água subterrânea. As soluções geralmente são saturadas em CaCO₃. Os íons:

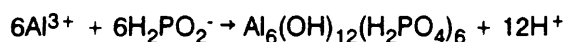
. NO₃⁻: são geralmente mais elevados que o CO₃²⁻ e provêm dos fenômenos de nitrificação;

. NO₂⁻: quase nula porque a oxidação do NO₂⁻ em NO₃⁻ é mais rápida, que NH₃ em NO₂⁻;

. NH₃: quantidades mínimas variando com a dinâmica da amonificação e nitrificação;

. PO₄³⁻: são de baixa concentração porque a solubilização dos fosfatos é difícil, e também porque as argilas do solo adsorvem.

Este fenômeno se processa da seguinte maneira de acordo com HSU & BATES (1964). Segundo estes autores, o fósforo é adsorvido pelo alumínio. As reações típicas que foram obtidas por estes autores em solos ácidos:



e



. Cl⁻ e SO₄²⁻: em quantidades bastante fracas, porque encontram-se em teores baixos nas rochas; o Cl⁻ é um pouco mais elevado que na água da chuva, salvo quando a evapotranspiração é forte;

. Ca²⁺: sempre em quantidades grandes e colocado em solução por inúmeros minerais cálcicos. Nos terrenos ácidos como arenitos, rochas cristalinas, os íons Ca²⁺ são pouco importantes, e neles os íons Na⁺ predominam;

. Mg^{2+} : idem Ca^{2+}

. Na^+ : mesmo que Ca^{2+} nos solos calcários e dolomíticos, nos terrenos silicosos é o contrário;

. K^+ : mesmo que Na^+ , fixado pelas argilas.

Exemplos de composição química da água do solo (Tabelas 4.12 e 4.13).

Tabela 4.12 - Composição química da água do solo. - mg/l

Local	pH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$		Al^{3+}	Fe^{2+}	SiO_2	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
Rothamsted Holanda (1)		69,6	3,1	1,4					5,7		29,6	66,4
Bari-Itália pluvial verm (1)		60,7	3,4	186	24				178		1762	
Versailles (1)		13,4	7,7	2,9							90,7	126
Humus- Inglaterra (2)	4,2 6,2	1,1 10	0,9 1,6	9,2 8,7	5,8 4,4				11,5 7,6	8,1	17,5 9,6	
Solo-xistos Midland-USA (3)	5,4	4,5	3,3	5,4	4,8	tr	tr	5,4				
Solo-granito Midland-USA (4)	8,4	5,8	15,0	4,9	0,9	0,1	0	23,0	0,8	8,0	11,6	
Basalto (5) Hawaii	5,1	0,9	1,9	6,3	0,6	0	0,18	1,2	9,1	6,0	4,0	

(1) SCHOELLER (1962), (2) GORHAM (1961), (3) BRICKER & GODFREY (1968), (4) WOLFF (1967, in: MATTHESS, 1982), (5) PATTERSON & ROBERTSON (1961, in: MATTHESS, 1982)

Tabela 4.13 - Variação da composição química da água na zona não saturada com a profundidade (SZIKSZAY et al., 1990).

Tabela 4.13 - Valores médios de análises químicas mensais (mg/l) (SZIKSZAY et al., 1990).
(outubro 1985 - janeiro 1987)

Profundidade	STD	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Fe _{tot}	Al ³⁺	Cl _{tot}	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺
0,5	164	6,95	8,35	9,94	4,06	15,25	24,94	33,97	22,25	0	0,0838	0,085	-	-	-	-	0,2
1,0	59	5,45	1,45	4,92	3,59	6,63	12,40	2,65	6,45	4,769	0,1032	-	-	-	-	-	-
1,5	55	9,56	3,14	1,66	1,80	-	4,40	0,5	2,0	0	-	-	-	-	-	-	-
2,0	96	6,86	5,32	8,02	5,77	35,41	4,27	16,92	13,11	0	-	-	-	-	-	-	-
2,5	92	6,76	7,23	7,70	6,26	29,10	4,72	2,45	10,44	0	0,0645	0	0	0,06	0,1	-	0,06
3,0	76,6	4,85	3,57	6,60	5,59	27,95	5,51	1,71	4,2	0	-	0	0	-	-	-	-
3,5	32,7	2,77	2,32	2,87	0,95	16,41	3,01	0,85	3,53	0,035	0,2044	0,0287	0	0,1325	0,1725	0,31	0,075
4,0	35,7	2,41	1,41	2,26	0,87	13,13	2,23	0,95	5,06	0,013	0,1247	0,037	0,008	0,12	0,108	0,26	0,0725
4,5	23,4	1,91	1,19	0,92	0,43	7,25	2,96	0,58	0,41	0,016	0,2158	0,02	0,008	0,1525	0,1906	0,3	0,1515
Fundo da escavação																	
5,5	24,5	1,72	1,45	0,62	0,74	8,29	2,41	0,71	1,23	0	0,193	0,025	0	-	-	-	0,1
6,0	21,4	1,82	1,92	0,33	0,49	7,62	1,61	0,92	2,02	0,006	0,1858	0,062	0	0,12	0,091	0,15	0,11
6,5	18,3	1,10	1,82	0,29	0,34	6,93	1,22	0,37	0,49	0,055	0,2002	0,0528	0,0245	0,146	0,174	0,15	0,06
7,0	20,9	1,55	1,94	0,40	0,35	6,27	1,48	1,35	1,23	0,118	0,1736	0,0645	0,0368	0,115	0,126	0,19	0,066
7,5	21,9	1,35	1,90	0,28	0,33	6,01	1,70	1,15	0,86	0,101	0,1718	0,0376	0,0754	0,291	0,282	0,28	0,135
8,0	30,4	1,36	2,12	0,29	0,33	4,98	2,06	0,83	0,47	0,043	0,1755	0,058	0,045	0,142	0,306	0,25	0,2775
8,5	26,2	1,49	2,12	0,38	0,36	6,03	1,96	0,58	2,03	0,035	0,2751	0,043	0,0456	0,167	0,161	0,175	0,2
9,0	21,6	1,32	1,93	0,40	0,27	5,42	1,67	1,47	1,35	0,032	0,2395	0,036	0,0362	0,205	0,187	0,195	0,25
9,5	31,4	2,44	2,81	0,73	0,52	7,15	2,55	3,05	1,56	0,027	0,0415	0,0415	0,0458	0,053	0,355	0,24	0,175
10,0	31,5	3,24	3,95	0,58	0,35	7,84	2,12	1,25	1,24	0,034	0,2236	0,0375	0,06	0,064	0,185	0,19	0,09
10,5	30,0	3,29	3,96	0,76	0,32	8,45	2,60	2,77	1,63	0,033	0,1641	0,1123	0,0363	0,052	0,1125	0,18	0,168
Água Subterrânea																	
PF	29,5	2,82	1,13	1,17	0,28	6,15	3,47	1,32	1,74	0,034	0,2637	0,259	1,868	0,15	0,096	-	0,3
P2	26,8	1,63	0,37	2,39	0,70	10,45	1,76	1,18	1,55	0,021	0,3522	0,944	0,7385	0,045	0,28	-	0,003
P1	147,6	4,05	1,74	17,47	3,97	114,82	5,54	2,3	1,33	0,081	1,2726	6,109	1,47	0,201	1,175	0,1	0,462
P	40,2	2,84	2,22	2,52	0,49	13,31	3,36	4,09	1,36	0,047	0,1049	0,045	0,043	0,1985	0,158	0,16	0,188

PF, P2, P1 - piezômetros; P - poço raso

Resumindo a composição química da água mais provável na zona não saturada:

Tabela 4.14 - Composição química (provável) da água na zona não saturada.

Compostos	Origens
- Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+	minerais
- Al^{3+} , SiO_2 , Fe^{2+} (pouco)	minerais
- SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-}	minerais - parcialmente
- SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+	água da chuva - parcialmente
- HCO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-	reações bioquímicas
Possíveis modificações	
- K^+ , PO_4^{3-}	- adsorvidos ou utilizados pelas plantas na parte superior da zona não saturada
- Al^{3+} , SiO_2 , Fe^{2+}	- retirados para a formação de novos minerais
- Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-}	- podem sofrer concentrações

4.2.5. Métodos e equipamentos para estudo da dinâmica e da composição química da água na zona não saturada

A tentativa de explicar a origem das fácies químicas observadas em diferentes níveis de água na zona não saturada ou solo, conduziu aos estudos visando conhecer melhor os mecanismos pelos quais a água adquire progressivamente sua composição química em condições naturais.

Os aparelhos utilizados para esses estudos são os seguintes:

1) *Tensiômetro*

Para o estudo da direção do movimento da água (infiltração e/ou evaporação), utilizam-se os tensiômetros. O princípio da medida tensiométrica é baseado no equilíbrio das pressões em uma cápsula porosa. A pressão da água no solo pode ser transmitida ao mercúrio (Hg) ou outro manômetro por intermédio da água contida no tubo de tensiômetro (SZIKSZAY et al., 1986). Nas Figuras 4.4 e 4.5 observam-se esquemas de tensiômetros.

Tem-se dois movimentos: ascendente - precipitação de sais no solo (evaporação); descendente - lixiviação do terreno (infiltração).

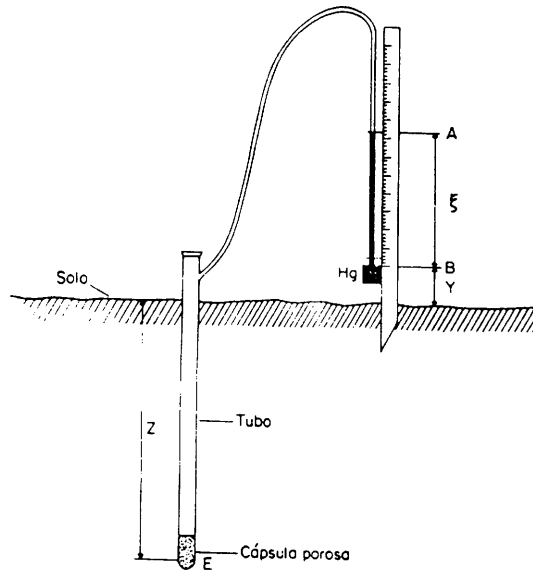


Figura 4.4 - Esquema de um sistema de medida (SZIKSZAY et al., 1986).

a - Conceitos

. Estado energético da água

A água na zona não saturada é caracterizada por seu estado energético. Os movimentos da água na zona não saturada sendo muito lentos, a energia cinética pode ser considerado como negligenciável. Assim, para representar a energia potencial que caracteriza o estado energético da água, referindo-se a uma certa cota da superfície do terreno, a equação é:

$$\phi = \frac{P}{\rho W} ; H = \frac{P}{\rho W g}$$

onde: ϕ = energia por unidade de massa ou potencial ou H que é a carga

Existe ainda potencial gravitacional, matricial (h) ou de pressão, osmótica e total. A expressão é a soma de todos esses potenciais.

$$\phi_{total} = H_g + H_p$$

onde: H_g = carga gravitacional

H_p = carga matricial

$$H = h - z = -\psi - z$$

onde: ψ = sucção

b - O movimento da água na zona não saturada (LALLEMAND-BARRES, 1970, 1972).

$$q = -K \frac{\delta H}{\delta z} \quad \text{na zona não saturada } H = -\psi - z$$

o importante é o teor da água (θ), então:

$$q = K(\theta) \left[\frac{\delta(-\psi(\theta)) - 1}{\delta z} \right] \quad \begin{array}{l} \text{equação} \\ \text{de Richards} \end{array}$$

A direção do fluxo é ligada à variação da carga hidráulica pela lei de Darcy que se escreve:

$$q = -K(\theta) \text{ grad } H$$

$$q = -K(\theta) \cdot \frac{dH}{dz}$$

onde: $-K(\theta)$ = condutividade hidráulica

$H = (h-z)$ = carga hidráulica

com a hipótese de que o escoamento ocorra em movimento vertical, isoterma e exista continuidade de pressão e fase gasosa, à pressão atmosférica. Na Figura 4.5, apresentam-se os diferentes perfis de potencial.

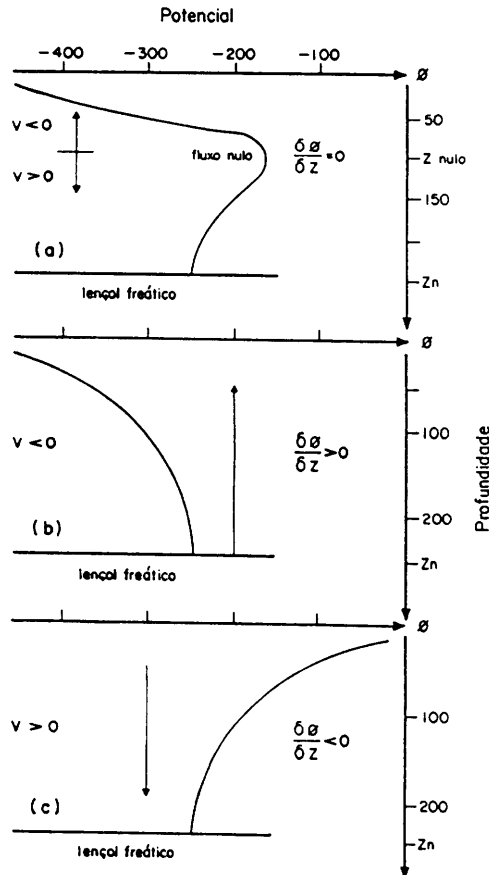


Figura 4.5 - Perfis de potencial (SZIKSZAY et al., 1987).

A soma de vários perfis pode ser apresentada tridimensionalmente, onde se observa a variação do potencial no espaço (profundidade) e no tempo (sazonal) (Fig. 4.6).

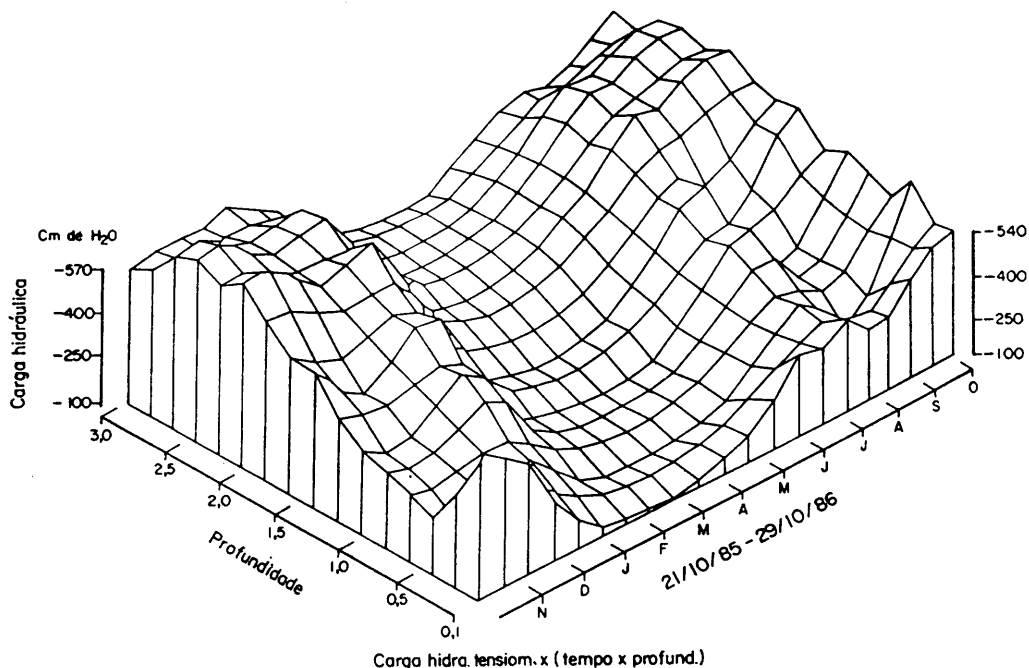


Figura 4.6 - Representação tridimensional de potenciais (SZIKSZAY et al., 1987).

c - Aplicação do estudo com tensiômetros

A aplicação destes resultados é utilizada em estudos de hidrogeologia para conhecer a época e a duração da recarga do aquífero; na agricultura, para saber a época da irrigação e a quantidade de água a ser aplicada (profundidade da linha de evaporação ou do fluxo nulo); na prevenção de poluição para não utilizar defensivos agrícolas na época de recarga do aquífero, mas na fase vegetativa das plantas.

2) Sonda de neutrons

A sonda de neutrons é utilizada para determinar a quantidade ou teor água (θ) no solo.

a - Descrição

O princípio do seu funcionamento é o seguinte: uma fonte (Americium-Berillium) emite neutrons rápidos no solo. Esses neutrons rápidos transformam-se em lentos pelo choque com

os átomos de hidrogênio. Esta diminuição de velocidade é proporcional aos teores de átomos de hidrogênio no solo (LALLEMAND-BARRES, 1973) (Fig. 4.7).

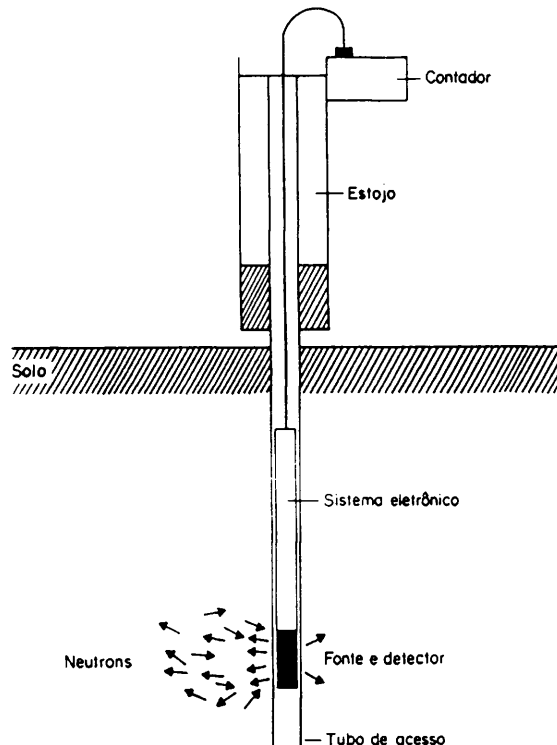


Figura 4.7 - Esquema de uma sonda de neutrons (LALLEMAND-BARRES, 1973).

Os resultados das medidas são comparados a um gráfico padrão e os valores estão em porcentagem.

b - Aplicação

Utiliza-se nos estudos hidrogeológicos; irrigação; estudo de poluição; de engenharia (para conhecer o conteúdo de água nos estudos de estabilidade de encostas).

3) ^3H - Tritium (artificial usado como traçador)

Este método é utilizado para determinar o tempo de trânsito da água infiltrada através da zona não saturada até o aquífero.

a - Aplicação

Utiliza-se na hidrogeologia, nos estudos de poluição para saber o tempo que a água infiltrada com os rejeitos lavados leva para atingir o aquífero.

4) Cápsulas porosas ou extratores de água

As cápsulas porosas são utilizadas para extrair água para análise química. A Figura 4.8 mostra o esquema de uma cápsula porosa.

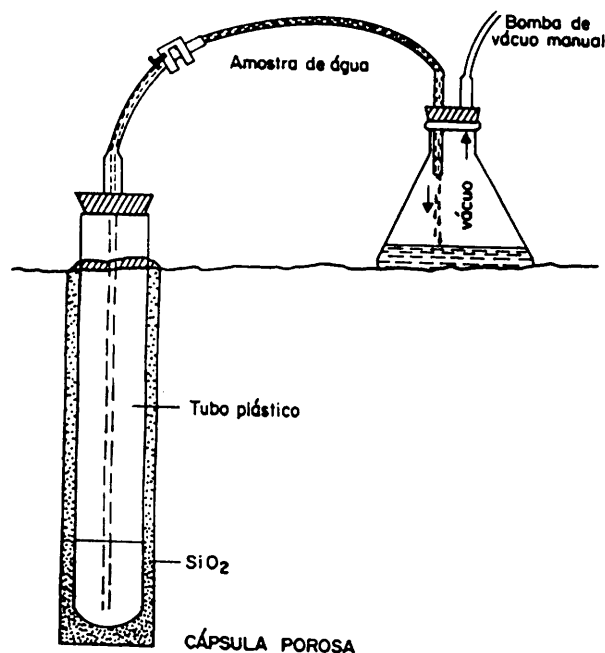


Figura 4.8 - Esquema de um sistema de cápsula porosa (SZIKSZAY et al., 1986).

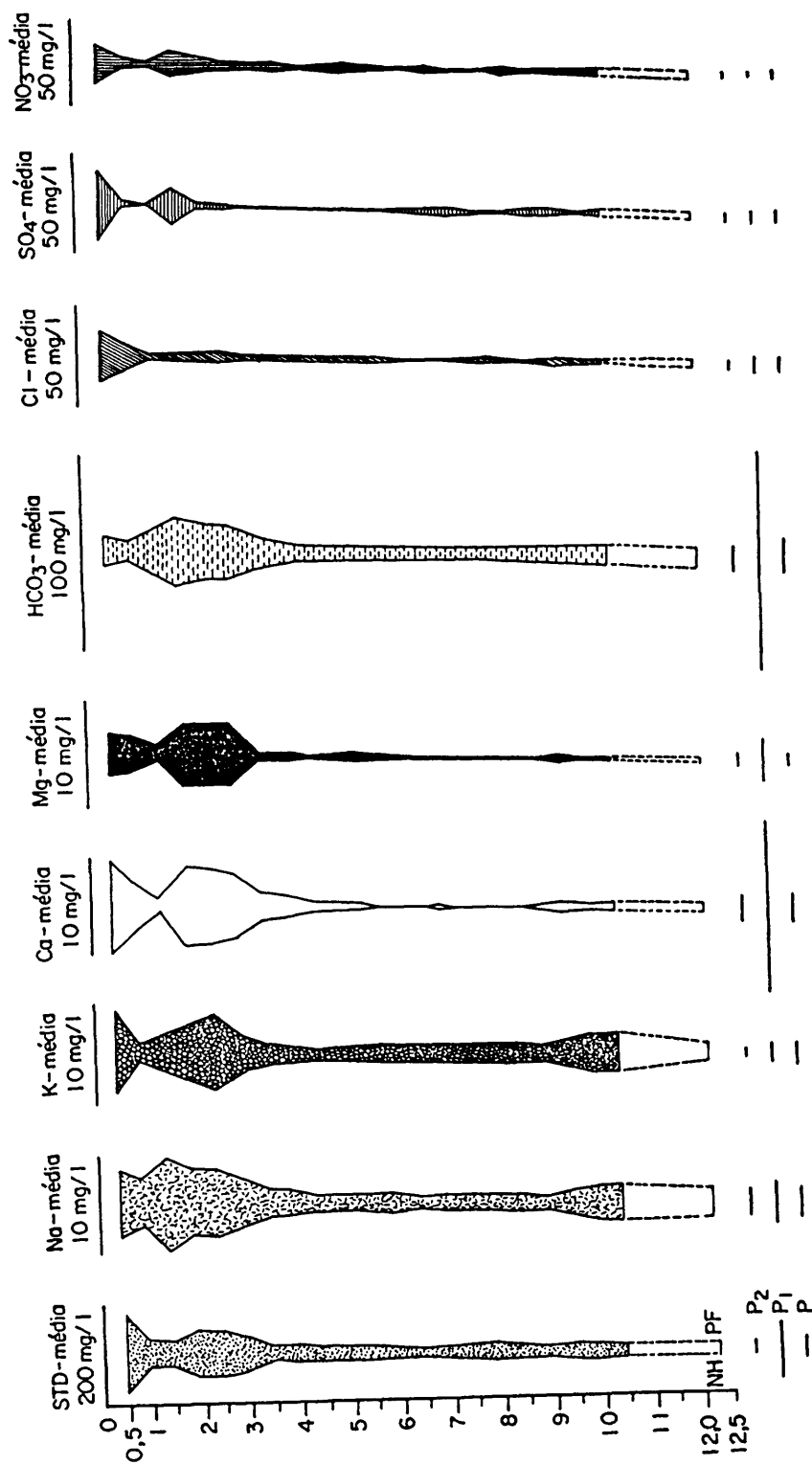
a - Resultados, exemplos e sua aplicação

As finalidades dos estudos são várias:

. Para verificar a variação da composição química da água na zona não saturada, sua caracterização e sua contribuição na composição química da água do aquífero. Os resultados de um estudo realizado no campus da Cidade Universitária, USP (SZIKSZAY et al., 1990) são apresentados na Figura 4.9.

Até entre 0,5 - 1,5 m (linha de evaporação), o clima e a vegetação governam as altas concentrações observadas causadas pelas fases sucessivas de evaporação/infiltração. Abaixo da linha de evaporação, a concentração é baixa devido ao terreno lixiviado.

Figura 4.9 - Concentração dos compostos da água na zona não saturada e saturada (SZIKSZAY et al., 1990).



. Correlacionamento da composição química da água na zona não saturada com a mineralogia.

Na Figura 4.10 está apresentada a correlação da água da zona não saturada com um perfil mineralógico, no campus da Cidade Universitária, USP (SZIKSZAY & TOLEDO-GROKE, 1989).

Os minerais identificados foram: caolinita, quartzo, esmectita e muscovita. Observa-se que as águas estão sempre no campo de estabilidade da caolinita, devido ao processo lento de caolinitização que libera K^+ dos minerais detríticos. No campo de estabilidade da caolinita, a parte onde os pontos estão situados mais perto do campo de minerais mais lixiviados (gibbsita) reflete a natureza lixiviada dos sedimentos da Bacia de São Paulo, juntamente com a precipitação elevada que mantém as soluções diluídas.

. Poluição e estocagem de resíduos radioativos.

Com o aparecimento do problema da poluição das águas subterrâneas, proveniente da estocagem de vários tipos de resíduos sobre a superfície e na zona não saturada, os estudos do comportamento geoquímico de compostos, ganharam importância. Estes estudos incluem tanto a monitoração da água na zona não saturada como do material sólido constituinte, assim como estudo dos processos geoquímicos.

4.2.6. Passagem das soluções do solo para a água subterrânea

As águas da chuva penetrando no solo diluem as soluções e se são suficientemente abundantes, deparam a capacidade de retenção do solo, havendo então a passagem da água do solo para o subsolo. Mas não existe somente diluição e sim também, modificações da composição química. Há uma diluição considerável nas concentrações de NO_3^- devido à absorção deste composto pela vegetação e diminuição da razão K/Na uma vez que o K^+ se fixa no solo.

A água do solo é diferente da água da chuva. Somente teores em Cl^- e Na^+ e, às vezes em SO_4^{2-} , podem aproximar aos da água da chuva. A água da chuva não traz CO_3^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e NO_3^- . É a alteração das rochas que os fornecerá. O CO_2 e NO_3^- vêm da água do solo.

Resumindo, nas águas dos solos os resultados do ataque das rochas ou minerais do solo se encontram na forma de cátions provenientes das rochas, como Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ e poucos ânions como: Cl^- , SO_4^{2-} , salvo CO_3^{2-} quando originário de calcários e dolomitos. Os ânions, especialmente o Cl^- , provêm da água da chuva, o HCO_3^- e CO_3^{2-} da atmosfera e do solo, e o NO_3^- é produzido pela nitrificação. O HCO_3^- e o NO_3^- predominam como ânions de origem biológica. As águas dos solos têm ainda SiO_2 proveniente dos minerais do solo.

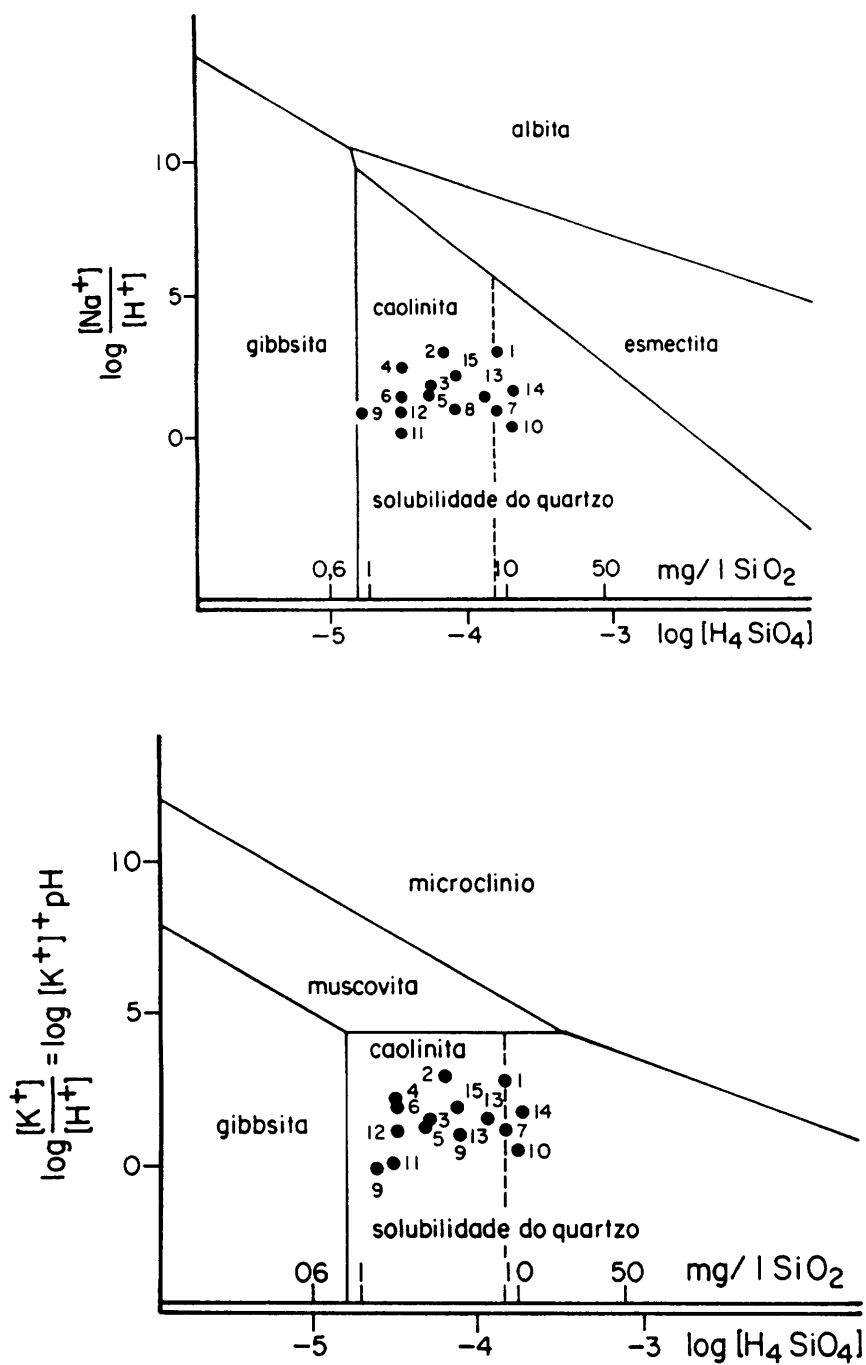


Figura 4.10 (a, b) - Diagramas de estabilidade do sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$), mostrando os pontos correspondentes aos valores médios das análises de água (SZIKSZAY & TOLEDO-GROKE, 1989).

4.3. A água nos aquíferos

Antes de começar o estudo da composição química das águas nos aquíferos, é necessário conhecer a solubilidade e a mobilidade dos elementos e compostos. O fator importante é a mobilidade geoquímica do elemento em um meio geoquímico dado. O fator solubilidade depende, entre outros, do seu potencial iônico, que é ($P = z/r$), da relação da carga iônica e raio iônico (Figura 4.11).

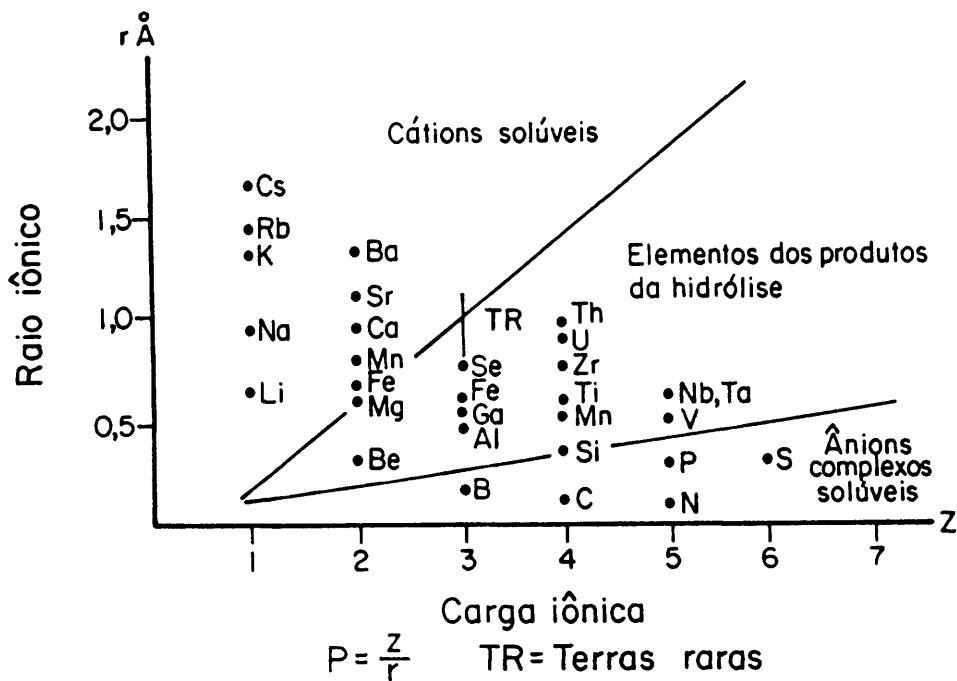


Figura 4.11 - Potencial iônico (MASON, 1962).

Isto é válido para águas puras sem agentes complexantes.

Ainda os potenciais iônicos podem ser classificados em três categorias segundo WICKMANN (1944) semelhante ao representado na Figura 4.11.

Como uma medida do elemento X em água, o coeficiente de mobilidade K_x , proposto por PEREL'MAN (1963) pode ser usado; K_x que é a relação entre a concentração do elemento X na água e a concentração na rocha através da qual a solução está fluindo. Se a

concentração do elemento (X) na água (M_x) é dada em g/l e o conteúdo (n_x) na rocha em porcentagem (%) em peso, então:

$$K_x = (M_x \cdot 100 / a \cdot n_x)$$

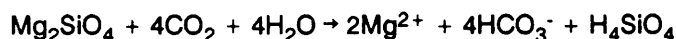
onde: "a" = a soma da substância mineral na água em grama

Tabela 4.15 - Mobilidade das substâncias (PEREL'MAN, 1963)

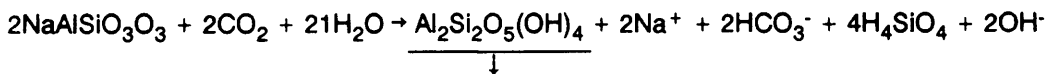
	Mobilidade	Valor de K_x	Exemplos
I.	Substâncias muito móveis	$n \times 10 - n \times 100$	Cl^- , SO_4^{2-}
II.	Substâncias moderadamente móveis	$n - n \times 10$ ($n < 2$)	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+
III.	Substâncias móveis	$0 n - n$ ($n < 5$)	Si, P, K^+
IV.	Substâncias pouco móveis e inertes	0.0 n e abaixo	Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+}

A composição química das águas depende primeiramente da natureza dos terrenos.

A solubilização das rochas cristalinas é pequena, bastante difícil, menor que das rochas sedimentares. As rochas cristalinas são constituídas de silicatos. Esses minerais são quartzo, olivina, piroxênio, anfibólio, feldspato, mica, etc. A solubilização dos silicatos se dá por hidrólise e a reação ocorre com CO_2 . Exemplo: olivina



O alumínio nos alumino-silicatos é quase imóvel nas águas naturais e cca 0,1 mg/l é encontrado dissolvido. Entre os produtos principais de alteração, o primeiro que se forma é a caolinita. Exemplo da alteração de um alumino-silicato (albita) para caolinita em solução:



4.3.1. A água das rochas magmáticas

1) A água dos granitos

Os minerais constituintes são quartzo, ortoclásio, plagioclásio, biotita e muscovita.

A decomposição destes minerais produz (SCHOELLER, 1962):

quartzo	SiO ₂ (traços)
ortoclásio	SiO ₂ + K ⁺
plagioclásio	SiO ₂ + Na ⁺ + Ca ²⁺
biotita	K ⁺ + Fe ²⁺
muscovita	K ⁺

O granito contém geralmente 0,3 - 0,6% de Cl⁻ em peso. O granito dará água contendo quantidade razoável de SiO₂, Ca²⁺ e HCO₃⁻ e as águas serão carregadas de metais alcalinos. Essas águas terão poucos sais dissolvidos e na origem terão excesso de CO₂ porque este último não será contrabalançado pelas bases. As águas são ácidas, com resíduo seco (RS) fraco, sólidos totais dissolvidos (STD) menores que 300 mg/l (MATTHESS, 1982). Sódio predomina sobre potássio.

Os feldspatos alcalinos fornecem SiO₂, Na⁺ e K⁺ e os cálcicos Ca²⁺ e HCO₃⁻. O silício dos silicatos combina com o alumínio para formar as argilas. Somente o excedente passa para as águas subterrâneas. Os metais alcalino-terrosos são mais dificilmente eliminados das rochas graníticas (salvo o granito) e a relação nas águas circulando no granito é mais ou menos igual ao no granito. A relação rNa/rK é maior nas águas que nos granitos por causa de retenções do K⁺ no solo. O Cl⁻ e o SO₄²⁻ encontram-se em pequenas concentrações, menos que 2meq/l (MATTHESS, 1982). As águas, em geral, são agressivas. Exemplo de composição química de águas dos granitos (Tabela 4.16).

Tabela 4.16 - Composição química de águas de granitos do Hemisfério Norte (França - SCHOELLER, 1962; USA - WHITE et al., 1963) e Hemisfério Sul - (Brasil - BARBOSA & MELLO, 1968). mg/l

Local	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SiO ₂	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Fe ²⁺
França		7	2	18		13	17	4	12		1,1	
França		1,4	tr	17	1,2	15	22	11				
França		1,1		1			18,9	2				
Rh. Island - USA	7,6	6,5	2,6	5,9	0,8	20	5	0,9		38	1,5	0,19
Região Fortaleza - Brasil	7,1	40	73,4	189	25,1		176,0	200			0,8	

No exemplo do Brasil, o clima e a situação geográfica têm maior importância sobre a água que a litologia.

2) A água dos dioritos

Essas águas são diferentes das do granito. A decomposição dos minerais trará (SCHOELLER, 1962):

quartzo	SiO ₂ (traços)
plagioclásio	SiO ₂ + Na ⁺ + Ca ²⁺
anfíbólio	SiO ₂ + Ca ²⁺ + Fe ²⁺

As águas serão carregadas em SiO₂ coloidal e provavelmente H₄SiO₄ solúvel, com grande quantidade de metais alcalinos, especialmente Na⁺ e terão bastante ferro.

3) A água dos basaltos

A quantidade de SiO₂ nessas águas é maior que nas de granito. Depois do ferro, os metais alcalino-terrosos são eliminados em maiores quantidades. O Ca²⁺ portanto é predominante, Na⁺ é fraco, SO₄²⁻ e Cl⁻ sempre fracos, CO₃²⁻ fraco, RS não depassa 400 mg/l, rFe/rCa é mais fraca nas águas que nos basaltos, rMg/rCa mais ou menos igual na água e nos basaltos, não há muito SiO₂ mas mais que nas águas dos granitos, 20 - 40 mg/l (MATTHESS, 1982).

Tabela 4.17 - Composição química das águas dos basaltos - Hemisfério Norte (USA - SCHOELLER, 1962; Hawaii - WHITE et al., 1963; Alemanha - MATTHESS & THEWS, 1963) e Hemisfério Sul (Brasil - DAEE, 1974) mg/l.

Local	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻
Idaho USA		36	12	16		0,09	33	2,2	12		75	3,2
Oregon USA		20	8,3	4,5	22	0,04	51	4,0	18		67	
Oahu Hawaii		0,9	1,0	38	3,1	0,08		63	15	84		0,4
Hesse Alem.			30,7	7,8	0,7		18,3	9,2	29,2	54,5		
Ribeirão Preto Br.	7,3	14	3	5,3	2,2	0,05	34,8	0,5	1	56		0,11

4.3.2. A água das rochas metamórficas

1) A água dos gnaisses

Tendo a composição mineralógica mais ou menos semelhante a dos granitos, as águas de gnaisses também terão composição química parecida.

Tabela 4.18 - Composição química de água de gnaisses - Hemisfério Norte (Alemanha - DIEDRICH & MATTHESS, 1972) e Hemisfério Sul (Brasil - BARBOSA & MELLO, 1968) - mg/l.

Local	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	Prof. m
Hesse Alem.	6,7	23,2	5,4	9,8	1,3	8,7	12	71,3		
Piauí Br.	6,5	94,4	52	80	16,2	453,84	177,5	28,83	3,2	10
Piauí Br.	6,7	136	82,6	114	24	414,8	420	59,58	2,0	29

Obs.: O exemplo brasileiro mostra a variação com a profundidade.

2) A água dos micaxistos e rochas xistosas

Por causa da abundância das micas, as águas são carregadas de metais alcalinos e ferro. A circulação da água é mais lenta e a superfície de contato água/rocha é maior. Em conseqüência, o RS é maior havendo um teor elevado de sais de todos os elementos e bastante SiO₂.

Tabela 4.19 - Composição química de águas de rochas xistosas - Hemisfério Norte (França - SCHOELLER, 1962), Hemisfério Sul (Brasil - BARBOSA & MELLO, 1968) - mg/l.

Local	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
França		221	22	7,4		4,0	tr	23	42	934	
França		256	145	46		5,0	18		49	1294	
Petrolina Brasil	8,3	74	121	555	25,6				1030	73	297,6

As características gerais de águas de rochas cristalinas, segundo SCHOELLER (1962), estão apresentadas na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 - Características gerais de águas de rochas cristalinas (SCHOELLER, 1962).

Resíduo Seco (RS)	- fraco, dada a dissolução difícil dos elementos; mais elevado nas rochas xistosas alteradas
Cátions	- predominância dos alcalinos, em geral, ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$); Ca^{2+} muito fraco, salvo nos dioritos e anfibolitos; Mg^{2+} sempre mais ou menos fraco; Fe^{2+} nos anfibolitos, dependendo da acidez da água
Ânions	- HCO_3^- fraco mas predomina sobre Cl^- e SO_4^{2-} que são raros; Cl^- fraco; SO_4^{2-} pode ser trazido pela pirita, mas sempre fraco
pH	- baixo
SiO_2	- abundante

Obs.: Estas características certamente referem-se às características principais, sem tomar em consideração os fatores climáticos.

4.3.3. A água das rochas sedimentares

Os minerais constituintes das rochas sedimentares são: quartzo (SiO_2), opala e suas variedades ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anidrita (CaSO_4), caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), halloysita, illitas, esmectitas, etc. Ainda como acessórios podem ser encontrados NaCl , Na_2SO_4 e MgSO_4 .

1) A água dos calcários

De um modo geral, a dissolução de CaCO_3 é limitada até mais ou menos 150 - 300 mg/l de calcário. Isto se realiza predominantemente através de fissuras. São os calcários compactos (cristalinos, sacaroidais), calcários de granulação fina (pequena porosidade) e de fissuras. No calcário poroso, pode haver dois tipos de circulação: pelos poros e pelas fissuras. Como a dissolução dos carbonatos é mais difícil que a dos sulfatos e cloretos, e como a superfície de ataque é reduzida, resulta que o RS é fraco, de onde a maior parte é atribuída ao HCO_3^- e Ca^{2+} . Os calcários porosos apresentam RS mais elevado devido à maior quantidade de HCO_3^- e Ca^{2+} . Os teores de SiO_2 geralmente são baixos.

Tabela 4.21 - Composição química das águas de calcários - Hemisfério Norte (França - SCHOELLER, 1962; Alemanha - GERB, 1953; USA - WHITE et al., 1963) - Hemisfério Sul (BARBOSA & MELLO, 1968; NEGRÃO, 1987) - mg/l.

Local	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻
França (poros)		46	23	33			63	29		136	
Murrau-Bavária Alemanha		67	19,6	tr	tr	0,2	tr	48	238		
Gainville Flo USA	7,0	15	6,7	3,2	0,6	0,01	3,4	2,6	74		1,8
calc. Bambuí fendas - Aracaju	6,5	524	138,5	232,9			1275	274	363		
idem	7,0	112	21,8	25,6			53	50,2	363,5		
idem	7,0	80	44,2	54,2			56	19,3	448		
Irecê-BA	7,3	127	26	35	5,6	0,2	115	40	336		2,0

2) A água dos dolomitos

O que diz respeito aos calcários é válido para os dolomitos, somente a relação rMg/rCa é diferente.

3) A água de gipso e de terrenos salíferos

As águas são rapidamente carregadas em sais, não pela existência de uma grande superfície de contato, mas pelo fato destes terrenos possuírem um teor elevado em sais solúveis que são rapidamente dissolvidos. As águas que atravessam terrenos com CaSO₄ terão teores elevados em Ca²⁺ e SO₄²⁻ e também Cl⁻. O aumento do SO₄²⁻ cria um aumento de Ca²⁺ e Mg²⁺. Estas águas apresentam teores extremamente elevados em SO₄²⁻, Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ e Na⁺ e o RS ultrapassa 200 mg/l. Como a solubilidade de CaSO₄ aumenta com os teores de Cl⁻, as águas cloretadas sódicas podem conter um teor elevado em íons SO₄²⁻ e Ca²⁺ e assim a razão rMg/rCa tem a tendência a aumentar.

Tabela 4.22 - Composição química de águas de terrenos com gipso - Hemisfério Norte (França - SCHOELLER, 1962; USA - HENDRICKSON & JONES, 1952) - mg/l.

Local	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	SiO ₂	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻
França	774	146	4661		7025	2035		508	
New Mexico USA	636	43	17	29	24	1570	143		18

4) A água de margas e argilas

Estas rochas apresentam uma grande porosidade superando com frequência 50%. Seus poros são muito unidos, de modo que a superfície de contato água/rocha é extremamente grande. A velocidade de circulação é muito fraca no interior destas rochas, consideradas como impermeáveis. Além disso, as margas e argilas retêm por adsorção uma quantidade notável de sais como cloretos e sulfatos. O RS é de várias gramas por litro, os teores de bases são frequentes em contato com as rochas argilosas; as argilas sódicas trocando íons de Na⁺ por íons de Ca²⁺ e Mg²⁺ da água e as argilas cálcicas trocando íons de Ca²⁺ por íons de Na⁺ e Mg²⁺. O teor em SiO₂ é maior que nas outras águas. Folhelhos contêm muito Na⁺.

Na Tabela 4.23 estão apresentados exemplos de composições de águas do Hemisfério Norte, porém provenientes de dois tipos de climas e do Hemisfério Sul, Brasil.

Tabela 4.23 - Composição química de águas de margas e argilas - Hemisfério Norte (França e Tunísia, SCHOELLER, 1962), Hemisfério Sul (Brasil - BARBOSA & MELLO, 1968) - mg/l.

Local	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
Tunísia	7,8	1056	953	2712			6161	3561		93
França		453	40	102		4,6	158	1335		80
Nordeste Br marga	6,5	91	60				420	70	344	
Jaguaribe Br folhelho	7,3	14	14	21	4,5		8,9	4,3	150	

5) A água de areias e arenitos

As areias e arenitos sendo permeáveis, a superfície de ataque do terreno aquífero é grandemente aumentada. Além disso, a velocidade de circulação da água é muito menor que nos calcários. Os teores em SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺ e o RS são superiores aos das águas de calcários.

Tabela 4.24 - Composição química de água de areias e de arenitos - Hemisfério Norte (2 tipos de climas: Tunísia e França - SCHOELLER, 1962; Alemanha e USA - MATTHESS & THEWS, 1963), Hemisfério Sul (Brasil - DAEE, 1974) - mg/l.

Local	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Fe ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻
Tunísia	7,4	96	52	238			320	158		204	
França	7,3	69	27	69	0,4	15	77	162		99	
Alemanha		22		28	6,8		11	120	0,5		
Wisconsin USA		60	31	18	4	0,37	8,7	12	111	285	0,8
F.Bauru Brasil	8,0	42	9	7,9	4,3	38	3		142		4,08

As águas das areias e arenitos muito puros se comportam de modo diferente daquelas dos arenitos comuns, sobretudo nas áreas de pluviometria elevada onde os terrenos são muito lixiviados. A ausência dos carbonatos condiciona pouco RS. O CO₂ dissolvido produz um certo número de radicais HCO₃⁻ e CO₃²⁻ por dissolução. Os íons Ca²⁺ encontram-se em pequenas quantidades, portanto existe mais CO₂ agressivo e as águas podem ter pH muito baixo (5 - 6).

Tabela 4.25 - Composição química de águas de areias e arenitos silicosos - Hemisfério Norte (2 tipos de climas: Tunísia e França, SCHOELLER, 1962), Hemisfério Sul (Brasil - DAEE, 1974) - mg/l.

Local	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Fe ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻
Tunísia	5,0	10	7	12			40	16		6	
Sahara	7,8	56	14,7	46,6			56	90		78	
França	6,2	6,1	0,7		0,05		1,8	2,3			
Ribeirão Preto Brasil	6,3	3	1	0,5	2,5	0,01	22	0,2	1	15	0,02

6) As águas dos aluviões

Os aluviões são rochas porosas de natureza complexa. São formados de materiais grossos (seixos) que têm grande permeabilidade e de materiais finos mais ou menos argilosos. A composição química é muito variável porque às vezes são atravessadas por águas superficiais de rios, ou porque as águas de terrenos mais antigos se misturam. Nas regiões de fraca pluviosidade e forte evaporação, o teor de SO₄²⁻, Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ e Na⁺ é grande.

7) *As águas dos linhitos e carvões*

Águas em contato com materiais redutores são geralmente privadas de O₂ e ricas em H₂S por redução dos sulfatos. A oxidação da matéria orgânica produz um teor acima do normal de CO₂ livre, portanto pode existir CO₂ agressivo. As águas são ácidas e são capazes de conter em solução quantidades notáveis de ferro e manganês.

Tabela 4.26 - Composição química de águas de linhitos e carvões (SCHOELLER, 1962) - mg/l.

Local	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻
Linhito Dakota-USA	7,6	4,3	430	0,8		12	6	400	319	2,0
Carvão-França	30	11		0,008	0,32	32	10,3	28		4,4

8) *As águas das jazidas de petróleo*

Os hidrocarbonetos provocam a redução dos sulfatos. A consequência pode ser o abaixamento em teores de SO₄²⁻, produção de H₂S e elevação de teor em CO₃²⁻ combinado dependendo do Ca²⁺ presente.

Tabela 4.27 - Composição química de águas de jazidas de petróleo (SCHOELLER, 1962) - mg/l.

Local	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	I ⁻
Rumânia		1192	836	47163	169	24	78804	24	43	23	11
Wyoming-USA				2537			771	-	4720		
Texas-USA	6,2	7390	340	30500	1400		64400		370		

Essas águas podem conter também quantidades mais ou menos apreciáveis de NH₃. As águas têm um teor de RS muito elevado.

Para distinguir águas de RS elevado provenientes de depósitos salinos daquelas de jazidas de petróleo, JOHNSON (1981) estudou uma bacia sedimentar do Permiano na parte sudoeste dos Estados Unidos da América do Norte e fez as observações que se encontram na Tabela 4.28.

Tabela 4.28 - Comparação entre águas provenientes de depósitos salinos e de jazidas de petróleo (JOHNSON, 1981).

Constituintes	Águas de depósitos salinos mg/l		Águas de jazidas de petróleo - mg/l	
	300	-	3.000	5.000
Ca ²⁺	300	-	3.000	5.000
Mg ²⁺	300	-	500	1.000
SO ₄ ²⁻	500	-	6.000	100
Ca/SO ₄	0,20	-	0,70	10
Mg/SO ₄	0,10	-	0,70	2
Ca + Mg/SO ₄	0,4	-	1,4	10

Na Tabela 4.29, apresentam-se as características gerais das águas das rochas sedimentares (SCHOELLER, 1962).

Tabela 4.29 - Características gerais das águas das rochas sedimentares (SCHOELLER, 1962).

RS (Resíduo Seco)	- Muito mais elevado que nas rochas cristalinas por causa da solubilização destas rochas ser mais fácil
Cátions	- alcalinos variáveis, fracos nos calcários, elevados nas argilas, margas, gipso; Ca ²⁺ muito mais elevado que nas rochas cristalinas, salvo nos arenitos silicosos; Mg ²⁺ idem; Fe ²⁺ nas águas ácidas.
Ânions	- CO ₃ ²⁻ muito mais elevado que nas rochas cristalinas; Cl ⁻ fraco nos calcários, mais elevado nas argilas, margas, gipso, SO ₄ ²⁻ idem
pH	- sempre mais elevado que nas rochas cristalinas, exceção das águas das areias e arenitos silicosos
SiO ₂	- mais fraco que nas rochas cristalinas

4.3.4. Os processos químicos que ocorrem nas águas nos aquíferos

1) *Condições físicas e geológicas da solubilização dos ataques químicos e das reações*

a - Temperatura - Uma redução de temperatura diminuirá a solubilidade de CaSO_4 e aumentará a do CaCO_3 .

b - Misturas - As misturas de diferentes aquíferos podem levar à precipitações. Uma água com teor elevado de Ca^{2+} pode precipitar o CaCO_3 ou CaSO_4 de uma outra água. Um teor elevado de SO_4^{2-} , por mistura, pode precipitar CaSO_4 .

c - Troca de bases - Quando a água troca Ca^{2+} por Na^+ , observa-se uma diminuição de HCO_3^- e as vezes de SO_4^{2-} .

d - Profundidade - Com a profundidade aumenta a pressão e a tensão de CO_2 permitindo um ataque mais intenso dos carbonatos e mesmo dos silicatos.

e - Extensão de superfície de contato entre água/rocha. - Este processo aumenta a dissolução, e as águas das argilas terão alto teor de sais; águas de rochas fissuradas terão baixo teor de sais, dependendo do tempo de contato; aumento de concentração a montante em relação à de jusante. Estas considerações anteriores deixam compreender melhor as possíveis variações que podem ocorrer no mesmo aquífero.

2) Evolução da composição química dentro do mesmo aquífero

No mesmo aquífero, a água pode sofrer mudança na sua composição química. Por exemplo: concentração, troca de bases, redução de sulfatos, etc., como já visto anteriormente.

a - Concentração - A concentração ocorre por evaporação e por dissolução. Em concentração por evaporação, a influência é do clima. Em aquíferos profundos, a evaporação ocorre por gases que escapam levando consigo vapor da água.

b - Aumento por novas dissoluções - Quanto mais lenta a circulação, trajeto longo, tempo de contato grande, contato água/rocha grande, maior será a possibilidade de dissolução. Geralmente, a razão $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ diminui de montante a jusante, e a velocidade de dissolução é maior para Cl^- que para SO_4^{2-} , porém, no terreno rico em SO_4^{2-} , a razão aumentará; $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ aumenta de montante para jusante. Solubilização de MgSO_4 , MgCl_2 é mais rápida que de CaSO_4 e de CaCO_3 , cessando no momento em que a água se torna saturada desses sais.

c - Troca de bases - O índice de troca de bases (i.t.b.) é positivo na zona de alimentação, diminui progressivamente, pode ficar negativo a jusante. Nos aquíferos freáticos a concentração se dá por evaporação.

d - Resíduo Seco (RS) - Aumenta de montante a jusante. A circulação pode ocorrer em zonas privilegiadas. Nos aquíferos freáticos, a concentração se dá por evaporação.

3) *Variação da composição química em aquíferos diferentes*

Neste caso, pode-se estabelecer algumas regras de acordo com SCHOELLER (1962):

(1) Águas de aquíferos de mesma litologia, qualquer que seja sua idade, podem ter características comuns. Assim, águas de calcários, geralmente terão:

$$rCO_3 > rSO_4 \text{ ou } rCl$$

$$rCa > rMg \text{ ou } rNa$$

e águas das argilas ou margas com RS elevado, terão teor grande em Na^+ e Cl^- , assim:

$$rCl \text{ ou } rSO_4 > rCO_3$$

$$rNa \text{ ou } rMg > rCa$$

(2) Mas todas as águas de mesma litologia não terão obrigatoriamente a mesma composição química porque pode influir a zona de alimentação diferente, comprimento do trajeto, clima, etc.

(3) Águas de terrenos de mesma litologia, mesma idade, de mesma região, geralmente têm características comuns.

(4) Mas, águas de dois aquíferos diferentes, situados na mesma região, mesmo estando lado a lado, podem ter composição química diferente (ex: aquífero Bauru, Basalto).

4) *Estudo de mapas*

a - Para distinguir os aquíferos uns dos outros pelas características químicas, são necessárias análises de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-/CO_3^{2-} , NO_3^- , SiO_2 , STD, etc. Comparam-se as relações características rSO_4/rCl , rMg/rCa , etc.

b - Para seguir o comportamento químico dentro do mesmo aquífero, traçam-se curvas de valores iguais de certos elementos (isotoes).

4.3.5. Zonalidade de composição química

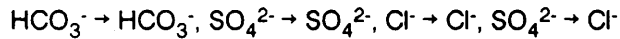
1) *Zonalidade geológica*

A composição química da água primeiramente depende da litologia que é fator essencialmente geológico. Ela depende das substâncias solúveis das rochas, das reações secundárias (p.ex.: troca de bases, redução dos sulfatos, concentrações) que são causas geológicas.

Existem zonas muito sulfatadas, cloretadas, correspondentes a certas formações (Aquíferos Botucatu, Bauru) que é zonalidade geológica.

2) Zonalidade vertical

As águas subterrâneas circulam mais lentamente quanto mais profundas são. Quanto mais profundos são os terrenos menos são lixiviados. A concentração em sais aumenta com a profundidade. Portanto, existe uma zonalidade vertical. Assim, as águas bicarbonatadas na superfície, transformam-se em cloretadas em profundidade, segundo esquema de IGNATOVICH & SOULINE (1951, In: SCHOELLER, 1962):



Zona superior da circulação das
águas subterrâneas

Um exemplo estudado por WALLICK (1981), no Canadá, mostrou que águas pouco profundas de aquíferos eram do tipo Ca-Mg-HCO₃, enquanto, em aquíferos mais profundos, as águas são geralmente do tipo Na-HCO₃-SO₄ e, em aquíferos muito profundos, as águas são do tipo Na-HCO₃ ou Na-HCO₃-Cl (Fig. 4.12)

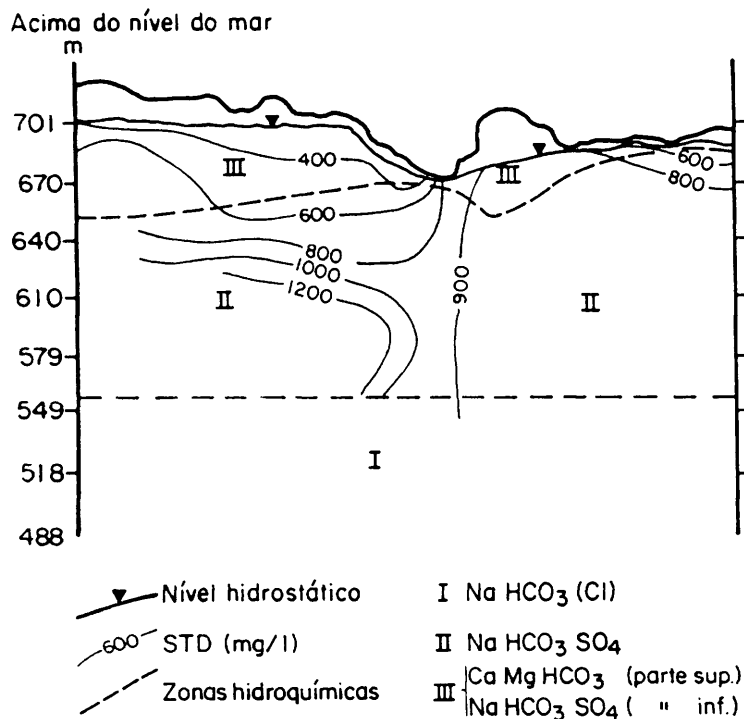
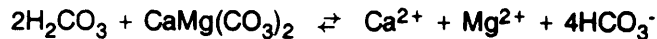
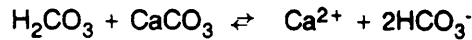


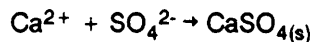
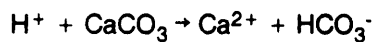
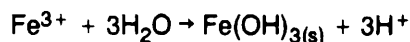
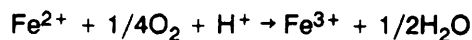
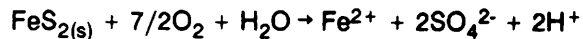
Figura 4.12 - Zonalidade da composição química em aquíferos (WALLICK, 1981).

Os processos que tentam explicar essa mudança de composição química com a profundidade, são os seguintes:

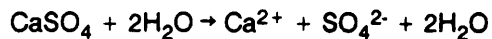
a - reação do H_2CO_3 com o calcário e/ou com dolomito, deixando Ca^{2+} , Mg^{2+} e HCO_3^- em solução:



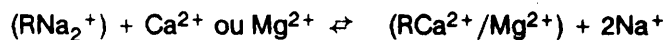
b - oxidação da pirita na presença de calcita sob condições alternadas seco-úmidas:



c - dissolução do gipso para produzir Ca^{2+} e SO_4^{2-}



d - perda de Ca^{2+} e Mg^{2+} e ganho de Na^+ por troca iônica com argilas esmectíticas ricas em Na^+ .



e - quando a pressão parcial de O_2 diminui para um nível suficientemente baixo, permitindo a redução do SO_4^{2-} , então a perda de SO_4^{2-} e a liberação de CO_2 ocorrem na presença da bactéria *Sulfovibrio desulfuricans*.



|
removido para formar FeS e FeS_2

f - adição de Cl^- através de difusão iônica a partir de águas de formações salinas mais profundas ou através de dissolução da halita.

3) Zonalidade climática

Verificou-se que existe uma concentração por evaporação. Os fatores climáticos que regem a composição química da água são:

a - Pluviometria - as chuvas provocam lixiviação dos terrenos levando os sais para mais baixo para os aquíferos, especialmente o NaCl e CaSO_4 das águas. O CaCO_3 tem outro regime porque é muito pouco solúvel, precisa outro fator que é o CO_2 livre da água. Nas regiões com muita chuva, ocorre diminuição de Cl^- , sem chuva há aumento de Cl^- , SO_4^{2-} e RS^- .

b - Evaporação - por evaporação a concentração de Cl^- , SO_4^{2-} e RS das camadas superficiais aumenta. A capilaridade leva para cima sais como constatado em regiões semi-áridas e áridas. Por supersaturação, vem a precipitação de crostas de calcita e gipso. Assim, nas regiões áridas tem-se água salgada e RS elevado e em regiões temperadas as águas são menos concentradas e, nas regiões tropicais, ainda menos.

c - Elevação de temperatura - Fator primordial da evaporação. Favorece o ataque dos silicatos. Com a humidade, a atividade dos microorganismos aumenta e portanto, a produção de CO_2 que, por sua vez, é o fator essencial no ataque dos minerais das rochas silicatadas e carbonatadas.

SCHOELLER (1941) estudou a evolução das características químicas das águas relacionadas com o clima. Os resultados foram os seguintes:

. RS (Resíduo Seco) - aumenta dos climas temperados até regiões áridas, diminuindo depois nas regiões tropicais;

. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- - a concentração destes íons varia em função do clima; a do HCO_3^- fica mais ou menos estável com pouco aumento das regiões temperadas até regiões áridas, diminuindo até as regiões equatoriais;

. SO_4^{2-} , Cl^- - nas regiões temperadas SO_4^{2-} e Cl^- são fracas, aumentando para regiões áridas, mas o SO_4^{2-} cresce mais lentamente devido à forte pluviosidade que lixivia intensamente os terrenos;

. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ - crescem das regiões temperadas até regiões áridas; não têm relação com HCO_3^- ; mas mais com SO_4^{2-} ; o Mg^{2+} é a mesma coisa só que ocorre mais rapidamente, ligando-se com o SO_4^{2-} ; Na^+ com Cl^- , portanto aumenta de regiões tropicais até regiões áridas; todos são menos abundantes em regiões tropicais por causa da lixiviação dos terrenos.

Segundo GARMONOV (1948, In: SCHOELLER, 1962), a salinidade das águas de lençóis freáticos depende do clima, da cobertura vegetal e das condições de aeração dos terrenos.

Existe portanto uma zonalidade climática. Esta primeira zonalidade é extensa, independente de fatores geológicos, caracterizada pelas concentrações ou dissoluções mais ou menos grandes da água.

Dentro da zonalidade climática, encontra-se a zonalidade geológica, onde a variação da composição química depende do terreno.

Enfim, em todas as zonalidades, encontra-se a zonalidade vertical ligada à variação da profundidade no mesmo aquífero, onde a circulação é mais lenta.

4.4. As águas fósseis

As águas fósseis são águas que estão em circulação desde longo tempo. São de dois tipos:

4.4.1. Águas estagnadas

As águas estagnadas são aquelas que não estão em circulação. Por exemplo, um canto de aquífero, sinclinais, etc. Nestas águas estagnadas, a concentração de sais é total; portanto, a água está em equilíbrio químico com a rocha.

4.4.2. Águas conatas

A água conata é água do mar aprisionada nos sedimentos. As lamas marinhas podem conter 40 ou 50 a 90% do seu volume em água. As areias depositadas recentemente podem ter um teor de 15 ou 20 até 30% de seu volume em água. Um terreno que é impermeável pode conter água fóssil apesar da impermeabilidade (ex: jazidas de petróleo).

4.4.3. A composição química das águas fósseis

As águas conatas não conservam sua composição química original do mar. Existe uma transformação química da água do mar que consiste em:

- . diminuição de CaSO_4 e aumento do CO_3^{2-} , devido à redução dos sulfatos por matéria orgânica;
- . troca de bases, que é importante seja positiva ou negativa; a razão $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ é diferente, bem menor que a da água do mar.

Águas de jazidas de petróleo geralmente têm RS muito mais elevado que as águas do mar. Quando o RS é baixo é, porque houve uma mistura com água ativa.

Nas águas estagnadas, pode-se encontrar as mesmas características químicas que nas águas conatas, portanto concentração elevada em Cl^- , SO_4^{2-} e metais alcalinos, como também troca de bases completa. A relação I/Cl é utilizada para distinguir as águas conatas. Quando essa relação é maior que 0,0025 - 0,004 indica águas conatas.

Tabela 4.30 - Composição química de águas fósseis (SCHOELLER, 1962). mg/l.

Local	Tipo	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	RS
Calif. USA	Jazida de petróleo	81	40	4137		6367		218	10924
Bacia de Paris-Fr.	estagnada	2	7	518		600	76	177	1380
Norte da França	conata (suposta)	1516	3704	14900		27220	11985	564	59800
Norte da França	água do mar	432	1353	11055	399	19930	2777	75	36091

5. FONTES - ÁGUAS MINERAIS

5.1 Características hidrogeológicas de fontes

5.1.1. Modo de ocorrência

A circulação das águas das fontes na maioria das vezes é ascendente e rápida. Pode-se distinguir dois (2) modos de ocorrência ou jazida:

1) *Bacia hidromineral*

Na bacia hidromineral, as águas meteóricas ou juvenis podem se acumular no fundo dos reservatórios de aquíferos cativos, como qualquer água subterrânea. As águas sobem pelas fontes, poços artesianos ou perfurações. Dentro na bacia hidromineral, existem dois tipos quanto à origem da água; o aquífero é alimentado pelas águas de infiltração e também pelas águas profundas. Além disso, pode-se distinguir camadas horizontais e camadas dobradas. Exemplo de camadas horizontais de Contrexeville, França (Figura 5.1). A água é armazenada num complexo calcário, a Formação Muschelkalk (MINOUX, 1960).

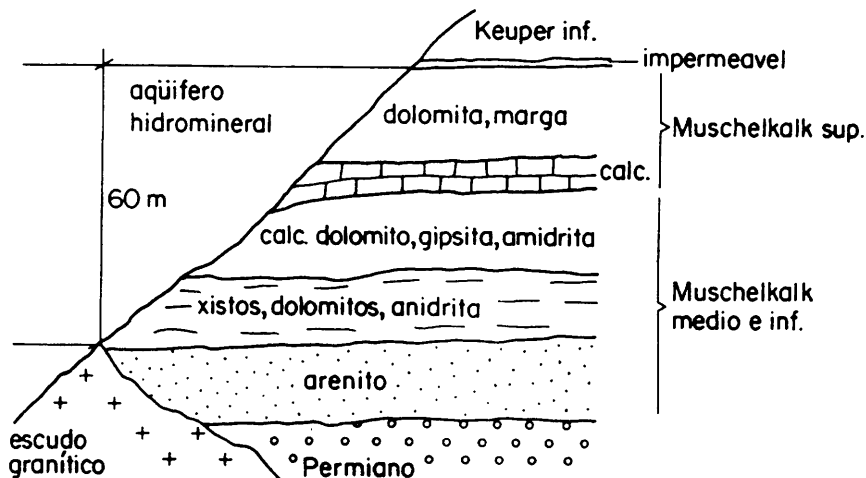


Figura 5.1 - Estratigrafia e camada aquífera - Contrexeville , França (MINOUX, 1960).

A água é infiltrada e o percurso é de 2 - 4 km. Durante o percurso, ocorre a lixiviação das rochas carbonatadas e sulfatadas, a água é carregada em substâncias minerais. A profundidade é pouca (200 m) e a temperatura não é elevada. A água é sulfatada cálcica e ligeiramente magnésiana (Fig. 5.2).

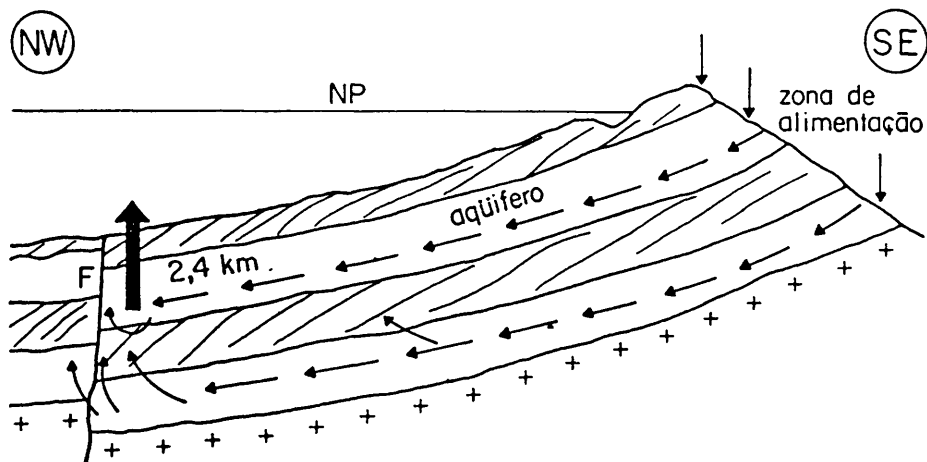


Figura 5.2 - Estrutura e hidrogeologia de Contrèxeville (MINOUX, 1960).

Como exemplo de camadas dobradas, observa-se de Saint-Christau, França (CASTANY, 1967, Figura 5.3).

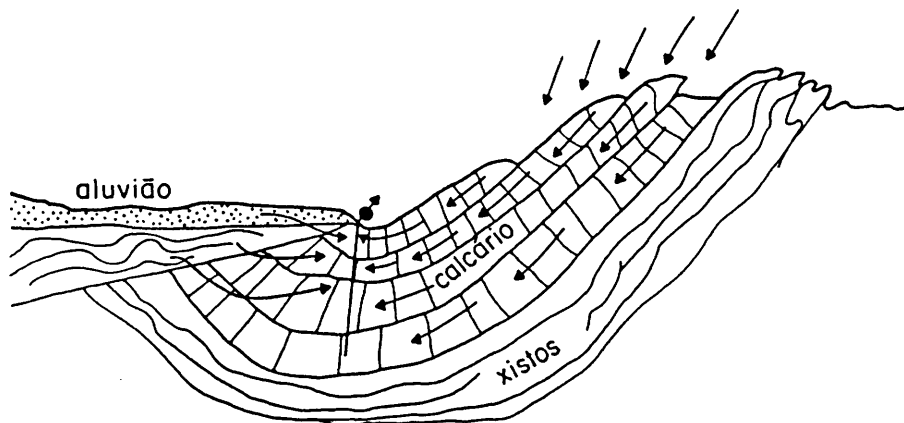


Figura 5.3 - Camadas dobradas - Saint-Christau, França (CASTANY, 1967).

2) Surgência pela fratura

Este tipo de surgência é a forma mais comum onde a ascensão da água ocorre pelas fraturas localizadas em zonas tectônicas. As zonas são: diáclases e fissuras finas (grande maioria de fonte das rochas cristalinas); falhas (Fonte do Boi, Águas da Prata, SP); zonas de esmagamento (Serra Negra, SP); contato geológico (Pilar, SP) e entre rochas graníticas e

sedimentares (Mongaguá, SP); filões e diques (Petra, SP) e filões metalíferos que favorecem o enriquecimento da água pelas dissoluções das substâncias minerais. Surgências desse tipo são determinadas por duas condições maiores: um fraturamento intensivo, várias fases tectônicas e a presença de vales de depressões o que explica porque as surgências são encontradas geralmente, em zonas montanhosas, nos vales e baixadas. Ex: Pilar, Prata, Lindóia (SP) etc. (SZIKSZAY & TEISSEDE, 1981b).

5.1.2. Mecanismo de surgência

Os jazimentos de águas minerais dão origem às fontes sob influência de fatores hidrológicos e físicos. As fontes são afloramentos de água subterrânea. Entre estes fatores, os mais importantes são (CASTANY, 1967):

1) Pressão piezométrica

A pressão piezométrica é a razão principal da circulação das águas subterrâneas. Zonas de alimentação mais elevadas que a zona de surgência (especialmente no caso de fontes de água de origem meteórica).

2) Expansão do vapor da água

Em contato com rochas de alta temperatura duas ações físicas ocorrem: vaporização da água e dissociação da água.

3) Ação do gás dissolvido

Existem duas ações: física e dinâmica. De um lado, baixa o peso específico da água e de outro lado a pressão do gás emulsiona a água e provoca sua ascensão. O gás dissolvido que age sobre a densidade da água é então função da velocidade de escoamento. O papel principal é de dois gases: CO₂ e vapor da água. A ação dos gases provoca irregularidade de vazão e diminuição da vazão pela difusão.

4) Ação da temperatura

A temperatura age pela variação da massa específica. A diferença de densidade entre água fria e quente provoca o fenômeno conhecido, do termosifão. Como o resfriamento, é tanto mais fraco à medida que a vazão é mais elevada; o efeito de termosifão cresce com a vazão. Ex: a flutuação da vazão de 5 - 25 l/min. corresponde à variação da temperatura de 57,5° - 66° C (Vichy -

CASTANY, 1967). Outra razão é a viscosidade da água, sendo que esta diminui quando a temperatura aumenta.

5.1.3. Medida de vazão

A medida de vazão pode ser feita por vários métodos inclusive vertedouro triangular (SUDENE, 1967), segundo a fórmula de Gourley (Fig. 5.4):

$$Q = 1,32 \frac{\text{tg } \alpha}{2} \cdot h^{2,47}$$

onde: Q = vazão em m³/h;

h = carga hidráulica;

α = ângulo do vertedouro

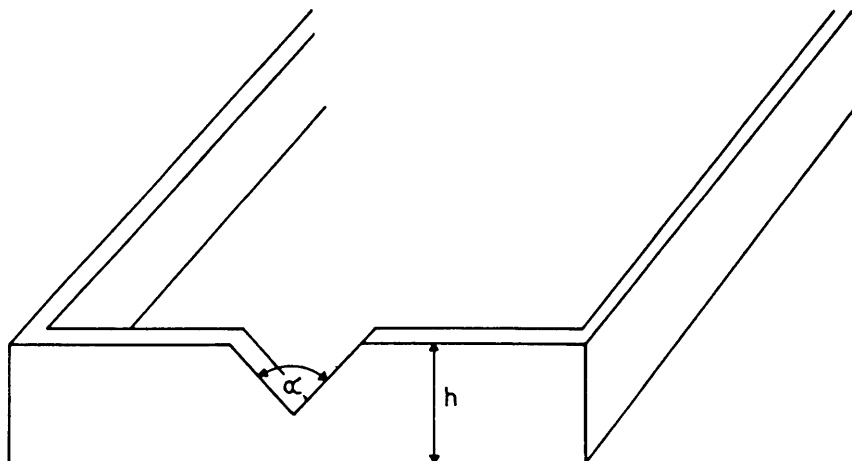


Figura 5.4 - Vertedouro triangular.

Pode ser usada a fórmula de Thompson, onde o ângulo é fixado para 90°:

$$Q = 310 h^2 \sqrt{h}$$

onde: Q = l/s

5.2. Origem das águas minerais

5.2.1. Meteórica

As águas de superfície, provenientes das precipitações, infiltram-se no solo e no subsolo e mais tarde, por gravidade, descem para camadas mais profundas. No curso de sua circulação, elas dissolvem minerais e sua temperatura pode se elevar pelo gradiente geotérmico. Depois, pelas subidas rápidas, elas emergem na superfície, acionadas pelo gás e vapor de água. Os caracteres químicos dependem dos terrenos de onde elas provêm. Sua temperatura raramente ultrapassa 35 - 40 °C (CASTANY, 1967).

Foi estudada a origem das águas das fontes na região de Águas da Prata (SZIKSZAY, 1981) e na região de Águas de Lindóia e Lindóia (YOSHINAGA, 1990) com o método isotópico de ^2H e ^{18}O . Os resultados mostraram, em ambos os casos, que se trata de águas de origem meteórica.

5.2.2. Juvenil

Em certos casos, as águas meteóricas não permitem explicar algumas características físico-químicas das águas minerais, por exemplo, altas temperaturas. Nesses casos, precisa-se pensar na origem das águas juvenis ou endógenas, pelo menos parcial. Elas podem ter três origens principais:

1) Origem magmática

A cristalização dos magmas liberta constituintes voláteis, tais como H_2 e vapor de água acompanhadas por F, Cl, S, C, P, B (1 kg de granito libera 10 g de água) (CASTANY, 1967)). A composição química das águas minerais de origem juvenil não depende da rocha de onde surgem. Sua concentração em sais e sua temperatura são relativamente constantes, e são geralmente do tipo hipertermal.

2) Origem vulcânica

As águas juvenis de origem vulcânica podem vir da consolidação da lava e do vapor da água de origem vulcânica, acompanhada de CO_2 , N_2 , H_2S , HCl, HF e SO_2 (CASTANY, 1967).

3) Origem de reações químicas

Reações químicas intensas na crosta terrestre liberam água.

4) *Origem mista*

As águas podem ter origem mista, juvenil e meteórica.

5.3. Geoquímica das águas minerais

5.3.1. Definições

A água mineral é uma água natural dotada de propriedades terapêuticas particulares. Sua definição depende da Legislação existente em cada país.

1) *No Brasil*

No Brasil, a definição de água mineral segundo o Código de Águas Minerais, Decreto Lei Nº 7.841 de 08.03.1945 - DNPM é a seguinte (FALCÃO, 1978):

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

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

2) *Definições de água mineral de outros países, segundo "Mineral and Thermal Waters of the World, 1969".*

a - América (USA) - Águas com 1.000 mg/l de substâncias dissolvidas.

b - Europa

. Alemanha - Águas que contêm 1 g/kg de sais dissolvidos.

. Bélgica - Águas minerais são águas de origem profunda que contêm elementos excepcionais em quantidades anormais

. Espanha - Águas com resíduo seco maior que 1 g/l

. França - Águas naturais dotadas de propriedades terapêuticas particulares

. Grã-Bretanha - Águas com 1 g/l de sais dissolvidos

. Hungria - Águas que são diferentes das águas comuns pela composição química, propriedades físicas e origem geológica e por isso tem ação benéfica sobre o organismo humano.

. Romênia - Águas subterrâneas ou superficiais não contaminadas, cujos teores em sais, gás, radioatividade dão uma propriedade terapêutica.

. Suíça - Águas com 1 g/l de sais dissolvidos

. Tchecoslováquia - Águas que contêm 1 g/l de sais dissolvidos, 1 g/l de CO₂ dissolvido, 1 mg/l de H₂S, 1 mg/l de S, 5 mg/l de I, 10 mg/l de Fe²⁺, 0,7 mg/l de As ou F, Zn, Li, Sr.

. Antiga URSS - Águas com 2 g/l de sais dissolvidos, 0,5 g/l de CO₂, 10 mg/l de H₂S, 0,7 mg/l de As, 20 mg/l de Fe, 25 mg/l de Br, 5 mg/l de I, 5 mCi/l de Rn.

c - Ásia

. Japão - Águas com 1 g/l de sais dissolvidos, CO₂ 250 mg/l, Li 1 mg/l, Sr 10 mg/l, Ba 5 mg/l, Fe²⁺ e Fe³⁺ 10 mg/l, Mn 10 mg/l, H⁺ 1 mg/l, Br 5 mg/l, I 1 mg/l, F 2 mg/l, HAsO₂ 1 mg/l, H₂S 1 mg/l, HBO₂ 5 mg/l, H₂SiO₃ 50 mg/l, NaHCO₃ 340 mg/l, Rn 20.10⁻² Ci, Ra 1.10⁻⁸ mg/l.

A composição química somente não caracteriza uma água mineral, porque o teor de sais dissolvidos pode variar de alguns mg até 15.000 mg/l. Geralmente, é superior a 1000 mg/l. Sua propriedade terapêutica são devidas aos sais dissolvidos, sua temperatura, elementos traços e também radioatividade.

A temperatura de uma água termal deve ser mais elevada que a temperatura média do ambiente.

5.3.2. Características físico-químicas

Por estudo de características físico-químicas compreende-se a composição química, o gás, a temperatura e a radioatividade.

1) Composição química

a - Os ânions principais são, em ordem de importância: Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, I⁻ e F⁻ (CASTANY, 1967). O Cl⁻ e o Br⁻ estão associados ao K⁺, Na⁺ e Mg²⁺; o SO₄²⁻ é bastante frequente, HCO₃⁻ está sempre presente e I⁻ e F⁻ encontram-se em pequenas quantidades.

b - Os cátions principais são: o Na⁺ que é o mais comum, raramente ausente, associa-se a Cl⁻, HCO₃⁻ e SO₄²⁻; o K⁺ associa-se a SO₄²⁻, CO₃²⁻ e Cl⁻; o Li⁺ encontra-se em pequenas quantidades, tem caracteres medicinais particulares; o Ca²⁺ é freqüente; o Mg²⁺ acompanha o Ca²⁺ como também o CO₃²⁻ e Cl⁻; Fe²⁺ é comum em todas as águas de fontes, associando-se a CO₃²⁻, SO₄²⁻ e complexos orgânicos; Ba²⁺, Sr²⁺, Al³⁺ são mais raros e NH₄⁺ é muito raro.

c - Substâncias não dissociadas. O HBO₂ é abundante nos geysers. Encontra-se em teores baixos em águas sódicas e sulfatadas; o H₄SiO₄ é frequente nas fontes termais.

d - Substâncias em estado coloidal: polímeros de SiO₂, S e Fe(OH)₃.

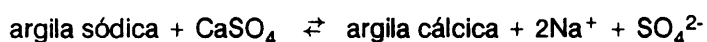
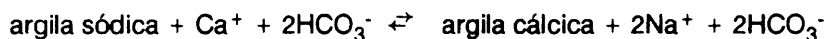
2) Origem dos sais dissolvidos

a - Origem exógena (CASTANY, 1967) - A origem principal dos sais dissolvidos é a lixiviação dos terrenos, no qual circula a água subterrânea. Em seguida, as reações químicas, ação dos microorganismos e a troca de bases que modifica a composição química.

No caso da lixiviação dos terrenos, o Cl^- provém principalmente da dissolução de sal gema e sal de potássio; portanto minerais. O CO_3^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} e Mg^{2+} encontram-se nas rochas; dão fontes incrustantes. O SO_4^{2-} , S, H_2S vem da dissolução do gipso, eventualmente reduzida e, ainda da decomposição dos FeS_2 , FeAsS e CuFeS_2 . O I^- provém da circulação em terrenos ricos em substâncias orgânicas vegetais fósseis. O Br e I⁻ são abundantes nas águas conatas, de jazimentos de petróleo e de origem bioquímica sob ação de algas. O Li^+ pode originar-se de rochas silicatadas ácidas (granitos, pegmatitos) de micas como lepidolita. Também existe nas águas conatas e na água do mar. O F^- vem de micas, anfíbios (hornblenda) e apatita. Nas águas de granito, o F encontra-se em teores de 1,2 ppm, rochas alcalinas 8,7 ppm, basalto 0,1 ppm, calcário 0,3 ppm e rochas argilosas 0,4 ppm. O Fe^{2+} vem da decomposição dos máficos, pirita, etc. O As origina-se da dissolução nos filões metálicos com arsênio e o NH_4^+ é produzido pela decomposição da matéria orgânica ou pela ação de vapor de água a alta temperatura sobre nitratos metálicos. Isto ocorre somente nos geysers.

As reações químicas transformam os sais dissolvidos; os sulfatos são reduzidos pela matéria orgânica, na presença de CO_2 livre das águas, libertando H_2S .

A troca de bases na presença de argila tem um papel muito importante.



b - Origem endógena. O vapor de água produzido pelos fenômenos magmáticos e vulcânicos contribui com os elementos de origem endógena. Os F^- , Cl^- , Br, I⁻, SO_4^{2-} e H_2S podem ter origem endógena também (CASTANY, 1967).

3) Gás

As águas minerais contêm gases além do vapor de água, como CO_2 e N_2 . O CO_2 é mais frequente e mais abundante. Pode atingir até 3.000 mg/l nas águas muito mineralizadas (fontes carbogasosas). O H_2S , CH_4 , O_2 e N_2 existem em proporções variáveis nas águas minerais.

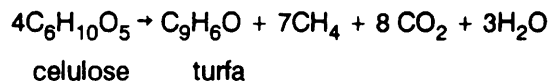
a - O papel do gás. Fora do seu papel terapêutico, o gás tem uma importância na dinâmica das águas minerais. Geralmente, transporta a água para cima. Variação da pressão atmosférica pode influenciar o aumento ou a diminuição dos gases que, por sua vez, provoca um

aumento do teor de CO₂ desprendido, que provoca uma fervura da água na surgência (MAISONNEUVE & RISLER, 1974):

Pressão	718 mm Hg	740	754
Vazão	12,3 l/min	10,4	8,9

b - Origem dos gases. Pode ser exógena e endógena (CASTANY, 1967). O ar é a origem dos gases raros, do N₂ e CO₂ com pouca quantidade. As reações químicas e bioquímicas liberam CO₂ e H₂S.

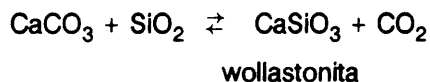
Como origem endógena, pode ser mencionada a magmática e vulcânica de origem juvenil, especialmente o CO₂. Pode ser infracrustal ou do manto. Inclusões fluidas de minerais da fácies granulítica são formadas essencialmente de CO₂. Foram identificados também em rochas provenientes do manto, tais como, peridotitos, kimberlitos, etc. Outra origem endógena pode ser também a partir de jazidas de carvão.



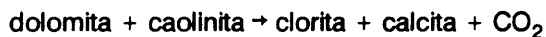
Durante a orogênese, ocorre também uma degasagem do manto, com liberação de CO₂.

No vulcanismo, na fase final, ocorre desprendimento de CO₂, que se acumula nos vazios do solo. Por isso, fontes de teores em CO₂ elevados, originam-se em regiões de orogênese e vulcanismos recentes, como por exemplo, Massif Central, Auvergne (França), Cárpatos, Alpes.

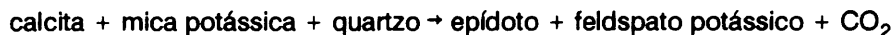
Uma outra fonte endógena pode ser também a partir do metamorfismo térmico dos calcários (ELLIS, 1970).



. À 300 °C e à profundidade de 300 m, ocorre somente a seguinte reação:



. mais que 300 °C, à profundidade maior que 900 m:



4) Temperatura

Uma característica muito importante de águas de fontes, por seus efeitos fisiológicos e hidrodinâmicos, é a temperatura. Uma fonte é chamada termal quando sua temperatura é 5 - 6 °C superior à temperatura média da zona de surgência.

a - Origem. A origem principal é o gradiente geotérmico. Fatores secundários somam-se

a este, como vulcanismo, resfriamento do magma e reações físico-químicas.

. O gradiente geotérmico é 30 - 35 m. Nas regiões vulcânicas, é 10 -15 m, e nos maciços, 60 - 80 m. Assim, a temperatura da água é função da profundidade. A 3000 m, ela atinge 100 °C, mas a água esfria-se subindo. Portanto, nas águas termais a subida deve ser rápida.

. O vulcanismo - O calor de condensação do vapor da água é 20 cal/kg para uma pressão de 1 atmosfera. Assim, 1 kg de vapor de água que se condensa, a 200 m de profundidade, sob uma pressão de 20 atmosferas, libera 457,9 calorías e a água tem uma temperatura de 211 °C. Essa água se mistura com as águas de infiltração para dar as águas termominerais. O esfriamento do magma também libera calor com esfriamento lento. A temperatura das águas das fontes varia com a influência de exposição, da cobertura vegetal, da latitude, da altitude, da pluviometria, da zona de alimentação, da profundidade e com a variação em função do tempo (sazonal).

. As reações físico-químicas fornecem calor, mas em quantidades menos importantes. Distingue-se reações físico-químicas exotermiais e desintegração dos minerais radioativos.

As reações físico-químicas exotermiais (oxidação e redução) liberam calor. A oxidação das piritas libera no máximo 0,034 cal/kg por litro de água o que aumenta a temperatura da água em 0,03 °C.

A desintegração dos minerais radioativos é uma outra fonte de calor. Ex: 1 g de Ra libera 137 cal/hora.

5) Geotermômetros (HENOU, 1973; RISLER, 1976; MICHARD, 1979)

O teor em SiO₂ dissolvida e a razão Na/K de uma água termal podem ser utilizados como geotermômetros.

No caso de SiO₂, o estudo é baseado nas observações feitas por FOURNIER & ROWE (1966) que observaram que a água na surgência é, muitas vezes, subsaturada em SiO₂ dissolvida e isto na presença de SiO₂ amorfa. Esta SiO₂ amorfa é que forma os depósitos ao redor de fontes e geysers. Observaram também nas sondagens a aparição de formas cristalinas de SiO₂ desde que não atinjam profundidades muito grandes. Isto os levou a considerar que o teor em SiO₂ de uma água perto de ebulição à surgência, pode ser utilizada para avaliar a temperatura na profundidade do último equilíbrio com o quartzo. Curvas empíricas foram estabelecidas baseadas sobre duas hipóteses de esfriamento: uma curva "B", correspondendo a um esfriamento por formação de vapor (adiabático, sem troca de calor com o exterior) e entalpia (calor interno) constante; e uma curva "A", correspondendo a um esfriamento por troca de calor com o exterior (rochas encaixantes e rochas

circunvizinhas) (Figura 5.5, FOURNIER & TRUESDELL, 1973).

No caso do esfriamento adiabático, as correções devem levar em consideração o vapor que se libera da água, desde que ela passe de uma pressão elevada na profundidade a uma pressão atmosférica na superfície, o que causa uma concentração de SiO_2 . Por exemplo: num esfriamento adiabático, a entalpia constante, de $T = 260^\circ\text{C}$ e $P = 46,3$ atm, para uma $T = 100^\circ\text{C}$ e $P = 1$ atm, 32% da água inicial será convertida em vapor. A solubilidade do quartzo a $T = 260^\circ\text{C}$ e $P = 46,3$ atm é cca 540 ppm. Após perder 32% da parte da água dessa solução, a concentração da SiO_2 na solução residual será:

$$\frac{540}{0,68(10^6 - 540) + 540} = \frac{540}{68000} = 794 \text{ ppm}$$

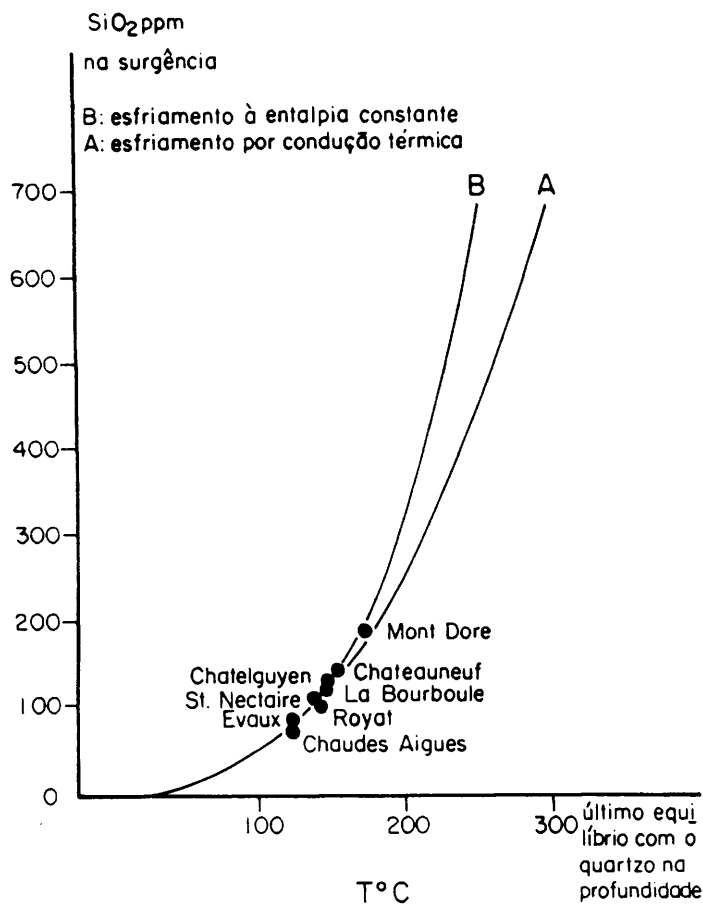


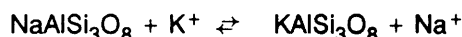
Figura 5.5 - Temperatura de equilíbrio de sílica dissolvida com o quartzo (FOURNIER & TRUESDELL, 1973).

Na natureza, o esfriamento da água se faz pela combinação desses dois processos. Exemplo da temperatura determinada com o termômetro de SiO₂, comparada à medida direta de temperatura na perfuração (Tabela 5.1 - SCHOELLER & SCHOELLER, 1979).

Tabela 5.1 - Comparação de termômetro de SiO₂ com medida direta de temperatura na perfuração (SCHOELLER & SCHOELLER, 1979).

	SiO ₂ dissolvida (mg/l)	T °C estimada	T °C medida
Islândia	425	215-220°	220°
Kairaki, Nova Zelândia	660	246-252°	250°
Steamboat Spring, USA	245	178-180°	170°
Steamboat Spring, USA	345	201-205°	170°

Um outro geotermômetro foi sugerido por ELLIS (1970). Este autor achou que existe uma certa relação Na/K em solução a uma temperatura desde que o feldspato sódico (albita) e potássico (ortoclásio) coexistam. A base teórica do termômetro de Na/K é que a relação termométrica era ligada a um equilíbrio:



Os dois feldspatos não são miscíveis, e o equilíbrio é então descrito como:

$$\frac{|\text{Na}^+|}{|\text{K}^+|} = K(T)$$

Durante o esfriamento da água em ebulição, na ascensão para a superfície, a relação Na/K correspondendo a um certo equilíbrio é ainda mais lenta a reajustar que o teor em SiO₂. A calibração do termômetro de Na/K é:

$$\log \frac{\text{Na}}{\text{K}} = \frac{856}{T} - 0,63 \text{ (WHITE, 1970, In: ELLIS, 1970)}$$

$$\log \frac{\text{Na}}{\text{K}} = \frac{908}{T} - 0,70 \text{ (ELLIS, 1970)}$$

Ainda um outro termômetro foi proposto por MICHARD (1979), baseado na relação Na/Li:

$$\log \frac{\text{Na}}{\text{Li}} = \frac{1000}{T} - 0,38 \text{ para águas de salinidade fraca}$$

6) Radioatividade

Entre as águas minerais muitas são radioativas. Isto tem um papel importante nas suas propriedades terapêuticas. A radioatividade pode ser permanente ou temporária. Permanente devido aos sais dissolvidos de Ra, Th e Ac. Temporária devido ao isótopo ^{222}Rn , com meia-vida de mais ou menos 3,6 dias.

A radioatividade mede-se em curie, sendo 1 curie a quantidade de emissão em equilíbrio com uma grama de rádio elemento. Outra definição de curie, mais moderna, é a quantidade de raios por segundo que 1 grama de Ra fornece, i.e. = $3,7 \cdot 10^{10}$ desintegração por segundo.

1 milicurie (1 mCi)	=	10^{-3} Ci
1 microcurie (1 μCi)	=	10^{-6} Ci
1 nanocurie (1 nCi)	=	10^{-9} Ci
1 picocurie (1 pCi)	=	10^{-12} Ci
1 pCi/l = 2,75 mache \rightarrow 1 mache	=	0,40 nCi

Outra unidade é o mache, atualmente em pouco uso.

a - Origem da radioatividade. A origem da radioatividade natural é proveniente das rochas ou do bombardeamento das partículas sobre os corpos dissolvidos. Em geral, as rochas da crosta terrestre são radioativas. Os granitos são ricos em Th, U e Ra. Certas rochas sedimentares de origem marinha (fosfatos) também são radioativas.

Segundo o Código de Minas do Brasil, as águas classificam-se segundo a radioatividade:

1.800 - 3.630 pCi/l (5 - 10 mache) \rightarrow fracamente radioativas

3.630 - 18.180 pCi/l (10 - 50 mache) \rightarrow radioativas

maiores que 18.180 pCi/l (50 mache) \rightarrow fortemente radioativas

Exemplo de fontes radioativas nacionais: Araxá, Caldas de Imperatriz, Caxambu, Cambuquira, Platina, Valinhos, Lambari, Brejo das Freiras, São Lourenço, Poços de Caldas e de Águas da Prata (FALCÃO, 1978; SOUZA LOPES, 1956, SZIKSZAY, 1981). Em Águas da Prata, estão as três mais radioativas do Estado de São Paulo.

Fonte Villela	94 mache ou 34.181 pCi/l
Fonte São Bento	129 mache ou 46.909 pCi/l
Fonte São Miguel	152 mache ou 48.000 pCi/l

Exemplo de fontes radioativas estrangeiras: Brembach (Alemanha), Joachimstaal Karlsbad (Tschecoslováquia), Ilha de Ischia (Itália), Chateldon, Luchon, La Bourboule, St. Nectaire, Vichy-Célestine, Aix-les-Bains, Contrexeville (França), Luso, Pedras Salgadas, Vidago (Portugal), King Sping e Bath (Inglaterra) (CASTANY, 1967).

5.4 Classificação das águas minerais

5.4.1. Segundo a composição química

1) *Águas bicarbonatadas.*

São ricas em CO_2 e HCO_3^- e pobres em SO_4^{2-} . Frequentes em regiões de vulcanismo terciário e quaternário o que explica a abundância de CO_2 . Dependendo da predominância de cátions, podem ser:

a - bicarbonatadas sódicas, ex: Vals, Vichy-Célestins, Mont Dore, Karlsbad (CASTANY, 1967), Platina, Salutaris, Boa Vista, Prata Antiga (FALCÃO, 1978; SZIKSZAY & TEISSEDE, 1977b).

b - bicarbonatadas cálcicas - grande número das águas das fontes do Estado de São Paulo, surgindo no cristalino (SZIKSZAY & TEISSEDE, 1981a; YOSHINAGA, 1990).

c - bicarbonatadas mistas - cloretadas. Ex: Royat, Châteldon (CASTANY, 1967), Leopoldina, Poços de Caldas, Pocinhos, Caxambu, São Lourenço e Águas de Lindóia (FALCÃO, 1978; SOUZA LOPES, 1956; YOSHINAGA, 1990).

2) *Águas cloretadas sódicas.*

São ricas em Na^+ e Cl^- . Associam-se com sal gema, zonas petrolíferas e águas conatas. Podem conter Br^- , I^- e B . Em terrenos de vulcanismo recente, também pode-se encontrar estes tipos de água ainda com concentração de SiO_2 , CO_2 e H_2S . São geralmente águas termais (La Bourboule, Aix-la-Chapelle, CASTANY, 1967). Exemplo brasileiro: Itapicurú, Águas de São Pedro, Brejo das Freiras, Caldas do Cipó (FALCÃO, 1978; SOUZA LOPES, 1956; SZIKSZAY & TEISSEDE, 1981b).

3) *Águas sulfatadas.*

Caracterizadas por conter alto teor em SO_4^{2-} . Podem ser sulfatadas sódicas com $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ou $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ cálcicas. São geralmente termais, alto teor em silício. Cálcicas: Vittel, Contrexeville, St. Gervais (CASTANY, 1967). Existem ainda as mistas sulfatada-cloretadas. Não são conhecidas no Brasil.

4) *Águas sulfurosas.*

Existe H₂S livre, sua temperatura geralmente é elevada, sendo a concentração de sais dissolvidos fraca a média. Ex: Águas de São Pedro (SZIKSZAY & TEISSEDE, 1981a).

a - sulfurosas sódicas (Na⁺ + K⁺). Existe Si⁴⁺ em traços. Tipos de fontes termominerais dos Pireneus.

b - sulfurosas cálcicas (Ca²⁺ + Mg²⁺), fontes dos Alpes.

5) *Águas ferruginosas, que contêm mais que 10 mg/l de ferro (Cárpatos).*

6) *Águas oligominerais: Lindóia, Serra Negra, Caldas Velhas, Caldas de Pirapetinga, Itaparica, Araxá, Valinhos, Petrópolis, Teresópolis (FALCÃO, 1978; SOUZA LOPES, 1956).*

5.4.2. Segundo a temperatura

A classificação das águas quanto à temperatura, de acordo com o Decreto Lei Nº 7841 de 8/8/45, Capítulo VIII, Art. 36, parágrafo 2º (Brasil) é a seguinte:

Fontes frias	T < 25 °C
Fontes hipotermais	25 °C < T < 33 °C
Fontes mesotermais	33 °C < T < 38 °C
Fontes hipertermais	T > 38 °C

Classificação Internacional (Mineral and Thermal Waters of the World, 1969)

Fontes hipertermais	50 °C < T < 100 °C
Fontes mesotermais	35 °C < T < 50 °C
Fontes hipotermais	20 °C < T < 35 °C
Fontes frias	T < 20 °C

Exemplo do Brasil: fontes frias: Caxambú, São Lourenço, Lambari, Cambuquira, Águas da Prata e a maioria das fontes do Estado de São Paulo e algumas fontes de Araxá (FALCÃO, 1978; SOUZA LOPES, 1956; SZIKSZAY & TEISSEDE, 1977b). Fontes mesotermais: Morijoca e Mosquete, Iraí, Brejo das Freiras, Xapecó (FALCÃO, 1978; SOUZA LOPES, 1956). Fontes hipertermais: Poços de Caldas (CRUZ & PEIXOTO, 1989), Caldas de Mato Grosso, Caldas de Goiás, Caldas de Sta. Catarina (FALCÃO, 1978; SOUZA LOPES, 1956), Águas de São Pedro (SZIKSZAY & TEISSEDE, 1981a).

5.4.3. Segundo a radioatividade (Código de Águas Minerais do Brasil, Capítulo VII, Classe X).

As águas se classificam quanto à radioatividade, de acordo com o Código de Águas Minerais do Brasil, da seguinte maneira:

1) *Fracamente radioativas*, com teor de radônio entre 5 - 10 unidades mache.

2) *Radioativas*, radônio entre 10 - 50 mache.

3) *Fortemente radioativas*, mais que 50 mache.

4) *Torioativas*, com teor de tório igual em unidades eletrostáticas a 2 unidades mache (vide exemplo 5.3.2. - f, e LONGO, 1967).

5.4.4. Classificação das águas minerais do Brasil, de acordo com o Código de Águas Minerais do Brasil.

1) *Oligominerais*, quando forem classificadas como águas minerais pelo disposto nos parágrafos 2º e 3º de 29/1/1940 e, mais recente, do Decreto Lei nº 7841 de 8/8/1945.

2) *Radífera*, quando contém substâncias radioativas dissolvidas que lhes atribuem radioatividade permanente.

3) *Alcalino-bicarbonatadas*, que contém por 1 litro de água, no mínimo, 0,200 g de NaHCO_3 .

4) *Alcalino-terrosas*, que contém por 1 litro de água, no mínimo, 0,120 g de CaCO_3 , e distinguem-se:

a - alcalino-terrosas cálcicas, por 1 litro de água, 0,048 g de Ca^{2+} , sob forma de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$;

b - alcalino-terrosas magnesianas, por 1 litro de água, 0,030 g de Mg^{2+} como $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

5) *Sulfatadas*, por 1 litro de água, 0,100 g de SO_4^{2-} combinado com Na^+ , K^+ e Mg^{2+} .

6) *Sulfurosas*, por 1 litro de água, 0,0001 g de S.

7) *Nitratadas*, por 1 litro de água, 0,100 g de NO_3^- de origem mineral.

8) *Cloretadas*, por 1 litro de água, 0,500 g de NaCl.

9) *Ferruginosas*, por 1 litro de água 0,005 g de Fe^{2+} .

10) *Radioativas*, que possuem radônio em dissolução.

5.4.5. Classificação das águas das fontes no Estado de São Paulo, segundo o Código de Águas Minerais do Brasil.

Como exemplo de águas de fontes, minerais ou não, apresenta-se o diagrama de Piper (Fig. 5.6).

As águas de rochas cristalinas, tanto graníticas como gnáissicas, enquadram-se na categoria de águas bicarbonatadas calco-magnesianas, que, juntamente com certas influências locais de calcários e dolomitos, são águas frias com condutividade elétrica e pH baixos.

As águas provenientes de sedimentitos ou rochas cristalinas muito alteradas ou terrenos com os dois tipos, podem se classificar como sulfo-cloretadas calco-magnesianas.

Destacam-se as águas provenientes de rochas vulcânicas, de diabásios e arenitos associados aos basaltos, que se classificam como bicarbonatadas sódicas.

As águas que pertencem à categoria de águas minerais, de acordo com o Código de Águas Minerais do Brasil, são aquelas que contêm mais que 1 g/l de sais dissolvidos (7 fontes) ou pelas suas radioatividades temporárias (32 fontes) ou pela temperatura mais elevada que a temperatura média anual do ar (9 fontes). As águas restantes enquadram-se na categoria de água potável de mesa.

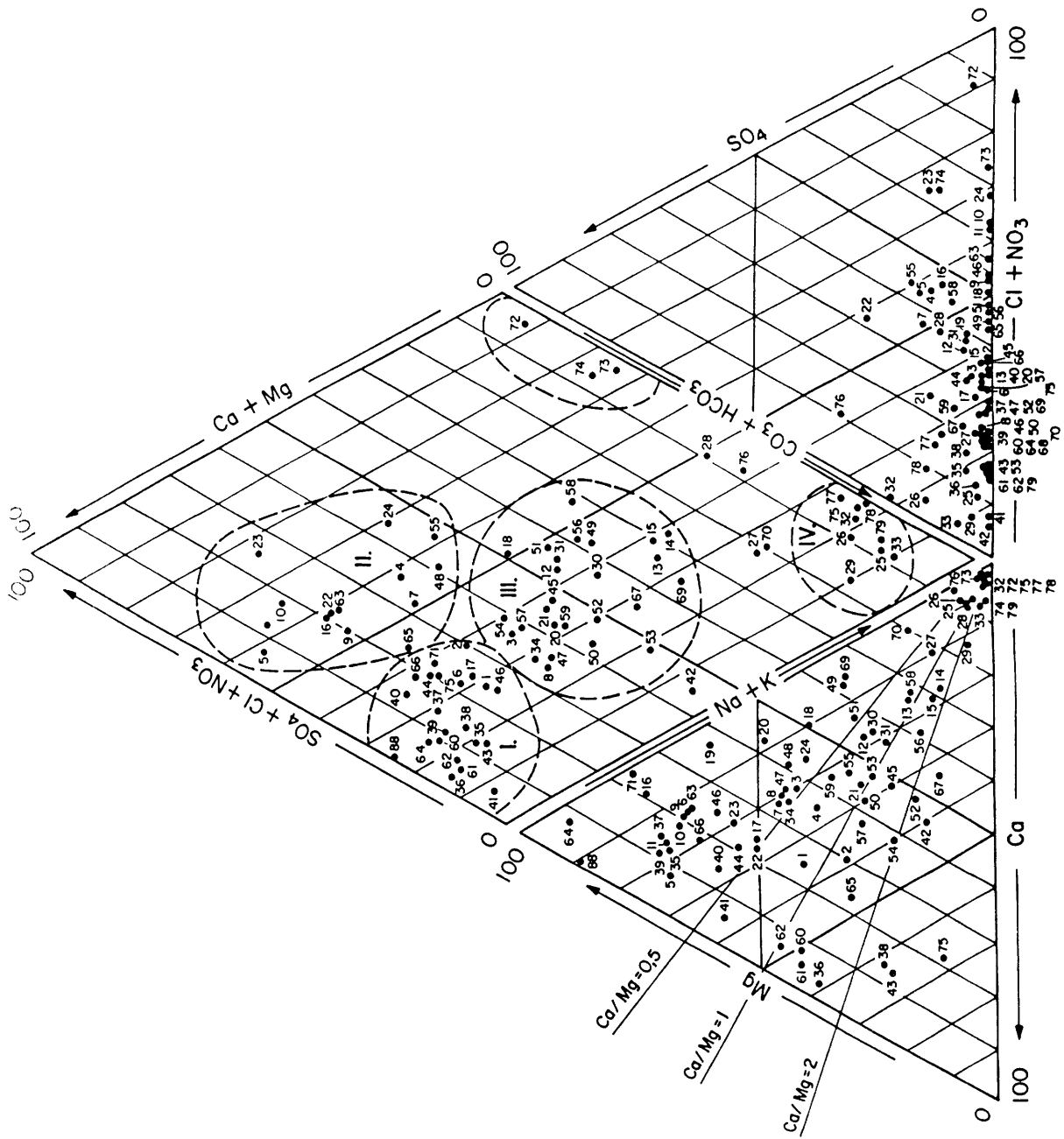


Figura 5.6 - Classificação das águas das fontes do Estado de São Paulo (SZIKSZAY & TEISSEDERE, 1981b).

- a) Arredores de São Paulo
1. Jandira.
 2. Embú
 3. Pluma
 4. Poá - Aurea
 5. Poá - Primavera
 6. PILAR - Serrania
 7. PILAR - Fonte Encosta Nº 1
 8. PILAR - Fonte da Montanha Nº 1
 9. PILAR - Fonte Vidraria
 10. PILAR - Fonte Moradia
 11. PILAR - Fonte Encosta Nº 2
 12. PILAR - Fonte das Casas
 13. PILAR - Fonte B-2
 14. PILAR - Fonte B-1
 15. PILAR - Fonte da Divisa
 16. Petra - Fonte Dotta
 17. ROCHÁGUA - Fonte Jaraguá
 18. PERUS - Fonte Nº 1
 19. PERUS - Fonte Nº 2
 20. PERUS - Fonte Nº 3
 21. Fontalis
 22. Petrópolis
 68. ItapeERICA da Serra Nº 1
 69. ItapeERICA da Serra Nº 2
 70. ItapeERICA da Serra Nº 3
- b) Mongaguá - Litoral Santos
23. Mongaguá Nº 2
 24. Mongaguá Nº 3
- c) Águas da Prata
25. Fonte Platina
 26. Fonte Paíol Nº 1
 27. Fonte Paíol Nº 2
 28. Fonte Villela
 30. Fonte do Boi
 31. Fonte Prata-Antiga
 33. Fonte Prata-Nova
- d) Águas de Lindóia e Região
34. Fonte Lindóia - Águas de Lindóia
 35. Fonte Santa Isabel - Águas de Lindóia
 36. Fonte São Sebastião - Águas de Lindóia
37. Fonte Filomena - Águas de Lindóia
 38. Fonte São Roque - Águas de Lindóia
 39. Fonte Glória - Águas de Lindóia
 40. Fonte Beleza - Águas de Lindóia
 41. Fonte Boa Vista - Itapira
 42. Fonte São Benedicto - Lindóia
 43. Fonte São José - Lindóia
 44. Fonte São Francisco - Lindóia
 45. Fonte São Bernardo - Lindóia
 46. Fonte Santa Bernardette - Lindóia
 47. Fonte Nossa Sra. das Brotas - Lindóia
 48. Fonte São Jorge - Lindóia
 49. Fonte Nossa Sra. do Rosário - Serra Negra
 50. Fonte Santo Antonio - Serra Negra
 51. Fonte Nossa Sra. Aparecida - Serra Negra
 52. Fonte Bocaina - Amparo
 53. Fonte Jacob - Amparo
 54. Fonte Bom Jesus - Monte Alegre do Sul
 55. Fonte da Saúde - Monte Alegre do Sul
 56. Fonte São Bento - Socorro
 57. Fonte Pompeia - Socorro
 58. Fonte Sonia - Valinhos
 59. Fonte Santa Tereza - Valinhos
 67. Fonte Clarys - Itupeva
- e) Campos do Jordão
60. Fonte Água Santa
 61. Fonte Marisa
 62. Fonte Santa Filomena
 63. Fonte Simão
 64. Fonte São Lourenço (Tabatinga)
 65. Fonte Nossa Senhora das Graças
 66. Fonte Renato
- f) Bacia do Paraná
71. Fonte Natal - Americana
 72. Fonte Juventude - Águas de São Pedro
 73. Fonte Almeida Salle - Águas de São Pedro
 74. Fonte Gioconda - Águas de São Pedro
 75. Fonte Sta. Bárbara - Sta. Barbara do Rio Pardo
 76. Fonte Ibirá ou Santa Fé - Termas de Ibirá
 77. Fonte Carlos Gomes - Termas de Ibirá
 78. Fonte Nova - Termas de Ibirá
 79. Fonte Quiombo - Iacanga

6. GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS DE RIOS, LAGOS E DO MAR

6.1. Rios e Lagos

6.1.1. Origem e composição química das águas terrestres

1) Origem

Quando a água da chuva cai sobre a terra, uma parte evapora, outra infiltra e outra parte escoia pela superfície que, juntamente com a água subterrânea, forma o rio.

A precipitação total anual das águas de chuva sobre as águas terrestres ou continentais da terra monta a $123,4 \cdot 10^{18}$ g, da qual $27,4 \cdot 10^{18}$ g corre para o mar. CLARKE (1924) estima que esta água contém $27,35 \cdot 10^{14}$ g de matéria dissolvida que dá uma salinidade média para as águas dos rios de 100 mg/l aproximadamente. Segundo dados mais recentes de GARRELS & MACKENZIE (1971), a quantidade de STD (Sólidos Totais Dissolvidos) carregados pelos rios para os oceanos por ano é: $42 \cdot 10^{14}$ g/ano e descontando a matéria orgânica, corresponde a $39 \cdot 10^{14}$ g/ano.

2) Composição química das águas terrestres

As salinidades grandes resultam do aumento de Na^+ , SO_4^{2-} e Cl^- . CONWAY (1943) acentua que as águas de salinidade até 50 mg/l drenam, principalmente, áreas de rochas ígneas e metamórficas, enquanto as de salinidade de 50 -200 mg/l, drenam áreas de rochas sedimentares. Cifras mais altas indicam ou contaminação humana, ou drenagem de regiões áridas em que os solos salinos são comuns. LIVINGSTONE (1963) fornece cifras revisadas (Tabela 6.1).

Tabela 6.1 - Composição química de águas de rios (LIVINGSTONE, 1963) mg/l - média.

Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Fe^{2+}	SiO_2	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
15,0	4,1	6,3	2,3	0,7	13,1	58,4	11,2	7,8	1,0

Estudos sobre os elementos traços são mais raros. DURUM & HAFETY (1961), DURUM et al. (1971) nos USA; KONOVALOV (1959) na URSS fornecem alguns dados sobre elementos traços nas águas dos rios. Dados do Brasil encontram-se em SZIKSZAY (1967, 1969, 1973) e BITTENCOURT (1978).

Além dos compostos que se encontram normalmente em todas as águas, merecem

menção os gases comuns como O₂, N₂, CO₂, H₂S, NH₃, etc.

Exemplos de composição química de águas de rios e lagos da América do Norte (Tabela 6.2).

Tabela 6.2 - Composição química de águas de rios e lagos da América do Norte (LIVINGSTONE, 1963) - mg/l.

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	RS
Lago Michigan	22,21	7,01	4,02	0,05	8,42	49,45	6,15	2,31	0,2	118
Rio S.Lorenzo, Montreal	20,67	6,44	4,87		10,01	44,43	11,17	7,41	-	148
R.Mississipi, N.Orleans	20,50	5,38	8,33	0,13	7,05	34,98	15,37	6,21	1,0	166
R.Colorado, Arizona	10,35	3,14	21,92		3,04	13,02	28,61	19,92	-	102

Geralmente, as águas carbonatadas dominam em regiões com muita chuva, enquanto em regiões áridas as águas são sulfatadas e cloretadas. Na sua origem, as águas dos rios refletem a composição química das rochas onde circulam, depois tendem a ser mais uniformes.

Exemplo da composição química de águas de rios da América do Sul (Tabelas 6.3 e 6.4).

Tabela 6.3 - Composição química de águas de rios da América do Sul (mg/l).

Local	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	RS
R.Amazonas Óbidos (1)	14,69	1,4	4,2	4,76	12,97	28,59	24,15	2,2	6,94		37
R.Paraná Jupia (2)	9,23	4,35	6,66	6,66	1,17	16,66	43,58	8,46	-		39
R.Tietê Desemboc (2)	10,84	2,2	8,47	4,57	2,04	12,71	44,06	9,15	4,06		59
R.Paraíba (2)	5,6	1,7	18,6	7,8	1,3	23,0	30,0	-	1,1		20
R.Paraguai Corumbá (3)	4,8	1,9	0,9	1,8	3,22	12,1		2,0	1,1	0,08	
R.Copiapo Chile (4)	6,61	3,52	8,96	0,36	2,2	35,39	6,46	36,5			131

(1) GIBBS (1972), (2) SZIKSZAY (1967, 1969, 1973), (3) ALEXANDRE (1982), (4) LIVINGSTONE (1963)

Tabela 6.4 - Elementos menores e traços em alguns rios do Brasil (SZIKSZAY, 1967; 1969; 1973) - mg/l.

	NO ₃ ⁻	B	V	Ni ²⁺	Co ²⁺	Ti	Cu ²⁺	Mn ²⁺
R. Paraná-Jupia	0,51	2,10	0,07	0,002	0,15	0,30	0,25	-
R. Tietê Desembocadura	1,18	0,10	-	0,20	0,0003	-	0,06	0,01
R. Paraíba		0,06	0,004	0,001	0,001	0,002	0,002	0,0008

Rios de climas tropicais têm bastante quantidade de ácidos orgânicos: neles predominam os carbonatos e a salinidade é baixa. O teor de SiO₂ é bastante elevado devido à dissolução da mesma com a temperatura. Em regiões áridas os sulfatos predominam.

Exemplos de composição química de águas continentais da Europa (Tabela 6.5).

Tabela 6.5 - Composição química de águas continentais da Europa (CLARKE, 1924) - mg/l.

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	RS
Tamisa, em Barnes	27,0	1,70	3,70	1,10	3,80	5,00	33,90	18,10	5,70	286
Sena, em Bercy	29,13	0,63	2,87	0,86	0,19 0,99	9,59	39,78	8,57	2,95	254
Danúbio, em Budapest	26,78	6,97	0,93			1,20	49,03	13,69	1,10	151
Lagos Alpinos	32,65	3,41	0,70	1,21	2,33 0,11	1,73	50,50	6,59	0,65	98

Nas águas de Europa, predominam o cálcio e os carbonatos. A salinidade é baixa, com uma proporção relativamente alta de SiO₂.

Exemplos da Ásia e Oriente Médio (Tabela 6.6).

Tabela 6.6 - Composição química da água na Ásia e Oriente Médio (CLARKE, 1924) - mg/l.

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	NH ₄ ⁺	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	RS
Lago Baikal	23,42	3,57	5,85	3,44	1,46	2,03	0,08	49,85	6,93	2,44	0,21	69
Mar Morto	473	1317	1165	185		traço		traço	31	6581	237	19215

No caso da Ásia, existem poucos dados e estes mesmos referentes a lagos. O exemplo da África é único (Tabela 6.7).

Tabela 6.7 - Composição química da água de rio da África (CLARKE, 1924) - mg/l.

Local	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	RS
Rio Nilo Cairo	13,31	7,39	13,14	3,26	2,65	16,88	36,02	3,93	2,83	0,59	119

Exemplo de composição química média das águas de rios e lagos, segundo LIVINGSTONE (1963) (Tabela 6.8) e exemplo de salinidade de diversos rios do mundo (Tabela 6.9).

Tabela 6.8 - Composição química média das águas de rios e lagos (LIVINGSTONE, 1963) - %.

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
América do Norte	19,36	4,87	7,46	1,77	0,64	8,60	33,40	15,31	7,44	1,15
América do Sul	18,92	2,59	5,03	1,95	5,71	18,88	32,48	8,04	5,75	0,62
Europa	23,19	2,35	4,32	2,75	2,40	8,70	33,98	11,97	3,44	0,90
Ásia	21,23	3,42	5,98	1,98	1,96	9,51	36,61	13,03	5,30	0,98
África	19,00	2,68	4,91	2,35	5,52	14,89	32,75	8,67	5,66	0,58

Tabela 6.9 - Salinidade de diversos rios do mundo.

Rio	Salinidade (mg/l)	Fonte
Mississipi (USA)	166	CONWAY (1943)
	233	EDWARDS et al. (1956, In: LIVINGSTONE, 1963)
Nilo (Egito)	168	CONWAY (1943)
	161	LIVINGSTONE (1963)
Rio Grande (USA)	881	LIVINGSTONE (1963)
Danúbio (Hungria)	151	CONWAY (1943)
Amazonas (Brasil)	36	GIBBS (1967)
Madeira (Brasil)	37	MARTINELLI et al. (1989)
Negro (Brasil)	4,3	MARTINELLI et al. (1989)
Congo (África)	78	GIBBS (1967)
Ob (Rússia)	130	STRAKHOV (1957, In: LIVINGSTONE, 1963)
La Plata (Uruguai)	103	LIVINGSTONE (1963)
Yukon (Alasca)	208	LIVINGSTONE (1963)
Paraíba (Brasil)	20	SZIKSZAY (1967)
Tietê (Brasil)	59	SZIKSZAY (1969)
Paraná (Brasil)	39	SZIKSZAY (1973)

Tabela 6.10 - Comparação dos elementos traços - Média - mg/l.

	Al	B	V	Ni ²⁺	Co ²⁺	Ti	Mn ²⁺	Cu ²⁺
Rios do Brasil (1)	0,86	0,32	0,23	0,009	0,025	0,037	0,014	0,039
Rios do USA (2)	0,238	0,010	0,004	0,010	0,002	0,01	0,03	0,0053
Rios da URSS (2)	-	0,0231	-	0,075	0,019	-	0,0242	0,012
Rios do Japão (2)	0,36	-	0,0010	-	-	-	-	0,0014

(1) SZIKSZAY (1967, 1969, 1973); (2) LIVINGSTONE (1963)

6.1.2. Mudança de composição

Um rio representa a média dos seus afluentes mais as águas da chuva e a água subterrânea. Sob certas condições, materiais dissolvidos precipitam, sendo outros retirados por organismos.

Pequenos rios refletem mais as características geológicas da região ou locais. Rios grandes assemelham-se entre si. As mudanças ocorrem ao longo do rio. Geralmente o RS aumenta ao longo do curso do rio. Certos elementos traços, como cobre são retirados, portanto diminuem ao longo do curso porque certos animais o necessitam para as células; o mesmo com o CaCO_3 para a formação de carapaças e ossos. Existem outras mudanças com o clima e a estação. O mesmo rio no inverno tem mais sais dissolvidos que no verão por causa das chuvas que diluem as águas dos rios na época das chuvas. Existe mais SiO_2 e o RS geralmente é mais baixo que no inverno e se é mais alto é devido ao teor de SiO_2 que no verão é mais elevado. Existem características semelhantes entre rios na mesma região, portanto, a influência regional é a mesma que nas águas subterrâneas.

6.1.3. Perdas e ganhos nas águas dos rios

A salinidade no começo é baixa; CaCO_3 e MgCO_3 são mantidos em solução por causa do excesso de CO_2 sempre presente. Com a perda do CO_2 haverá deposição de grande quantidade de sal. Um rio sempre recebe CO_2 do ar e das reações bioquímicas, portanto, não é provável a deposição.

Organismos vivos tais como crustáceos, moluscos e plantas aquáticas retiram CaCO_3 da solução. O rio perde e ganha material sólido, mas, no fim, o que ganhou predomina.

6.1.4. A ação das águas dos rios

1) Remoção e denudação

O estudo dos balanços do movimento de materiais solúveis e pouco solúveis, em determinadas regiões, pode fornecer subsídios bastante valiosos para planejamentos regionais de combate à erosão, proteção do solo e controle do meio ambiente, de um modo geral, assim como para o estudo da determinação da taxa de denudação de uma bacia através do tempo geológico.

Pode-se distinguir dois tipos de erosão provocada pelas águas:

a - A erosão laminar é aquela que age sobre a superfície do solo, desgastando-se com certa homogeneidade. É mais importante em escala de grandes áreas, causando grandes danos aos solos de agricultura de zonas rurais.

b - A erosão linear pode levar à formação de pequenos sulcos no terreno ou evoluir até a formação de grandes vossorocas ou ravinas.

Exemplos de resultados de estudos de alguns rios do Brasil (SZIKSZAY, 1973) (Tabela 6.11).

Tabela 6.11 - Material em solução de alguns rios do Brasil (SZIKSZAY, 1973).

Nomes do rio	Área drenada (km ²)	Material dissolvido ton/ano/km ²
Sucuriu	23.850	11,1
Verde	21.800	5,9
Pardo	33.300	7,0
Tietê	70.400	8,8
Paranapanema	83.200	10,9
Paraná (Jupia)	470.000	8,07

O rio Amazonas (bacia 6,3.10⁶ km²) foi estudado por GIBBS (1967, 1972). Os resultados comparados aos rios Congo e Mississipi encontram-se na Tabela 6.12.

De acordo com dados de FERRAZ et al. (1991), a bacia amazônica tem a área de 7,10⁶ km² com a descarga de 1,3.10⁹ ton/ano de sólidos suspensos.

Tabela 6.12 - Comparação dos resultados (GIBBS, 1967; 1972).

Nome do rio	Vazão 10 ¹² m ³ /ano	Razão de erosão - 10 ⁶ t/ano mat.susp. + dissolvidos	Peso/km ² ton/ano
Amazonas	5,5	731	116
Congo	1,2	129,7	37
Mississipi	0,5	331	100

Dados mais recentes, segundo MARTINELLI et al. (1989), são os seguintes:

	Vazão (Q) M ³ /s	STD x10 ⁶ ton/ano	Razão da erosão mat.susp. + dissolv. ton/km ² /ano
Bacia do Amazonas (Óbidos)	159,0	1.156	
Rio Amazonas (Vargem Grande)			732

Elementos traços nos sedimentos em suspensão foram estudados por FERRAZ et al. (1991).

Exemplo de matéria dissolvida por alguns rios da América do Sul (GIBBS, 1972) (Tabela 6.13).

Tabela 6.13 - Matéria dissolvida por alguns rios da América do Sul (GIBBS, 1972).

Nome do rio	Vazão - m ³ /s x 10 ³ /ano	STD - mg/l
Amazonas	175,0	52,9
Orinoco	17,0	54,0
Paraná	14,9	114,0
Uruguay	3,6	50,0

BITTENCOURT (1978) estudou o rio Ivaí no Estado do Paraná (Tabela 6.14).

Tabela 6.14 - Resultados do rio Ivaí, Estado do Paraná (BITTENCOURT, 1978).

Nome do rio	Mat.em susp. ton/ano/km ²	Áreas da Form. no Est. Paraná - km ²		Perda diária ton/dia		Perda ton/ha/dia		Perda ton/ha/ano	
		Serra Geral	Basalto	SG	B	SG	B	SG	B
Ivaí	100	105.800	22.800	13.300	6.200	1,26	2,72	460	992

De acordo com os estudos realizados por ALEXANDRE (1982), a quantidade de elementos e compostos retirados anualmente da Bacia hidrográfica do alto do rio Paraguai, a montante de Corumbá, é a seguinte:

Área drenada	Material em solução	Material em suspensão
aprox. 250.000 km ²	2,83.10 ⁶ ton/ano	1,96.10 ⁶ ton/ano

6.1.5. Classificação das águas dos rios e lagos

As águas dos rios e lagos podem ser divididas em duas grandes classes: águas sulfatadas e águas carbonatadas. Foi visto como o clima determina, pelo menos em parte, a sua composição. O CO₃²⁻ vem do H₂CO₃, chuva e matéria orgânica; SO₄²⁻ da oxidação da FeS₂ ou

solução de gipso e pode ser reduzido a H_2S . As origens são semelhantes às das águas subterrâneas. As águas carbonatadas são mais comuns e encontram-se em climas tropicais, temperados e subtropicais e as águas sulfatadas em regiões áridas.

6.2. O oceano

6.2.1. A composição química da água do mar

1) Definições e conceitos

Quando se discute a água do mar, usa-se comumente duas quantidades arbitrárias: o grau de cloro e a salinidade.

a - O grau de cloro existente na água do mar é determinado em laboratório pela precipitação dos halogênios com um sal de prata e é essencialmente igual à quantidade total de Cl^- , Br^- e I^- , contidos em 1 kg de água do mar, admitindo que o Br^- e o I^- foram substituídos pelo Cl^- .

b - A salinidade é a soma total do material sólido em gramas, contido em 1 kg de água do mar, quando todo o carbonato é convertido em óxido; Br^- e I^- são substituídos por Cl^- e a matéria orgânica é completamente oxidada.

Tanto o grau de cloro como a salinidade são expressos em g/kg ou partes por mil (‰). No oceano aberto, a salinidade média é 35‰ (MASON, 1962).

. Distribuição vertical de salinidade - A salinidade da água do mar diminui com a profundidade até aproximadamente 1000 m, depois torna-se homogênea, mostrando somente pequenas variações.

. Distribuição horizontal superficial - De um certo modo, a salinidade das águas superficiais do mar é função do clima. Onde tem pouca pluviosidade e a evaporação é rápida, ocorre concentração. Também varia pelas águas trazidas pelos rios, ocorrendo portanto, variações locais. A salinidade é mínima perto do equador e máxima na latitude $20^\circ - 30^\circ$.

2) Os constituintes

a - Os constituintes maiores segundo MASON (1962), são Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} , Br^- e Sr^{2+} . As concentrações de espécies químicas das águas do mar não variam muito nem horizontal nem verticalmente, salvo nas regiões de desembocadura dos rios onde ocorre uma quantidade maior de sais trazidos pelos rios.

b - Constituintes menores, tais como PO_4^{3-} , NO_3^- e SiO_2 , que são nutrientes para o

plancton ou são retirados para a formação de esqueletos silicosos, mostram variação vertical assim como o pH, gases dissolvidos e temperatura.

c - A temperatura é quase 0°C a 1000 m de profundidade; o pH da superfície varia de 8 - 8,4 e diminui para 7,6 - 7,8 com a profundidade; o oxigênio diminui para baixo até a profundidade onde a temperatura é constante e depois aumenta.

Os constituintes de maior importância dissolvidos na água do mar encontram-se na Tabela 6.15.

Tabela 6.15 - Os constituintes de maior importância dissolvidos na água do mar (mg/l).

Constituintes	MASON (1962)	CULKIN (1965)
Cl ⁻	18,980	19,353
Br	0,065	0,067
SO ₄ ²⁻	2,649	2,712
HCO ₃ ⁻	0,140	0,142
F ⁻	0,001	0,001
H ₃ BO ₃	0,026	B
Mg ²⁺	1,272	1,294
Ca ²⁺	0,400	0,413
Sr ²⁺	0,008	0,008
K ⁺	0,380	0,387
Na ⁺	10,556	10,760
	-----	-----
	34,477	35,141

d - Elementos no oceano (MASON, 1962). O I é encontrado nas cinzas de algas. Está presente como I⁻; os organismos retiram I⁻ da solução. O F⁻ foi encontrado nas carapaças dos moluscos. O N está presente como NH₄⁺ é mais abundante perto de recifes de coral, originando-se da decomposição da matéria orgânica. O P é encontrado como PO₄³⁻. A SiO₂ é retirada pelos organismos. O B encontra-se na água e nas cinzas de plantas aquáticas. A origem é vulcânica provinda de fontes submersas. Os Li, Rb, Ce e As também são encontrados nas águas. Os Ni, Co, Zn, Ba e Sr encontram-se nas cinzas de plantas aquáticas. Os Al e Fe estão presentes somente em pequenas quantidades nas águas. O Mn encontra-se como óxido no fundo oceânico e o Cu e o Pb

nos corais. A Ag está presente até 1 - 2 g/ton e o Au foi encontrado com teores de 5 - 6mg/100 l de água perto de um fjord na Noruega. O Ra produz a radioatividade de sedimentos marinhos.

Elementos traços presentes na água do oceano (MASON, 1962), (Tabela 6.16).

Tabela 6.16 - Elementos traços na água do oceano (MASON, 1962) - mg/l.

B	4,6	4,8
V	0,0003	0,002
Ni	0,0001	0,0005
Co		0,0001
Ti	0,001	0,009
Mn	0,0007	0,001
Cu	0,001	0,01

3) Outros compostos nas águas do mar

a - Os carbonatos. Apesar de serem constituintes menores, são importantes porque são trazidos pelas águas dos rios, e são substâncias que são mais retiradas pelos organismos (corais, conchas dos moluscos, etc.). Podem também precipitar.

A água do mar é uma solução concentrada e extremamente complexa, contendo eletrólitos e mais uma abundância de matéria orgânica viva e morta.

A análise de água do mar perto da superfície deu como concentração de Ca^{2+} cca 0,01 M e de CO_3^{2-} cca 0,002 M (MACKENZIE & GARRELS, 1966). O produto iônico é $2 \cdot 10^{-5}$ que é, grosso modo, 400 vezes o produto de atividade de calcita, que é $4,5 \cdot 10^{-9}$. Significaria isto que a água do mar é enormemente saturada em CaCO_3 , ou esse fato é devido a algum fator relativo à solubilidade?

Usando a força iônica da água do mar como sendo 0,7, em tal solução o coeficiente de atividade (γ) de um íon divalente deveria ser 0,23.

$$\gamma = -\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^\circ B \sqrt{I}} \quad (\text{Debye-Hückel})$$

onde: a_i° = o diâmetro do íon (tabelado)

A e B = constantes com T e P específicos (tabelado)

Com esse dado pode ser calculado o produto de atividade, que será:

$$|Ca^{2+}| |CO_3^{2-}| = 0,01 \cdot 0,28 \cdot 0,002 \cdot 0,20 = 1,1 \cdot 10^{-7}$$

O mais exato é: para $\gamma Ca^{2+} = 0,28$ e para $\gamma CO_3^{2-} = 0,20$.

Mas isto ainda é 20 vezes maior que a atividade de equilíbrio de aragonita. Reação de Ca^{2+} como SO_4^{2-} reduz a concentração do Ca^{2+} livre para 91% e CO_3 com Mg para cca 9%. Isso significa que o produto de atividade deve ser mudado:

$$0,91 \cdot 0,09 \cdot 1,1 \cdot 10^{-7} = 9 \cdot 10^{-9}$$

Assim admite-se que a água do mar é aproximadamente saturada com $CaCO_3$. Isso é razoável, desde que foi observado que o $CaCO_3$ está em processo de dissolução em algumas partes do oceano e em precipitação em outras partes. A precipitação é favorecida quando a água é quente e o CO_2 é perdido através de evaporação e fotossíntese. Água fria é abundante em CO_2 que promove a dissolução. Ex.: é raro o $CaCO_3$ no fundo do oceano abaixo de 4000 m de profundidade. O $CaCO_3$ que precipita da água do mar pode ser ou calcita ou aragonita e a precipitação pode ocorrer ou inorganicamente ou através de organismos. É uma questão de energia livre de formação (MACKENZIE & GARRELS, 1966).

$$\Delta G^\circ \text{ calcita} = 11,38 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta G^\circ \text{ aragonita} = 11,13 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{aragonita}} - \Delta G^\circ_{\text{calcita}} = -0,25 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta G^\circ < 0 \rightarrow \text{calcita é a forma estável}$$

b - SiO_2 - Também é retirada por radiolários, diatomáceas, esponjas silicosas, etc.

c - PO_4^{3-} - Utilizado para formação de ossos de animais e após a morte deles volta para a solução.

d - K^+ e SO_4^{2-} - A relação Na/K ainda é mais reduzida na água do mar. Retido o K^+ nas argilas, glauconita e sendo absorvido também por certas algas.

e - Cl^- - Nos oceanos a proporção é:

$$rCl > rSO_4 > rCO_3$$

$$rNa > rMg > rCa$$

4) Gases

A solubilidade dos gases varia com a temperatura, pressão e salinidade. No Oceano Ártico dissolve-se mais ar que nas regiões tropicais e também mais O_2 .

Tabela 6.17 - Solubilidade de alguns gases na água do mar (MACKENZIE & GARRELS, 1966) - mg/l.

O ₂	0	-	9,0
N ₂	8,4	-	14,5
CO ₂	34,0	-	56,0
Ar	0,2	-	0,4
He e Ne		1,7.10 ⁻⁴	
H ₂ S		0,22 ou mais	

As águas da superfície estão em equilíbrio ou quase em equilíbrio com O₂ e o N₂ do ar.

Tabela 6.18 - Variação da solubilidade de N₂ e O₂ na água do mar com a temperatura (MACKENZIE & GARRELS, 1966).

Temperatura em °C	N ₂ dissolv. mg/l	O ₂ dissolv. mg/l
0	15,60	8,18
10	12,47	6,45
15	11,34	5,83
20	10,41	5,31

O papel de O₂ é para manter a vida dos organismos marinhos e para oxidar a matéria orgânica morta, formando o CO₂, que mantém o CaCO₃ em solução e regula o clima.

CO₂ livre ou meta-combinado chega ao oceano de várias formas. Pode ser absorvido da atmosfera, originando-se da decomposição da matéria orgânica e fontes vulcânicas submarinas também contribuem. Além disso, é liberado pelos corais e animais de carapaça. A média é de 45 mg/l. Não existe grande variação com a profundidade. Existe um intercâmbio em CO₂ liberado da água no clima quente e absorvido no clima frio.

5) *Influência dos organismos vivos sobre o oceano*

Os organismos vivos, em crescimento, absorvem grandes quantidades de C, H₂, N₂ e O₂, os constituintes principais de seus tecidos. Depois da morte, esses elementos são liberados. Onde tem vida o CO₂ é abundante; H₂O, CO₂ e sais de NH₄⁺ são os produtos principais da decomposição. A matéria orgânica reduz os sulfatos da água do mar para enxofre (S) que forma o

H₂S. Parte desse H₂S é perdido para a atmosfera; outra parte reage com os silicatos e outras espécies para formar pirita e marcassita no fundo do oceano (MASON, 1962).

6.2.2. Ganhos e perdas do oceano

No mar, ocorrem muitas reações que alteram o balanço das substâncias dissolvidas. A adsorção e a troca das bases pelas partículas dos sedimentos removem alguns íons da solução; outros íons reagem com o material sedimentar para formar novos minerais, como por exemplo, a glauconita e a phillipsita. A matéria orgânica retira CaCO₃ e SiO₂. A quantidade total de sólidos dissolvidos no oceano, admitindo uma salinidade média de 35‰ e uma massa de 1413.10²¹ g, é de 49,5.10²¹ g (MASON, 1962).

6.2.3. Balanço da matéria dissolvida na água do mar

Acredita-se, em geral, que o oceano está em larga escala em uma condição de equilíbrio dinâmico (steady state), no qual a quantidade de um elemento introduzido por unidade de tempo é equilibrada por uma quantidade igual depositada, nos sedimentos. Aceitando-se esta hipótese, pode-se definir então um tempo de residência em anos para cada elemento, sendo a quantidade total daquele elemento em solução nos oceanos, dividida pela quantidade anual introduzida pelos rios (MASON, 1962).

Assim, o sódio (Na⁺) tem tempo de residência mais longo, e reflete uma falta de reatividade do sódio no ambiente marinho. Não é incorporado aos minerais sedimentares comuns, não sendo removido pelas reações biológicas (MASON, 1962).

Os cátions abundantes, tais como, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ têm tempos de residência da ordem de 10⁷ de anos. Os elementos pouco abundantes na água do mar têm tempos de residência curtos. O do Mn²⁺ é baixo, 1400 anos, estando relacionado com sua remoção da solução mediante processos de oxidação para o estado trivalente, e tetravalente, precipitando como nódulos de óxido de manganês, tão comum nos fundos dos oceanos (MASON, 1962).

O silício e o alumínio também têm tempo de residência muito curto. O silício (Si) é removido pela atividade dos organismos e o alumínio (Al) provavelmente é removido da solução sob a forma de minerais do grupo dos argilominerais recentemente precipitados.

Os radioisótopos do Sr e Cs têm tempos de residência que são muito altos relativamente às suas meias-vidas. Conseqüentemente, os radioisótopos destes elementos não precipitam rapidamente e estão disponíveis para os organismos marinhos (MASON, 1962).

Para se poder avaliar as quantidades enormes de STD levados pelos rios para o

oceano, calcula-se o tempo que levaria para os fluxos dos rios sozinhos alcançarem quantidades oceânicas. Estes tempos variam consideravelmente e somente o Cl⁻ requereria mais que 100 milhões de anos. Uma correção deve ser feita para os elementos cíclicos da atmosfera (Na⁺ e Cl⁻). Os outros constituintes maiores derivam-se da alteração das rochas (MASON, 1962).

O tempo, sem correção, para os sais cíclicos e o tempo de armazenamento é expresso em:

$$\lambda = \frac{A}{dA/dt'}$$

onde: A = a quantidade total de constituinte no oceano

dA/dt = quantidade em solução introduzida pelos rios, por unidade de tempo

Cálculos de tempo de residência podem ou não conter correção para a matéria cíclica. Também a quantidade do constituinte, em suspensão, no oceano ou rio pode entrar nos cálculos do tempo de residência.

Determinações de ¹⁴C sugerem que, em média, toda a água do oceano é renovada a cada 40.000 anos.

A importância do potencial iônico, como medida do comportamento de um elemento em solução na água do mar, mostra por exemplo, que dos metais alcalinos, todos com potencial iônico baixo, somente o Na permanece em grande extensão no mar; o K é pouco, o Rb e o Cs são mais removidos. Os elementos alcalino-terrosos são grandemente removidos. A atividade biológica é responsável pela extração do Ca. O Sr fica quatro vezes mais que o Ca em permanência. As quantidades muito pequenas dos elementos tri, tetra e pentavalentes, na água do mar, refletem os seus potenciais elevados, fazendo que eles sejam precipitados quase totalmente (MASON, 1962).

Um aspecto notável é a porcentagem muito baixa de certos elementos venenosos na água do mar. Por exemplo, Se e As, que formam ânions complexos solúveis, deveriam se acumular com o tempo. Portanto, deve existir algum processo ativo que os elimina.

Os fatores controladores das concentrações de Zn, Cu, Pb, Bi, Cd, Ni, Co, Hg, Ag, Cr, Mo, W e V, na água do mar foram estudados por KRAUSKOPF (1956). Os processos investigados por ele são:

- . precipitação de compostos pouco solúveis
- . precipitação pelo íon S em regiões de potencial de oxidação baixo
- . adsorção por materiais como sulfeto ferroso, óxido férrico hidratado, dióxido de manganês hidratado e argila
- . remoção metabólica pelos organismos.

A precipitação de compostos pouco solúveis não pode ser responsabilizada pelas concentrações observadas. A precipitação pelo íon S é um mecanismo de controle possível para somente alguns dos elementos. A adsorção é um mecanismo possível para todos os elementos, excetuando V, W, Ni, Co e Cr. O Cr pode ser removido pela redução localizada e os outros quatro elementos por processos biológicos. Provavelmente, alguns íons na água do rio precipitam como compostos pouco solúveis, logo que entram no mar, por causa da diferença do ambiente químico.

Alguns elementos são removidos da solução pelas reações complexas entre íons em solução e o material sólido; por exemplo, partículas em suspensão ou sedimentos do fundo. Este processo chama-se halmirólise. Um exemplo de halmirólise é a acumulação de material radioativo nas camadas superiores dos sedimentos do mar profundo. A desintegração do U-238 na água do mar resulta na produção de Th-230 ($T = 83.000$ anos), que é precipitado quase que totalmente, acumulando-se nos sedimentos do fundo, conferindo-lhes uma radioatividade anormalmente alta.

Ainda a atividade biológica é importante no controle não somente de elementos como Ca, mas também como do Cu, V e Pb. Por exemplo, as concentrações de Cu e Fe são extremamente baixas nas águas do mar porque são constituintes do sangue de muitos animais marinhos.

Para exemplificar, o balanço dos elementos e compostos trazidos pelas águas dos rios para o mar é dependente de algumas reações que podem ocorrer.

A assunção da constância da composição química das águas dos oceanos necessita que o excesso dos contribuintes dissolvidos levados pelos rios para os oceanos sejam removidos.

Segundo MACKENZIE & GARRELS (1966) e postulando um modelo de "steady-state" para o oceano, leva à suposição que a remoção dos sólidos dissolvidos de origem fluvial ocorre como minerais de sedimento marinho, como constituintes dissolvidos na água de poros nos sedimentos e como material cíclico através da atmosfera. Para dispor desses sólidos dissolvidos, é necessária a síntese de argilominerais típicos a partir de alumino-silicatos degradados antes que eles sejam soterrados nos sedimentos por reações do tipo:



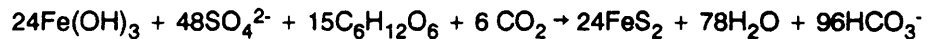
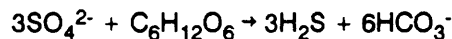
Tal síntese química mesmo que não seja estrutural, implica no controle das maiores relações iônicas na água do mar e a P_{CO_2} da atmosfera, por equilíbrio envolvendo alumino-silicatos.

1) Reações envolvendo os sulfatos (SO_4^{2-})

As águas dos rios contêm cca 11,2 mg/l de SO_4^{2-} originando:

- . da oxidação da pirita e dissolução do gipso e anidrita;
- . oxidação de H_2S proveniente da matéria orgânica;
- . atividade industrial.

Ainda \pm 2,5 mg/l de SO_4^{2-} são adicionados à água dos rios por processos atmosféricos. Esse SO_4^{2-} é retirado da água do mar pela formação de pirita com redução de SO_4^{2-} e reações com minerais que contêm Fe.



Como se observa nessas reações, duas vezes mais HCO_3^- é liberado que SO_4^{2-} consumido. Uma outra parte do SO_4^{2-} é removido como CaSO_4 (evaporitos, gipso e anidrita de bacia) e uma parte levada aos continentes por processos atmosféricos. Assim todo o SO_4^{2-} é utilizado.

2) Carbonatos

Algum Ca^{2+} foi removido como CaSO_4 , o resto vai para a formação de calcita e/ou aragonita e dolomita. Desta forma, algum Mg^{2+} é removido também.

Até agora SO_4^{2-} e Ca^{2+} foram completamente utilizados, 9% de Mg^{2+} e 43% de HCO_3^- original que não reagiram. Os produtos são: pirita, gipso, aragonita e/ou calcita magnesiânica. O HCO_3^- levado pelos rios para o oceano é usado nos sedimentos oceânicos.

3) Cl⁻ e Na⁺

O Cl^- e o Na^+ são removidos como halita; outra parte fica na água intersticial nos sedimentos e outra parte vai para a atmosfera.

4) SiO_2 e minerais aluminossilicatados



Este processo denomina-se "reação reversa de alteração" (MACKENZIE & GARRELS, 1966) onde novos minerais são formados a partir de argilas alteradas, constituintes dissolvidos e CO_2 liberado. Isto acontece ao contrário no processo de alteração onde produtos alterados são formados, CO_2 é consumido e constituintes dissolvidos liberados. A "alteração reversa" evita a acumulação de metais

alcalinos e HCO_3^- no oceano, porque com este processo são removidos Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SiO_2 e HCO_3^- . O Na^+ restante é trocado com o Ca^{2+} . O Ca^{2+} liberado combina com os bicarbonatos para formar calcita e/ou aragonita.

Essas reações de "alteração reversa" com a remoção do HCO_3^- e metais alcalinos do sistema oceânico, previnem que o oceano alcance uma composição de um lago de soda. Também síntese química de argilominerais típicos no sistema oceânico implica que estes minerais estão em equilíbrio, ou quase, com a solução aquosa da composição da água oceânica média e não devem ser alterados significativamente quando entram no oceano como partículas alógenas.

Conseqüentemente, a composição química da água do oceano não é o resultado da evaporação da água dos rios, o que levaria a um lago de soda, mas é controlada numa extensão grande por interação entre constituintes dissolvidos de origem fluvial e sedimentos suspensos. Como a reação envolve liberação de CO_2 para a atmosfera, é possível que a pressão do CO_2 da atmosfera seja mantida por tal reação (MACKENZIE & GARRELS, 1966).

7. ISÓTOPOS NATURAIS E ARTIFICIAIS E SUA APLICAÇÃO NA HIDROGEOLOGIA

7.1 Isótopos Naturais

7.1.1 Generalidades

Já em tempos passados, foi observado que existem variações no mesmo elemento químico. Não nas suas propriedades químicas, mas nas propriedades radioativas. THOMSON (1913, in: RANKAMA, 1954) descobriu a existência dos isótopos que não podem ser separados quimicamente (o nome vem do grego $\iota\sigma\sigma$ = igual, $\tau\omicron\pi\omicron\sigma$ = lugar; portanto, ocupam o mesmo lugar na tabela periódica). Pesquisas posteriores revelaram que existem outras diferenças também.

A molécula da água pode variar com relação aos isótopos de hidrogênio da seguinte maneira: $^1\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O} = 18$, $^2\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O} = 19$, $^2\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O} = 20$, $^3\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O} = 21$. Estas moléculas não têm as mesmas propriedades físicas e químicas. Por exemplo, no que diz respeito a:

- . Frequência. A frequência de vibração é diferente. Isto tem importância porque sempre várias moléculas estão presentes. Um átomo leve pode participar mais facilmente de uma reação química.

- . Rotação. A molécula gira ao seu redor com uma velocidade de rotação que é função da sua massa.

- . Translação. Uma molécula pesada se locomove mais dificilmente.

- . Reações químicas. As reações químicas são modificadas.

7.1.2. Distribuição dos radioisótopos

1) Produção

A produção dos radioisótopos varia com (FAUL, 1954):

- . Altitude. Com altitudes baixas, existe uma diminuição da radiação cósmica e aumento da densidade do ar; portanto a produção máxima encontra-se cca de 15 km de altitude.

- . Latitude. Nos polos magnéticos, as partículas cósmicas não são desviadas, portanto existe a produção máxima nos polos.

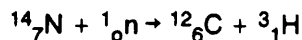
- . Tempo. Existe uma variação de produção em relação ao tempo. Foi provado o relacionamento dos ciclos solares com a produção. Durante a atividade solar máxima e mínima, há maior produção.

7.1.3. Isótopos de hidrogênio e sua aplicação

1) Introdução

Os dois isótopos de hidrogênio que são utilizados na hidrogeologia são: ^2H e ^3H (deutério, trítio).

O ^3H é formado nas altas camadas da atmosfera pela ação de raios cósmicos de alta energia (MARCÉ et al., 1970).



A presença do ^2H é medida com espectrômetro de massa e é estável e a do ^3H , em medir a radioatividade da amostra da água.

$$\lambda = 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ dps/átomo} \quad T_{\frac{3}{2}} = 12,35 \text{ anos}$$

onde: λ = constante de desintegração

dps = desintegração por segundo

T = meia-vida ou período

O teor de ^3H é expresso em unidades de trítio (UT) ou:

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

$$= 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ Ci/g de água, ou}$$

$$= 3,22 \cdot 10^{-9} \text{ nCi/ml de água, ou}$$

$$= 7,2 \text{ dpm/l de água}$$

O teor médio constante na água da chuva é cca 10 UT no hemisfério sul.

2) Aplicação

Existem várias aplicações do estudo do trítio na hidrogeologia:

a - Medidas hidrológicas de superfície. Este serve para determinar experimentalmente o coeficiente de escoamento de uma bacia hidrográfica.

b - Datação das águas subterrâneas. A datação das águas subterrâneas de idade recente é possível pela medida de diminuição dos radioisótopos. Num aquífero, onde não tem mistura, a concentração inicial (C_0) dos radioisótopos diminui segundo a fórmula da equação da desintegração radioativa:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

onde: C_t = concentração de ^3H no instante "t"

C_0 = concentração inicial de ^3H

λ = constante de desintegração do ^3H

t = idade da água

$$t = \frac{T}{\ln 2} \cdot \ln \frac{C_o}{C_t}$$

Utiliza-se para águas infiltradas depois de 1952. Ex:

Nível natural	10 UT
1 período	5 UT
2 períodos	2,5 UT
3 períodos	1,25 UT
4 períodos	0,62 UT

(que seriam águas mais antigas que 35 a 40 anos)

c - Como traçador natural. Utiliza-se para determinar o tempo de trânsito da água da chuva até o aquífero.

d - Origem da água. Neste estudo, utiliza-se o isótopo ^2H , juntamente com o do ^{18}O . Correlacionam-se estes isótopos, na água da chuva com a água do aquífero.

7.1.4. Isótopos de Oxigênio e suas aplicações

1) Introdução

Existem três isótopos estáveis de oxigênio: 16, 17 e 18. Existem ainda outros de vida muito curta: 14, 15 e 19 (RANKAMA, 1954).

Experiências mostraram que a água em estado líquido é mais rica em ^{18}O do que em estado de vapor (FRITZ & FONTES, 1980).

$$\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{liq.}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{vap.}}} > 1 \rightarrow \delta = \text{fracionamento}$$

δ é a relação entre uma amostra e um padrão

$$\delta = \left[\frac{(R_{\text{amostra}} - R_{\text{SMOW}})}{R_{\text{SMOW}}} \right] \times 1000 \quad \text{ou} \quad \delta = \left(\frac{R_A}{R_P} - 1 \right) \cdot 1000$$

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

SMOW = Standard Mean Ocean Water

A composição isotópica da chuva é uma função de temperatura de condensação.

A relação e o teor em ^{18}O e ^2H de uma água pode reconstituir sua origem. Os isótopos pesados condensam-se primeiramente, seguindo-se uma mudança na composição. A composição isotópica de oxigênio na água depende:

. Efeito da latitude. Através de evaporações e precipitações sucessivas, o vapor e o respectivo precipitado serão progressivamente empobrecidos em ^{18}O a medida que se afasta do equador.

. Efeito de altitude. Perda crescente em ^{18}O com o aumento proporcional de altitude principalmente em regiões acidentadas.

. Efeito de longitude (continental). O teor em ^{18}O diminui com o progressivo afastamento da linha da costa.

2) Aplicação

a - Estudo de origem das águas. A relação do ^2H ou D - ^{18}O é linear ($y = ax + b$). Utiliza-se o gráfico com a precipitação mundial ou linha meteórica mundial como referência.

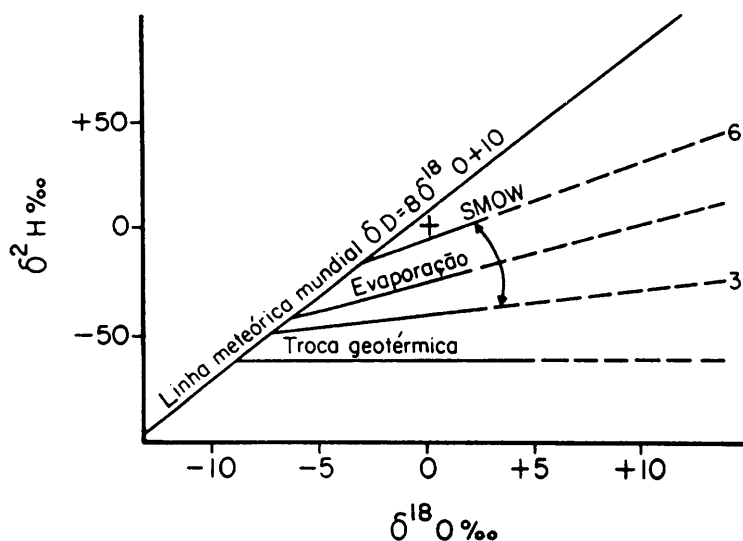


Figura 7.1 - Linha meteórica mundial (CRAIG, 1961).

$$\delta\text{D ou } \delta^2\text{H} = (8,17 \pm 0,08) \delta^{18}\text{O} + (10,56 \pm 0,64) \text{‰}$$

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + d \longrightarrow d = \text{excesso de } ^2\text{H}$$

Podem ocorrer vários fenômenos que são visíveis na linha:

. Condensação (precipitação):

- inclinação constante 8: fenômeno termodinâmico (equilíbrio)

- caso geral: $d = \pm 10$ (precipitações oceânicas)

- caso particular: $0 < d < + 30$ (precipitação de vapor de origem local)

. Evaporação

$$\delta^2\text{H} = a \delta^{18}\text{O} + b \longrightarrow 3 < a < 6$$

b é variável e função de a e da composição isotópica δO no início do processo de evaporação

. Troca geotérmica

$$\delta^2\text{H} = C$$

Somente $\delta^{18}\text{O}$ varia porque a troca isotópica com as rochas diz respeito ao oxigênio, enquanto o teor em ^2H não é afetado.

b - Estudo do balanço hidrológico

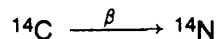
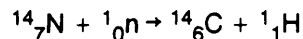
c - Determinação do local da recarga. Em certos lugares, foram obtidos valores resultando a existência de um empobrecimento do ^{18}O de 0,28 ‰ até 0,3 ‰ para cada 100 m no aumento da altitude. Ex. de correlação de ^{18}O com a altitude nas águas subterrâneas na Itália (FRITZ & FONTES, 1980):

	$\delta^{18}\text{O}$	altitude (m)
Acquasanta	-9,66	1.370
Antrodocco	-9,40	1.240
Cotilia	-9,33	1.220
Monte Sant'Angelo	-8,62	1.000
Tivoli	-7,36	640

7.1.5. Isótopos de Carbono e suas aplicações

1) Introdução

Existem dois isótopos estáveis de carbono: ^{12}C e ^{13}C . Os isótopos radioativos são ^{10}C , ^{11}C , ^{14}C e ^{15}C . Só o ^{14}C é natural, formando-se na alta atmosfera.



$$T_C = 5730 \pm 30 \text{ anos}$$

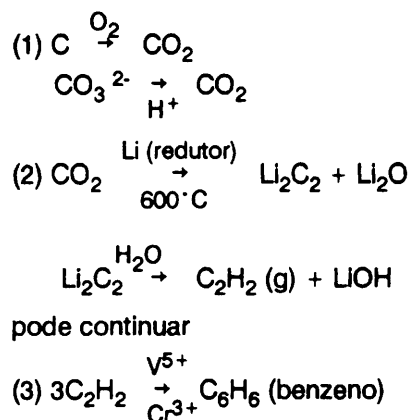
Os dois principais reservatórios do carbono na natureza são a biosfera e os carbonatos, que são isotopicamente separados por 2 mecanismos diferentes de reações (BATARD et al., 1980):

. Efeito cinético, que ocorre durante a fotossíntese. Por este mecanismo ocorre um enriquecimento preferencial do isótopo ^{12}C .

. Efeito do processo de equilíbrio. O sistema $\text{CO}_2\text{-HCO}_3\text{-CaCO}_3$ do oceano

encontra-se em processo de equilíbrio que favorece a presença de ^{13}C no HCO_3^- ; pois o CO_2 portador do isótopo pesado requer maior energia para voltar à atmosfera. No CO_2 atmosférico $\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$; nas plantas terrestres, gramíneas tropicais $\delta^{13}\text{C} = -11\text{‰}$ e nas plantas arbóreas e gramíneas de clima temperado $\delta^{13}\text{C} = -20 \text{‰}$ PDB. Para calcários marinhos $\delta^{13}\text{C} = 0$ a $+$ ‰ e para calcários de água doce $\delta^{13}\text{C} = -10$ a -13‰ PDB.

No estudo de ^{14}C , mede-se o C ou CO_2 (MANGANO et al., 1969). As fases são as seguintes:



2) Unidades de Medida

a - ^{14}C % N.B.S. (National Bureau of Standard)

$$C = \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_A \times 100 \text{ pmc (percent of modern carbon)}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_P}$$

100 pmc = 0,95.13,56 dpm/g de carbono (desintegração por minuto por grama de carbono);

Mede-se a atividade específica do carbono na atmosfera que é o número de raios emitidos por grama.

$$t = \frac{T}{\ln 2} \cdot \ln \frac{N_0}{N_t}$$

$$^{14}\text{C}_t = \frac{5568}{0,693} \cdot \ln \frac{N_0}{N_t} = 8033 \ln \frac{N_0}{N_t}$$

b - ^{13}C ‰ PDB (Pee Dee Belemnites Formation - USA)

3) Aplicação

a - Na Paleontologia, para calcular paleotemperaturas (MASON, 1962)

$$t^{\circ}\text{C} = 147,7 - 14,8 \delta^{13}\text{C} + 0,266 (\delta^{13}\text{C})^2$$

onde: $\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C} (\text{CO}_3 \text{ s\u00f3lido}) - \delta^{13}\text{C} (\text{CO}_2 \text{ gasoso})$

Relacionando com a equa\u00e7\u00e3o cl\u00e1ssica de paleotemperaturas:

$$t^{\circ}\text{C} = 16,9 - 4,2 \delta^{18}\text{O} + 0,13 (\delta^{18}\text{O})^2 \text{ (CRAIG, 1965)}$$

onde: $\delta^{18}\text{O} = \delta^{18}\text{O} (\text{CO}_3 \text{ s\u00f3lido}) - \delta^{18}\text{O} (\text{\u00e1gua n\u00e3o de precipita\u00e7\u00e3o})$

b - Estudos no Quatern\u00e1rio

c - Para a data\u00e7\u00e3o de \u00e1guas subterr\u00e2neas antigas

d - Para a determina\u00e7\u00e3o da origem do C na \u00e1gua

7.2. Is\u00f3topos artificiais usados como tra\u00e7adores

7.2.1. Generalidades

Um dos problemas na hidrogeologia \u00e9 a determina\u00e7\u00e3o do sentido de alimenta\u00e7\u00e3o das \u00e1guas ou renova\u00e7\u00e3o num aquifero. Existem tr\u00eas possibilidades para a determina\u00e7\u00e3o deste par\u00e2metro (LALLEMAND, 1969):

- . C\u00e1lculo do balan\u00e7o de \u00e1gua pelas medidas de superf\u00edcie.
- . C\u00e1lculo de velocidade de escoamento no aquifero, que exige medidas de permeabilidade (K), gradiente hidr\u00e1ulico (i) e conhecimento das dimens\u00f5es do aquifero.
- . Medida direta pelos tra\u00e7adores radioativos artificiais (injetados pelo utilizador) e naturais como ^3H e ^{14}C .

7.2.2. Tra\u00e7adores radioativos

1) Escolha do tra\u00e7ador

A t\u00e9cnica \u00e9 uma das mais simples e representa certas vantagens sobre tra\u00e7adores corantes (LALLEMAND, 1969). Por exemplo:

- . Determina\u00e7\u00e3o muito f\u00e1cil, mesmo em concentra\u00e7\u00f5es fracas;
- . medidas no local (emprego de radiois\u00f3topos de energia γ);
- . medida na amostragem (emprego de radiois\u00f3topo de energia β ou γ).

Deve-se levar em considera\u00e7\u00e3o o perigo que representa o uso dessa t\u00e9cnica para os operadores e que as \u00e1guas subterr\u00e2neas podem ficar polu\u00eddas por estes radiois\u00f3topos; por\u00e9m, este inconveniente pode ser limitado pela escolha do tra\u00e7ador.

- . facilmente detect\u00e1vel pelos aparelhos no terreno

- . período curto, no caso do traçador de energia γ
- . concentração máxima admissível

- A possibilidade de fixação no solo, pode ser causada por uma adsorção no solo que se manifesta com a perda do radioelemento, e, neste caso, fica sem efeito a velocidade medida.

Os estudos mostraram que três traçadores podem ser utilizados por causa do seu rendimento de recuperação. São eles:

	Período	Energia
^{35}S	87 dias	β
^3H	12,26 anos	β
^{82}Br	35,9 horas	γ

Outros radioisótopos que poderiam ser empregados são:

^{131}I	8 dias, β , γ
^{51}Cr	27,8 dias, γ
^{24}Na	15 horas, β , γ
^{110}Ag	253 dias, γ
^{59}Fe	45 dias, γ

2) Aplicação

- para medida de velocidade de escoamento
- para o estudo da propagação da poluição

8. ANÁLISE DE ÁGUA E SUAS INTERPRETAÇÕES

8.1 Finalidade das análises

É preciso primeiramente definir qual é o objetivo do estudo para realizar análises adequadas a cada finalidade. Dependendo das finalidades, as variáveis requisitadas seriam as seguintes:

8.1.1 Potabilidade

Verificar as normas vigentes do país e eventualmente as internacionais. Pedir:

. elementos e compostos maiores: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- e/ou CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- ;

. outras variáveis: RS (Resíduo seco a $T = 180^\circ\text{C}$), NO_2^- , NH_4^+ , O_2 dissolvido, DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), F^- e Fe^{2+} ;

. bacteriologia: bactérias coliformes e coliformes fecais;

. substâncias tóxicas: As, CN, Pb, Hg, fenol, etc.

8.1.2. Fins sanitários ou controle de poluição

Dependendo das indústrias possíveis fornecedoras de poluentes, ou outras fontes de poluição (p.ex. lixões, etc.), pede-se como indicador de poluição: medida de alcalinidade, fenol, condutividade elétrica (CE) e pH.

8.1.3. Irrigação

Para poder calcular o SAR (Sodium Absorption Ratio), precisa-se: condutividade elétrica (CE), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , boro (B) e temperatura.

8.1.4. Pecuária

Necessita: Sólidos Totais Dissolvidos (STD, mg/l) ou Resíduo Seco (RS) e condutividade elétrica (CE).

8.1.5. Indústria

Precisa-se: dureza, Fe, Mn, SiO_2 , dependendo da indústria.

8.1.6. Pesquisa científica

Para relacionamento da composição química da água com a litologia, todos os dados são necessários, inclusive os elementos traços.

8.1.7. Prospecção geoquímica

Quando não existem afloramentos, utiliza-se análises químicas das águas das fontes e rios. Depende do elemento.

8.2. Coleta de amostras

A água está num meio que evolui química e biologicamente. P.ex. carbonato de cálcio (CaCO_3), ferro (Fe^{3+}) precipita, algas desenvolvem, etc.

Os seguintes pontos devem ser observados:

- . quantidade de água: 1 - 5 litros
- . tipo de garrafa: garrafas plásticas de polietileno sem cor (não de vidro que contém SiO_2)
- . preparo das garrafas: lavar com detergente, ácido clorídrico diluído (HCl), água destilada e finalmente com a água a ser coletada.
- . coleta de amostras de água: acidificar para os cátions com ácido nítrico (HNO_3) e tratar com clorofórmio para ânions (2 garrafas de 2 litros para cada)
- . acondicionamento das garrafas: preencher com água a ser coletada até a borda da boca da garrafa para não ficar nenhum espaço com ar e fechar hermeticamente como fita crepe.

Obs.: Este procedimento é necessário para não permitir o escapamento dos gases (O_2 e CO_2 dissolvidos) e impedir a entrada do ar que pode provocar reações (oxidação, etc.). É aconselhável manter as garrafas com as amostras de água a uma temperatura de $\pm 4^\circ\text{C}$ (isopor portátil), para evitar reações.

- . anotar local e hora da amostragem
- . medir a temperatura da água e do ambiente
- . verificar a altitude do local (para isótopos)
- . observar as condições locais do terrenos (possibilidade de poluição por indústrias, habitação, lixões, etc.)

- . observar o tempo no momento da coleta e verificar chuvas ocorridas ou não nas última 24 horas, etc.
- . nome do coletor

Existem garrafas especiais para coleta de água para análise de radioatividade e para isótopos.

Para análise de compostos especiais, a coleta deve ser feita de acordo com o "Guia Técnico de Coleta de Amostras de água" (SOUZA & DERÍSIO, 1977, CETESB).

8.3. Medidas físicas, físico-químicas, químicas, organolépticas e bacteriológicas

8.3.1. Medidas físicas e físico-químicas

1) Temperatura

A medida de temperatura deve ser feita no local de amostragem. Existem vários tipos de termômetros. Para a medida da temperatura da água no poço, o termômetro com fio é baixado; um outro tipo consiste de um eletrodo que é colocado na água do poço e o valor da temperatura é lido na superfície. Finalmente, o termômetro comum que mede a temperatura da água na boca do poço no momento de bombeamento.

2) Condutividade elétrica (CE)

A condutividade elétrica da água se mede com condutímetro, portátil, no local. Nos modernos condutímetros os valores de CE ($\mu\text{mho}/\text{cm}$ ou $\mu\text{S}/\text{cm}$) já estão corrigidos de acordo com a temperatura. Se não, então a correção deve ser feita para que os valores sejam dados a $T = 25^\circ\text{C}$, usados internacionalmente (Tabela 8.1).

3) Resíduo Seco (RS)

Evapora-se 1 litro de água a $T = 180^\circ\text{C}$ e se é necessário calcinar para eliminar a matéria orgânica, então a $T = 700 - 900^\circ\text{C}$. A quantidade obtida compreende a soma de STD e ainda material coloidal (p.ex. SiO_2 coloidal).

4) pH

Mede-se o pH com o pHmetro. Esta medida também deve ser feita no local de amostragem.

Tabela 8.1 - Fatores de temperatura para a correção de medições da condutividade elétrica de acordo com a temperatura padrão de referência de 25 °C.

°C	f	°C	f	°C	f
3,0	1,709	22,0	1,064	29,0	0,925
4,0	1,660	22,2	1,060	29,2	,921
5,0	1,613	22,4	1,055	29,4	,918
6,0	1,569	22,6	1,051	29,6	,914
7,0	1,528	22,8	1,047	29,8	,911
8,0	1,488	23,0	1,043	30,0	,907
9,0	1,448	23,2	1,038	30,2	,904
10,0	1,411	23,4	1,034	30,4	,901
11,0	1,375	23,6	1,029	30,6	,897
12,0	1,341	23,8	1,025	30,8	,894
13,0	1,309	24,0	1,020	31,0	,890
14,0	1,277	24,2	1,016	31,2	,887
15,0	1,247	24,4	1,012	31,4	,894
16,0	1,218	24,6	1,008	31,6	,880
17,0	1,189	24,8	1,004	31,8	,877
18,0	1,163	25,0	1,000	32,0	,873
18,2	1,157	25,2	,996	32,2	,870
18,4	1,152	25,4	,992	32,4	,867
18,6	1,147	25,6	,988	32,6	,864
18,8	1,142	25,8	,983	32,8	,861
19,0	1,136	26,0	,979	33,0	,858
19,2	1,131	26,2	,975	34,0	,843
19,4	1,127	26,4	,971	35,0	,829
19,6	1,122	26,6	,967	36,0	,815
19,8	1,117	26,8	,964	37,0	,801
20,0	1,112	27,0	,960	38,0	,788
20,2	1,107	27,2	,956	39,0	,775
20,4	1,102	27,4	,953	40,0	,763
20,6	1,097	27,6	,950	41,0	,750
20,8	1,092	27,8	,947	42,0	,739
21,0	1,087	28,0	,943	43,0	,727
21,2	1,082	28,2	,940	44,0	,716
21,4	1,078	28,4	,936	45,0	,705
21,6	1,073	28,6	,932	46,0	,694
21,8	1,068	28,8	,929	47,0	,683

$$CE_{25} = CE_t \times f$$

Exemplo: Um CE de 1000 foi medido à 22,4°. A CE à 25° é aproximadamente 1000 x 1.055 micromho/cm.

(Retirado do U.S. Dept. Agriculture Handbook 60, tabela 15)

8.3.2. Medidas químicas

1) Os compostos maiores

. ânions: HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-

. Cátions: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Fe^{2+}

2) Alcalinidade

. TA (Titulação alcalimétrica) = $\text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-}$

. TAC (Titulação alcalimétrica completa) = $\text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$

Os títulos TA e TAC são expressos em °F ou CaCO_3 mg/l (com pH = 4,5 é o ponto final de alcalinidade).

3) Acidez

Geralmente são os ácidos presentes na água que provocam acidez com pH abaixo de 4,5.

4) Dureza

A dureza é devida à presença de compostos de cálcio (Ca), magnésio (Mg), bicarbonato (HCO_3), carbonato (CO_3) e cloreto (Cl). Grau de dureza é a quantidade de sais alcalino-terrosos contidos na água. Existem três tipos de dureza:

. dureza total ($DT = D_t + D_p$)

. dureza de carbonatos ou dureza temporária (D_t) que pode ser eliminada com a fervura da água

. dureza permanente (D_p) de não carbonatos (SO_4^{2-} , Cl^-) que não se pode eliminar com a fervura da água.

Os valores de dureza são expressos em graus:

1º francês = 10 mg/l de CaCO_3

1º americano = 17,16 mg/l de CaCO_3

1º de URSS = 2,5 mg/l de CaCO_3

1º alemão = 17,86 mg/l de CaCO_3

No Brasil, usa-se o grau francês. A classificação das águas segundo a dureza encontra-se na Tabela 8.2.

Tabela 8.2 - Classificação das águas segundo dureza.

Muito brandas	7°	ou	70 mg/l de CaCO ₃
Brandas	7 - 14°	ou	70 - 140 mg/l de CaCO ₃
Medianamente duras	14 - 22°	ou	140 - 220 mg/l de CaCO ₃
Bastante duras	22 - 32°	ou	220 - 320 mg/l de CaCO ₃
Duras	32 - 54°	ou	320 - 540 mg/l de CaCO ₃
Muito duras	54°	ou	540 mg/l de CaCO ₃

5) Oxigênio dissolvido (O₂ dissolvido)

Os teores de O₂ dissolvidos mede-se titulometricamente pelo processo Winkler ou com oxímetro. O excesso de O₂ dissolvido pode causar corrosão nas tubulações. Deve ser feito no local.

6) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A medida de DBO fornece valores de oxigênio consumido pela matéria orgânica para sua oxidação. Mede-se o oxigênio no momento da coleta e depois de 5 dias (DBO₅). A diferença foi consumida pela microfauna e microflora. O limite é 3 mg/l de oxigênio consumido. Distingue-se O₂ dissolvido e O₂ consumido.

7) Gás carbônico dissolvido (CO₂ dissolvido)

A medida do teor em CO₂ dissolvido de uma água deve ser feita no local da coleta. Se isso não é possível e os valores são necessários, então calcula-se de acordo com o normograma do ANEXO 1.

8.3.3. Medidas organolépticas

1) Côr

Depende das substâncias dissolvidas. A medida se faz com comparação de uma solução padrão de Pt-Co ou disco colorido.

2) Odor

Dilui-se a água amostrada com água destilada até que nenhum odor seja perceptível. É expresso pelo número de maior diluição que ainda dá um odor. Pode-se definir também o odor como aromático, químico, terroso, etc.

3) Sabor

Dilui-se a água com água destilada e experimenta-se até que ela fique sem sabor. Expressa-se o resultado em número de maior diluição ainda com sabor.

4) Turbidez

É devida à presença de partículas em suspensão (argila, matéria orgânica. etc.). Mede-se com o turbidímetro e a unidade é dada por FTU = Formazin Turbidity Unit.

Estes dados são importantes quando a água destina-se para o consumo público.

8.3.4. Exame bacteriológico

Pede-se: bactérias coliformes - deve ser 0 NMP/100 ml

Escherichia coli - 0 NMP/100 ml

Salmonella - 0 NMP/100 ml

NMP/100 ml = Número Mais Provável em 100 ml de água

A temperatura, pH, CO₂ e O₂ dissolvidos, HCO₃⁻ e exame bacteriológico deveriam ser feitos sempre no terreno ou local da amostragem.

8.4. Métodos e aparelhos de análise

8.4.1. Os métodos

Os seguintes métodos principais estão sendo usados na análise de água:

- . via aquosa, gravimetria, titulação (HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂ e O₂ dissolvidos e dureza);
- . espectrofotometria de absorção atômica: Ca²⁺, Mg²⁺, Ti e um grande número de elementos;
- . fotometria de chama: Na⁺, K⁺, Li⁺;
- . espectrometria de massa que se utiliza para a relação de ¹⁸O/¹⁶O, ²H/¹H, etc.

8.4.2. Os aparelhos

Os aparelhos são os seguintes:

- . Espectrógrafo e quantômetro - utiliza-se na análise de elementos traços quando evapora-se a água e o resíduo é analisado. O quantômetro é um espectrômetro de leitura direta.

- . TECNICON - é um aparelho que faz um grande número de análises, p.ex.: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ti, HCO_3^- , etc.
- . DIONEX - O aparelho é utilizado na determinação de ânions: SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br, F, I, HPO_4^- .
- . HACH Water Analysis Kit - é um espectrofotômetro portátil. Faz um grande número de análises no local (inclusive alguns elementos traços).
- . pH e Ehmetro.
- . Fotômetro de chama - utiliza-se para: Na^+ , K^+ , Li^+ .
- . Espectrofotômetro de absorção atômica. Executa um grande número de análises dependendo de lâmpadas.
- . TAMAM - Mede-se o nível de água, toma amostras, mede a salinidade da água, temperatura, variação de nível de água. É usado nos poços.
- . Ionanalyzer ou Specific Ionmeter - Mede-se a concentração de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , HCO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e além disso Br, Cd^{2+} , Cu^{2+} , CN^- , F, I, Pb^{2+} , etc., dependendo do eletrodo. É portátil.
- . Oxímetro - É um aparelho que mede diretamente a concentração de oxigênio dissolvido.
- . Condutímetro - para medida da condutividade elétrica da água.
- . Coli-Count - É utilizado na determinação bacteriológica no local da coleta.

8.5. Tratamento e apresentação dos resultados das análises

8.5.1. Verificação da validade das análises

Primeiramente é preciso transformar os resultados expressos em mg/l para meq/l (miliequivalente por litro), segundo a regra de Stabler (In: CASTANY, 1967):

$$\text{meq/l ou } r = \frac{P}{\text{Pa}/V} \text{ mg/l}$$

onde: meq/l ou r = miliequivalente por litro ou "reacting value"

P = Peso em mg/l do elemento

Pa = Peso atômico do elemento

V = valência do elemento

$$\text{P.ex.: resultado da análise de Ca} = 40 \text{ mg/l de onde } r_{\text{Ca}} = \frac{40 \text{ mg/l}}{40/2} = \frac{40}{20} = r_{\text{Ca}} = 2$$

8.5.2. Cálculo do erro

Calcula-se o erro da análise da seguinte maneira:

$$e\% = \frac{r \sum p - r \sum n}{r \sum p + r \sum n} \times 100$$

ou seja, a percentagem do erro é a diferença da somatória dos íons positivos e a somatória dos íons negativos, dividida pela soma da somatória dos íons positivos e a somatória dos íons negativos.

Admite-se um erro $\pm 6\%$, ou no máximo $\pm 10\%$ que é o limite para que uma análise seja aceita.

8.5.3. Representação gráfica das análises

Após a verificação da validade das análises, vários tipos de gráficos podem ser utilizados. P.ex.:

1) Gráficos colunares

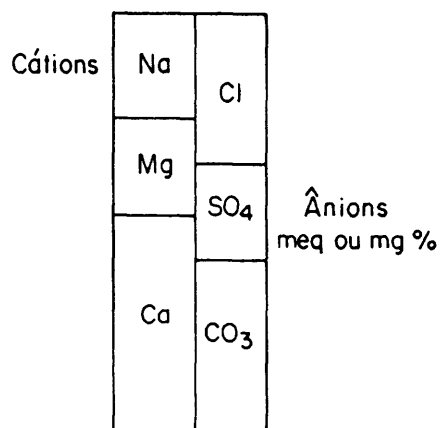


Figura 8.1 - Gráfico colunar (tipo COLLINS, 1923).

Utiliza-se principalmente para representar as proporções das análises em mapas.

2) Diagramas triangulares

Quando existem muitas análises, utiliza-se o diagrama de PIPER (1944) (Anexo 3), juntamente com o mapa geológico ou hidrogeológico.

3) Diagrams radiais

a - Tipo Tickel

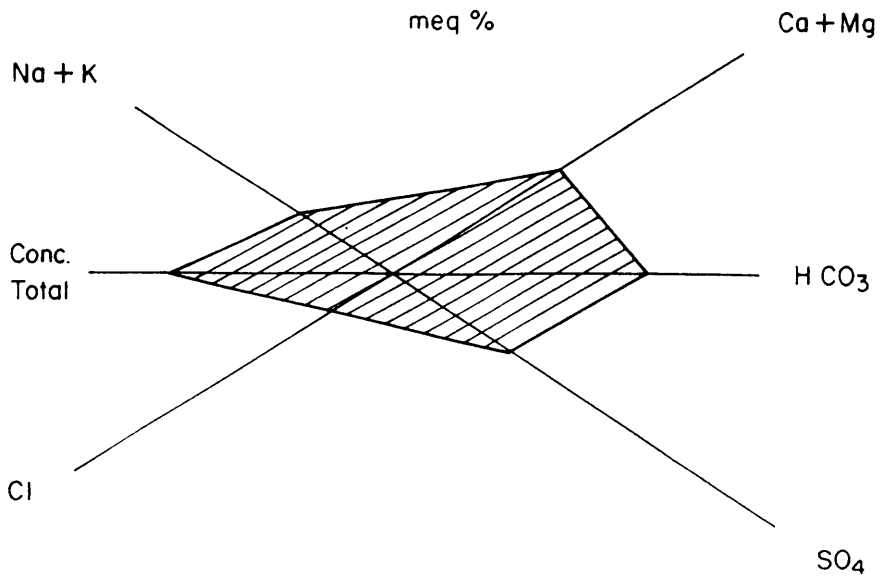


Figura 8.2 - Diagrama radial (tipo TICKELL, 1921).

b - Tipo Girard

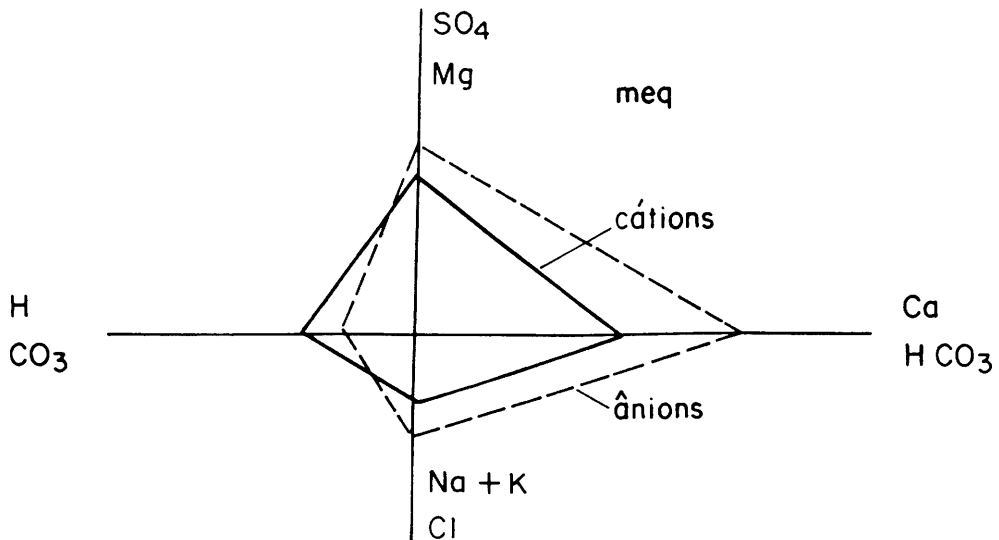


Figura 8.3 - Diagrama radial (tipo GIRARD, 1935).

Existem ainda diagramas circulares de CARLÉ (1956), UDLUFT (1953, 1957, In: MATTHESS, 1982); os diagramas radiais de DALMADY (1927, In: MATTHESS, 1982) e MAUCHA (1932, In: MATTHESS, 1982); e os diagramas multivariáveis de DUROV (In: CASTANY, 1967), SCHWILLE (1957, In: MATTHESS, 1982), LANGLIER & LUDWIG (1942), KASS (1967, In: MATTHESS, 1982) entre outros.

c - Diagrama de Stiff

O diagrama de STIFF (1951) é utilizado juntamente ou em cima de mapas hidrogeológicos.

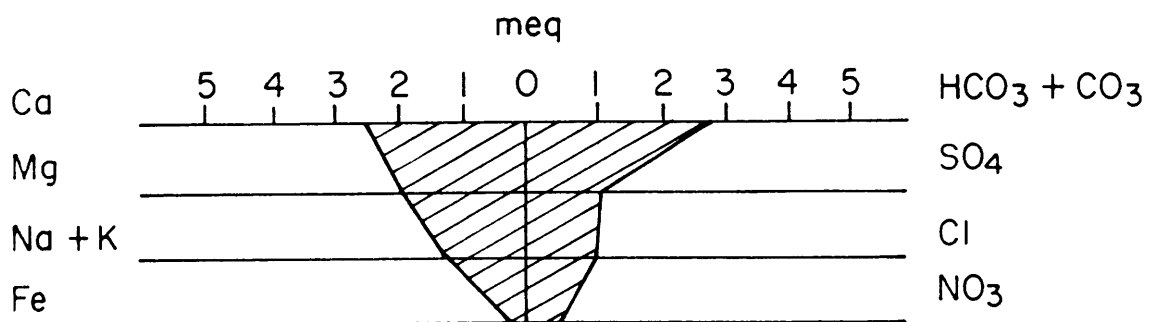


Figura 8.4 - Diagrama de Stiff.

4) Diagramas verticais

a - tipo Schoeller-Berkaloff

Este diagrama (Anexo 4) é bastante difundido para o uso na representação da potabilidade de água. Um outro tipo também semi-logarítmico é de HEM (1959).

b - diagrama de Lemoine

O diagrama de LEMOINE (1974) é um novo gráfico (Anexo 5) para a classificação das águas destinadas à alimentação, potabilidade, indústrias diversas, abastecimento público, irrigação, etc., e, podendo ser utilizados na cartografia (LEMOINE, 1974). Dependendo da finalidade, foram estabelecidas 6 classes (Tabela 8.3, Anexo 5):

Classe 6: serve para todos os fins

Classe 5: potável (indústrias de açúcar, laticínios, conservas, irrigação)

Classe 4: limite de potabilidade e de irrigação.

Classe 3: indústrias de suco de frutas, bebidas, de alimentação, sorvetes

Classe 2: Indústrias têxtil, de papel, refrigeração de máquinas, alvejamento.

Classe 1: cervejarias, costumes.

Tabela 8.3 - Normas de potabilidade e utilização industrial - (Seg. LEMOINE, 1974), mg/l.

	Pb	Se	F	As	Cr-VI	CN	Cu	Co	Mn	Zn	Fenol	STD	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	HCO ₃	NO ₃	NH ₄	NO ₂	SO ₂	H ₂ S	B	pH	dH
Alimentação- Água potável	0,01 0,1	0,05 0,2	1,0	0,05 0,2	0,05	0,01	1,0	0,2	0,1	5,0	0	2000	75	125			250	250		44	0,5	0,1				30°	
Água para refrigeração								0,5	0,5																	5°	
Indústria Laticínios								0,1	0,1		500					30	60			17	Tr	0				18°	
Confeiteira			1,0					1,0	0,1		500		100-500	30			60		66	10		0				6,5 7,0	36° 60°
Bebidas Carb. Suco de fruta			1,0					0,2	0,2		650						250	250								20° 25°	
Consume								2,0	0,2																	6 8	5° 60°
Ind. metal								1,0	1,0				10	5			100	100	200							5°	
Ind. de Açúcar								0,1					20	10			20	20	100							30°	
Ind. de Conserva											650						25			15		0				25°	
Pedreira								0,2	0,2																	7°	
Sorvetes			1,0					0,2	0,2		300												10			20°	
Ind. de Papel								1,0	0,5		500						200						100			20°	
Plásticos transubstâncias								0,02	0,02														25			5°	
Ração								0,05	0,03		100							10,0							0,3		
Irrigação											525		60%	60%	5,0									0,2		7,0	
Ind. de conservas								0,2	0,2		100															9,0	
Ind. de Cadeiras de plástico								0,05			100																

O problema é saber quais dos diagramas se deve utilizar. Diagramas que exprimem valores em percentagem (ex.: Piper) são susceptíveis de interpretações errôneas.

Os diagramas radiais não permitem colocar várias análises sobre um gráfico; portanto, para comparação exata não são bons, mas podem ser úteis quando colocados sobre o mapa para fácil visualização.

Os diagramas verticais seriam mais práticos porque várias análises de água podem ser colocadas sobre um gráfico.

Para a verificação de potabilidade, o diagrama de Schoeller-Berkaloff é o mais utilizado. Para classificação e comparação das águas, o diagrama de Piper é o mais utilizado.

5) Para uso da água para irrigação

Para esta finalidade existe ainda o gráfico de relacionamento de condutividade elétrica com o Sodium Absorption Ratio (SAR) (Anexo 6, e Tabela 8.4). Existe ainda o diagrama de RICHARDS (1954, In: HEM, 1959) e da US Salinity Laboratory (1954) adotado por HEM (1985).

Tabela 8.4 - Classificação das águas para irrigação segundo SAR.

$SAR = r \frac{Na}{\sqrt{Ca + Mg/2}}$			Tipo de água
0	-	10	Excelente
10	-	18	Boa
18	-	26	Regular
26			Mal - perigo de alcalinização

8.5.4. Tratamento automático dos dados

Quando o número dos resultados das análises for grande, é aconselhável o tratamento pelo computador. Existem vários programas para o tratamento de dados hidroquímicos. Entre eles:

. Programa HYCH, que consiste em repetição do bordereau, transformação de mg/l em meq/l, percentagem de cada elemento em relação total dos cátions ou ânions, erro, i.t.b., SAR, relação característica, tal como rMg/rCa, etc.

. Programa HISTO, que são histogramas confeccionados pelo "plotter" do computador.

. Programa GRAD. Relaciona um parâmetro físico com um outro químico em forma de gráfico. P.ex. profundidade do poço ou do nível da água com Na^+ .

. Programa PIPER. É a representação automática do diagrama de PIPER, confeccionado com "plotter".

. Programa AFACO (Análise fatorial de correspondência). Relacionamento da composição química de todos os compostos em forma gráfica.

. Programa CORELE e ACP (Analyse en Composantes Principales). São também programas de correlacionamento.

. Programa WATEQ. Utiliza-se nos estudos termodinâmicos.

8.6. Qualidade das águas

Quase todos os gráficos mencionados servem para classificar uma água de acordo com o cátion e o ânion predominante, porém, tanto para a classificação como para a verificação dos limites de uma água para certa finalidade existem as diversas normas a serem seguidas.

8.6.1. Normas para potabilidade

As diversas normas para potabilidade encontram-se nas Tabelas 8.5, 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, 8.10, 8.11 e 8.12. Estão baseadas em:

. OMS (Organização Mundial de Saúde) - International Drinking Water Criteria (Geneva, 1963)

. EPA (Environmental Protection Agency) - Water Quality Criteria, 1972

. ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas)

. USPHS (United States Public Health Service)

8.6.2. Normas para irrigação (Agricultura)

De acordo com as normas estabelecidas pelo "US Department of Agriculture":

. Temperatura: desejável entre 12° - 18°C ; limite superior 30° - 40°C em qualquer clima

. Matéria em suspensão: máxima 6.000 mg/l

. Dureza: Tabela 8.2

. Composição química:

- Cl⁻ superior a 200-400 mg/l é indesejável para o crescimento de certos vegetais
 - Boro (B), em excesso, atrofia o crescimento das plantas; 2,0 mg/l é o limite máximo e 0,5 mg/l é o desejável
 - Fluoreto (F⁻) teor maior que 200 mg/l causa a morte de certas plantas (p.ex. tomate)
 - Zinco (Zn²⁺) limite 5,0 mg/l - o excesso deteriora o aparelho clorofílico
- Dependendo da vegetação, a classificação de Grillot pode ser utilizada (Tabela

8.13)

8.6.3. Normas para pecuária

Estas normas baseiam-se nas determinadas por McKEE & WOLFF (1966) e são as seguintes:

Aves	2.860 mg/l de STD
Porcos	4.290 mg/l de STD
Cavalos	6.435 mg/l de STD
Gado (leite)	7.180 mg/l de STD
Gado (corte)	10.000 mg/l de STD
Carneiro	12.900 mg/l de STD

8.6.4. Normas para indústrias

As normas para diferentes indústrias encontram-se nas Tabelas 8.14 e 8.15 e os efeitos de certos poluentes na Tabela 8.16.

8.6.5. Normas para recreação

- . bactérias coliformes: limite - NMP 200/100 ml de água
- . pH: 7 que é o pH das lágrimas
- . nas piscinas com tratamento com cloro, o cloro residual: 0,4 - 1,0 mg/l

8.6.6. Normas para piscicultura

- . O₂ dissolvido: mínimo 3 mg/l
- . pH: desejável entre 5 - 9
- . Condutividade Elétrica (CE): máxima 1.500 µmho/cm
- . Sólidos Totais Dissolvidos (STD): limite 3.000 mg/l

- . amônio (NH_4^+): 10 mg/l provoca asfixia para certos peixes
- . fenóis: concentração elevada destrói as paredes celulares
- . detergentes: inferior a 3,0 mg/l não apresenta perigo para a vida dos peixes
- . inseticidas: DDT, Dieldrin, etc., são muito tóxicos para os peixes
- . cromo total: limite 1,0 mg/l
- . fluoreto (F^-): dependendo da espécie pode variar entre 2,3 - 125 mg/l
- . chumbo (Pb^{2+}): excesso de 4,0 mg/l causa morte para um grande número de peixes por asfixia
- . ferro (Fe^{2+}): limite máximo 50 mg/l para grande maioria dos peixes
- . cobre (Cu^{2+}): limite 0,5 mg/l

Para criação de ostras:

- . bactérias coliformes: 70 - 100 NMP/100 ml de água
- . verificar vírus de hepatite

Tabela 8.5 - Normas de Potabilidade

1. Quadro resumo dos diversos padrões de potabilidade Nacionais e Internacionais.

Características	ABNT - PB - 19		Organização Mundial de Saúde		U.S.P.H.S.	E.P.A. (1976)
	Recomendado	Tolerado	Permissível	Excessivo		
Físicas						
Turbidez	1	5	5	25	5	
Cor	10	30	5	50	15	
Odor	Inobjetivo		Inobjetivo		3	
Sabor	Inobjetivo		Inobjetivo		Aus. sabor	
Radiação						
α - pCi/l	1					15
β - pCi/l	10					
radium ²²⁶ -pCi/l	3					5
strontium ⁹⁰ -pCi/l	5					
Obs.: pCi = pico Curie Curie = 10 ⁻¹² pcurie						
Químicas						
pH	de saturação		7,0-8,5	6,5-9,2		
Sólidos totais	500	1000	500	1500	500	
Dureza (CaCO ₃)	100	200	-	-	-	
Cloro livre	0,2	0,5	-	-	-	
Cálcio (Ca)	limites p/ dureza		75	200	-	
Magnésio (Mg)	-	-	125	125	125	
Sulfatos (SO ₄)	-	250	200	400	250	
Cloratos (Cl)	-	250	250	600	250	
Flúor (F)	1,0 (0,7)	1,5	1,5	1,5	1,6-2,4	
NH ₃	-	-	0,5	0,5	-	
Nitr. nítrico	-	-	45,0	50	45	44,0
Ferro (Fe)	-	0,3	0,3	1,0	0,3	0,3
Manganês (Mn)	-	0,1	0,1	0,5	0,05	0,05
Cobre (Cu)	-	3,0	1,0	1,5	1,0	1,0
Níquel (Ni)	-	-	0,01	-	0,034	0,01
Zinco (Zn)	-	15,0	5,0	15,0	5,0	5,0
Molibdênio (Mo)	-	-	-	-	0,068	
Chumbo (Pb)	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1-(0,05)	0,05
Vanádio (V)	-	-	-	-	0,07	
Arsênio (As)	0,05	0,10	0,02	0,05	0,01-(0,05)	0,05
Bário (Ba)	-	-	0,3	0,5	1,0	1,0
Selênio (Se)	-	0,05	0,05	0,05	0,01	0,01
Cromo (Cr ⁺⁶)	-	0,05	0,01	0,05	0,05	0,05
Cádmio (Cd)	-	-	0,05	0,05	0,01	0,01
Cianeto (CN)	-	-	0,01	5,0	0,01-(0,2)	
ABS	-	-	-	-	0,5	
Fenol	-	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
Hg						0,002
Ag						0,005

Tabela 8.6 - Substâncias tóxicas (mg/l).

2. Substâncias Tóxicas - (mg/l)

<u>Substância tóxica</u>	<u>Teor admissível</u>	<u>Teor máximo admissível</u>
Arsênio (As)	0,01 0,10 p/ irrigação	0,05
Bário (Ba)	0,03	0,5 - 1,0
Berílio (Be)		0,10 p/ irrigação
Cádmio (Cd)	0,01	0,01 - 0,05
Chumbo (Pb)		0,10
Cianeto (CN)		0,01
Cromo VI	0,01	0,05
Mercúrio (Hg)	0,002	0,002
Prata (Ag)	0,02	0,05
Selênio (Se)	0,01	0,05

Tabela 8.7 - Substâncias perigosas.

Substâncias Perigosas

Flúor	Tóxico a partir de <u>1-1,5 mg/l</u>
Nitratos	devem ser inferiores a <u>45 mg/l</u> de NO ₃

Tabela 8.8 - Substâncias químicas que podem influenciar a potabilidade (mg/l).

4. Substâncias químicas que podem influenciar a potabilidade (mg/l)

	<u>Teor admissível</u>	<u>Teor excessivo</u>
pH	7,0 - 8,5	6,5 - 9,2
Sólidos Totais dissolvidos (STD)	250 - 500	1.500
Cálcio (Ca)	75	200
Magnésio (Mg)	60	150
Sulfatos (SO ₄)	200	400
Cloretos (Cl)	200	600
Ferro (Fe)	0,3	1
Manganês (Mn)	0,1	0,5
Cobre (Cu)	1,0	1,5
Zinco (Zn)	5,0	15,0
Alkyl-benzeno sulfonatos (ABS)	0,5	1,0
Fenol	0,001	0,002
Lindane	0,004	
Methyochlor	0,1	
Toxaphene	0,05	

Tabela 8.9 - Características de uma água potável (EPA - 1976).

5. Características de uma água potável (EPA - 1976).

Características Físicas

Aspecto - deve ser límpida e transparente

Odor - inodora

Sabor - agradável ao paladar

Turbidez - 0,2 - 10 ppm (escala sílica)

Cor - 5 - 30 ppm (escala platina-cobalto)

Características Químicas (mg/l)

pH	6,5 - 8 ou 5 - 9
Alcalinidade de OH ⁻	T.A. = 0
Alcalinidade de CO ₃	até 200 ppm CaCO ₃
Alcalinidade de HCO ₃	até 250 ppm CaCO ₃
Alcalinidade total (TAC)	30 - 250 ppm CaCO ₃ normal 400 (excessivo)
Resíduo seco	250 - 500 (180°C) 1000 (max)
Dureza total	40 - 80 ppm CaCO ₃ 200 ppm (máx.) 5 - 18°F - normal 35°F - máx.
Sulfatos (SO ₄)	até 200 ppm
Fosfatos (PO ₄)	até 0,5 ppm
Cloretos (Cl)	até 250 ppm
Cloreto de sódio (NaCl)	até 100 ppm
Cloro livre	0,2 ppm
Nitrogênio:	
(NH ₄)	até 0,05 ppm de N
(NO ₂)	nulo
(NH ₃)	até 0,13 ppm de N
Nitratos (NO ₃)	45 mg/l
Matéria orgânica	até 3,5 ppm de oxigênio
Ferro (Fe)	até 0,3 ppm
Manganês (Mn)	até 0,1 ppm
Alumínio (Al)	até 0,05 ppm
Fósforo (P)	0,0001 ppm
H ₂ S	0,002 ppm
Cálcio (Ca)	150 - 200
Magnésio (Mg)	125 máx.
Cobre (Cu)	3 máx.
Chumbo (Pb)	0,1 máx.
Zinco (Zn)	15 máx.
Iodo (I)	0,01 máx.
Flúor (F)	1,5 máx.
Vanádio (V)	0,5 máx.
Compostos fenólicos	0,01 máx.

Tabela 8.10 - Potabilidade.

6. Potabilidade (mg/l)

Água de 1ª qualidade:

<u>Ca</u>	<u>Mg</u>	<u>Cl</u>	<u>SO₄</u>	<u>RS</u>
< 75	< 50	< 200	< 200	< 500

Água de 2ª qualidade:

75-200	50-150	200-600	200-400	500-1500
--------	--------	---------	---------	----------

Água de 3ª qualidade:

> 200	> 150	> 600	> 400	> 1500
-------	-------	-------	-------	--------

Tabela 8.11 - Resumo do Decreto nº 33.047 de 4 de julho de 1958 (São Paulo) - que padroniza condições de potabilidade das Águas de Alimentação.

	Águas de Fonte	Abastecimento público sem tratamento e poços	Águas purificadas para abastecimento público, fabricação de refrigerantes, etc.
1 - Aspecto	límpido	límpido	límpido
2 - Cor	até 5	até 30	até 10, tolerável até 20
3 - Odor	nenhum	nenhum	nenhum, ou leve de cloro
4 - Turbidez	até 5	até 10	até 2, tolerável até 5
5 - Resíduo seco	até 500	até 500	até 500
6 - pH	entre 4 e 5	entre 5 e 10	-
Alcalinidade (em CaCO ₃)			
7 - de hidróxido	0	0	-
8 - de carbonatos	até 120	até 120	-
9 - de bicarbonatos	-	até 250	-
10 - Dureza total (em CaCO ₃)	até 300	até 100, tolerável até 200	-
11 - Oxig.consumido (em O) nitrogênio (em N)	até 2	até 3,5	-
12 - Amoniacal	até 0,05	até 0,08	-
13 - Albuminóide	até 0,08	até 0,15	-
14 - nitroso	ausente	ausente	até 2,5
15 - nítrico	até 2,0, tol. até 5,0	até 2,0, tol, até 6,0	até 10
16 - ferro (em Fe)	até 0,3	até 0,3	até 0,3
17 - Cloretos (em Cl)	até 50	até 50	até 250
18 - Sulfatos (SO ₄)	-	-	até 250
19 - Cloro residual	-	-	até 0,3
20 - Coliformes	ausente em 100 ml amostra	não deverão existir em 5 x 10 ml	não deverão existir em 5 x 10 ml

Tabela 8.12 - Informações úteis.

SAIS MINERAIS

SAL MINERAL	FUNÇÃO	SUA FALTA PROVOCA	FONTES
Cálcio	atua na formação de tecidos, ossos e dentes; age na coagulação do sangue e na oxigenação dos tecidos; combate as infecções e mantém o equilíbrio de ferro no organismo	deformações ósseas; enfraquecimento dos dentes	queijo, leite, nozes, uva, cereais integrais, nabo, couve, chicória, feijão, lentilha, amendoim, castanha de cajú
Cobalto	age junto com a vitamina B ₁₂ , estimulando o crescimento e combatendo as infecções cutâneas		está contido na vitamina B ₁₂ e no tomate
Fósforo	atua na formação de ossos e dentes; indispensável para o sistema nervoso e o sistema muscular; junto com o cálcio e a vitamina D, combate o raquitismo	maior probabilidade de ocorrência de fraturas; músculos atrofiados; alterações nervosas; raquitismo	carnes, miúdos, aves, peixes, ovo, leguminosas, queijo, cereais integrais, verduras, nozes, grãos
Ferro	indispensável na formação do sangue; atua como veiculador do oxigênio para todo o organismo	anemia	figado, rim, coração, gema de ovo, aspargo, leguminosas, cereais integrais, verduras, nozes, frutas secas, azeitona
Iodo	faz funcionar a glândula tireóide; ativa o funcionamento cerebral; permite que os músculos armazenem oxigênio e evita que a gordura se deposite nos tecidos	bócio; obesidade; cansaço	agrião, alcachofra, alface, alho, cebola, cenoura, ervilha, aspargo, rabanete, tomate, peixes, frutos do mar
Cloro	constitui os sucos gástricos e pancreáticos	é difícil haver carência de cloro, pois existe em quase todos os vegetais; o excesso de cloro destrói a vitamina E e reduz a produção de iodo	vegetais
Potássio	atua associado ao sódio, regularizando as batidas do coração e o sistema muscular; contribui para a formação das células	diminuição da atividade muscular, inclusive a do coração	azeitona verde, ameixa seca, ervilha, figo, lentilha, espinafre, banana, laranja, tomate, carnes, vinagre de maçã, arroz integral

Tabela 8.12 (Continuação) - Informações úteis.

SAIS MINERAIS

SAL MINERAL	FUNÇÃO	SUA FALTA PROVOCA	FONTES
Magnésio	atua na formação dos tecidos, ossos e dentes; ajuda a metabolizar os carboidratos; controla a excitabilidade neuromuscular	provoca extrema sensibilidade ao frio e calor	frutas cítricas, leguminosas, gema de ovo, salsa, nha, agrião, espinafre, cebola, tomate, mel
Manganês	importante para o crescimento; intervém no aproveitamento do cálcio, fósforo e vitamina B ₁		cereais integrais, amendoim, nozes, feijão, arroz integral, banana, alface, beterraba, milho
Silício	age na formação dos vasos e artérias e é responsável pela sua elasticidade; atua na formação da pele, das membranas, das unhas e dos cabelos; combate as doenças da pele e o raquitismo		amora, aveia, escarola, alface, abóbora, azeitona, cebola
Flúor	forma ossos e dentes; previne dilatação das veias, cálculos da vesícula e paralisia	a necessidade de flúor é muito pequena; ele é recomendado apenas para gestantes e para crianças durante a formação da segunda dentição	agrião, alho, aveia, brócolos, beterraba, cebola, couve-flor, maçã, trigo integral
Cobre	age na formação da hemoglobina (pigmento vermelho do sangue)		centeio, lentilha, figo seco, banana, damasco, passas, ameixa, batata, espinafre
Sódio	impede o endurecimento do cálcio e do magnésio, o que pode formar cálculos biliares ou nefríticos; previne a coagulação sanguínea	cãibras e retardamento na cicatrização das feridas	todos os vegetais (principalmente salsa, cenoura, agrião e cebolinha verde), queijo, nozes, aveia
Enxofre	facilita a digestão; é desinfetante e participa do metabolismo das proteínas		nozes, alho, cebola, batata, rabanete, repolho, couve-flor, agrião, laranja, abacaxi
Zinco	atua no controle cerebral dos músculos; ajuda na respiração dos tecidos; participa do metabolismo das proteínas e carboidratos	diminui a produção de hormônios masculinos e favorece a diabetes	carnes, fígado, peixe, ovo, leguminosas, nozes

Tabela 8.13 - Classificação de Grillot (para irrigação).

1. Plantas muito sensíveis: violetas.
2. Plantas sensíveis: feijão, lentilha, morango e quase todas as flores.
3. Plantas bastante sensíveis: alface, ervilha vagem, soja, batata doce, fumo, linho, pereira, macieira, abricot, ameixa, amêndoa, groselha, framboesa e uva
4. Plantas bastante resistentes: cereais, arroz, girassol, legumes, algumas uvas, nabos, eucalipto, oliveira e figueira.
5. Plantas resistentes: alcachofra, tomate, lucerna e morango.
6. Plantas muito resistentes: aspargo, beterraba, espinafre, repolho e algodão.
7. Plantas extremamente resistentes: palmeiras.

Tabela 8.14 - Classificação para indústrias (Water Quality Criteria).

	Dureza em CaCO ₃	Dureza em frânces	Fe	Mn	RS	NO ₃	NO ₂	NH ₃	Cl	SO ₄	Mat.Org. O ₂	pH	H ₂ S	F	Ca	Mg	HCO ₃ CaCO ₃	Alcalin.	SiO ₂	CO ₂ livre
1. Águas de refrigeração	50	5	0,5	0,5																
2. Ind.Laticínios	180	18	0,3	0,1	Inf.500	30	0	traço	30	60	12									
3. Ind. de Conservas alimentícias	50-80	5-8	0,2	0,2	850	15		0,5				7,5	10	1						
4. Ind.Açucareira		30 ⁺	0,1						20	20					500			80-150		
5. Cervejaria		50 ⁺	1,0	0,1	1000	10	0		100			7	0,2	1,0	200	30	10	100		
6. Bebidas Suco de frutas	250	25	0,2	0,2	850				250	250				1,0				75-80	50	
7. Curtume	500	50	0,2	0,2								8						128		
8. Ind.Textil	50	5	1,0	1,0					100	100					10	5	200	136		
9. Ind.Papel	200	20	6,3	0,1	500				75										50	75

Tabela 8.15 - Dureza em °F para indústrias.

Indústria						
. de açúcar	0 - 10°	10°	20°	30°	40°	50°
. de laticínios			18°			
Cervejarias						50°
. Alimentar	1°			25°		
. de Conservas	5° - 8,5°		20°			
Bebidas Carb. Sucos de Frutas			20°	28°		
Sorvete	7° - 7,2°					
Águas de refrigeração	5°					
Fotografia	10°					
. Textil	0° - 8°					
. de lã	0° - 5°					
. cortumes						50°
. de Papel		10°	20°			
Siderurgia	5°					
Borracha	5°					

Tabela 8.16 - Origem e efeitos de alguns poluentes industriais.

Origem	Substância	Efeito
Ind. de açúcar, de vinagre destilação de madeira, textil sintético	Ácido acético	nocivo até 50 mg/l para alguns peixes, irritante de mucosa para o homem
Ind. química, usina de gás, de óleo, fábrica de tinta	Acetona	-8-15 mg/l para alguns peixes - efeito narcótico para homem
Usina de gás e fab. de pintura	Acridina	-0,7-5 mg/l para peixes -vapores irritantes - para homem (olhos, pulmões)
Usina de gás de carvão, ind. de fabricação de gelo	Amonia	irritação das mucosas
Ind. de tinta verniz, borracha	Anilina	provoca cianose no homem, dor de cabeça, cancerígeno
Pesticidas	Arsênio	Cancerígeno tóxico para o homem
Instalação nuclear, Ind. Textil, de vidro, fotografia, cosméticos	Boro	Náusea convulsões
Ind. química, gás	Cianetos	Em relação com o poliomielite
Inseticidas, desinfetante, vidrarias, esmalte, Ind. químicas	Fluor	4,0 mortal para homem
Seda, raion, ind. de vidro, cerâmica	Lantano	tóxico para homem e animais
Ind. química, minas	Mercúrio	1-2 g mortal para homem
Usina de gás, fornos refinaria de petróleo, ind. química	Fenol	1,5 g mortal para homem
Ind. de tinta, de vidro, inseticidas	Selenio	tóxico para homem
Ind. Quím. textil, medicina, de papel, textil, fungicidas-inseticidas	Sódio	doenças cardíacas, renais e de circulação
Ligas, pirotécnica	Estrôncio	efeito indireto do Sr radioativo
Desinfetante, tintura, colas, ind. de papel	Zinco como cloreto	6 g mortal para homem
Rejeitos industriais	Alumínio como óxido	-Hidrólise seus sais provoca asfixia no homem -resíduo coloidal cancerígeno
Cortumes e ind. de tinturas	Antomônio	muito tóxico para o homem
Ind. eletrônica, reatores nucleares	Berílio	-beriliosis-doença de pele e pulmões
Ind. química	Alcool metílico	Muito tóxico para homem
Poços de petróleo	Potássio com Cl	Efeito sobre o sistema nervoso e rins do homem
Rejeito de ind. de sabão, de madeira, de algodão, esmalte litografia, detergentes	como hidróxido	-2,6 g mortal para o homem
Fertilizantes	como sulfato	-45 g mortal para o homem

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEXANDER, M. (1961) **Introduction to Soil Microbiology**. New York, Wiley, 472p.
- ALEXANDRE, G.A.L. (1982) **Hidrogeoquímica do Rio Paraguai em Corumbá (Estado de Mato Grosso do Sul)**: características físicas, físico-químicas e químicas. São Paulo, 87p. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências/USP).
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION (1985) **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 16 ed. Washington, D.C. 1268p.
- AMPHLETT, C.B. (1958) Ion exchange in clay minerals. **Endeavour**, **17(67)**:149-155.
- ATLAS DOS RECURSOS NATURAIS DO NORDESTE (1974) Minist. do Interior, SUDENE, Depto. de Recursos Naturais.
- BARBOSA DA CRUZ, W. & FERREIRA DE MELLO, F.A. (1968) Estudo geoquímico preliminar das águas subterrâneas do Nordeste do Brasil. **SUDENE. Divisão de Hidrogeologia**, **19**:1-147.
- BATARD, F.; BOSCH, B.; MARCÉ, A.; RISLER, J.J. (1980) Détermination de l'origine de carbone par l'étude isotopique du system CO_2-HCO_3 dans les sources thermominérales du Massif Central Français. **Comptes Rendus Heddomadaires des Seances**, Série D, **290(14)**:971-974.
- BIRAI, A. & VUILLAUME, Y. (1973) Guide pour l'échantillonnage de l'eau souterraine en vue de son analyse isotopique. 75 SGN 335, AME BRGM.
- BITTENCOURT, A.V.L. (1978) **Sólidos hidrotransportados na bacia hidrográfica do rio Ivaí**. São Paulo, 201p. (Tese de Doutorado - Instituto de Geociências/USP).
- BONNET, M & LANDREAU, A. (1979) Mécanism d'acquisition de la qualité chimique d'une eau souterraine - Étude expérimentale in situ. SGN 661 HYD-BRGM.
- BÖGLI, A. (1964) Die Kalkkorrosion das zentrale Problem der unterirdischen Verkarstung. **Steirische Beitrage zur Hydrogeologie**. N.F. 75-90 Graz, 15-16p.
- BRANCO, S.M. (1978) **Hidrobiologia aplicada à Engenharia Sanitária**. 3.ed. São Paulo, CETESB. 3v.
- BRANTRER, H. (1966) Zur Ökologie manganverwertender Bakterien. **Gaswasserfach**, **107(44)**:1244-1246.
- BRICKER, O.P. & GODFREY, A.E. (1968) Mineral-Water Interaction during the chemical weathering of silicates. **Advances in Chemistry Series**, **73**:128-142.
- BUAT-MENARD, P. & CHESSELET, R. (1971) Sur la présence de chlore gazeau d'origine marine dans atmosphère. **Comptes Rendus Heddamadaires des Seances**.
- CARLÉ, W. (1956) Stockwerke und Wanderwege von Mineralwässer in Franken. **Zeitschrift der**

- Deutschen Geologischen Gessellschaft**, 106(1):118-130.
- CARROLL, D. (1962) Rainwater as a chemical agent of geologic processes. A Review. **U.S. Geological Survey Water Supply Paper**, 1535-G:1-18.
- CASTANY, G. (1967) **Traité pratique des eaux souterraines**. 2.ed. Paris, Dunod. 661p.
- CASTANY, G. & MARGAT, J. (1977) **Dictionnaire français d'hydrogéologie**. Orléans, BRGM, 249p.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (1988) **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo, CETESB. 150p.
- CESSELET, R. & BUAT-MEDARD, P. (1971) Sur la distribution d'aérosols d'origine marine dans la basse troposphère. **Comptes Rendus Heddomadaires des Seances**.
- CLARKE, F.W. (1924) The data of Geochemistry. **U.S.Geological Survey Bulletin**, 770:1-841.
- COLLINS, W.D. (1923) Graphic representation of analyses. **Industrial and Engineering Chemistry**, 15:1-394.
- COLLINS, W.D. & WILLIAMS, K.T. (1933) Chloride and sulfate in rain water. **Industrial and Engineering Chemistry**, 25:944-945.
- CONWAY, W.J. (1943) Mean geochemical data in relation to Oceanic evolution. **Royal Irish Academy Proceedings**, Section B, 48(8):119-159.
- CORRENS, C.W. (1940) Die chemische Verwitterung des Silikate. **Naturwissenschaften**, 28:369-376.
- CRAIG, H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. **Science**, 133(3465):1702-1703.
- CRUZ, W.B. & PEIXOTO, C.A.M. (1989) As águas termiais de Poços de Caldas, MG. Estudo experimental das interações água-rocha. **Revista Brasileira de Geociências**, 19(1):76-86.
- CULKIN, F. (1965) The major constituents of sea water. In: J.P.RILEY & G.SKIRROW (eds.) **Chemical Oceanography**. London, Academic Press. p.121-161.
- CUSTODIO, E. & LLAMAS, M.S. (1983) **Hidrologia subterrânea**. Barcelona, Omega. 2V.
- DANSGAARD, W. (1953) The abundance of ¹⁸O in atmospheric water and water vapour. **Tellus**, 5:461-469.
- DAVIS, J.B. (1967) **Petroleum microbiology**. Amsterdam, Elsevier. 604p.
- DIEDRICH, G. & MATTHESS, G. (1972) Hydrogeologie. In: Er.geol.Kt. Hessen 1:25.000, Bl, 6217 Zwingenberg a.d. Bergstrasse, Wiesbaden.
- DRISCOLL, F.G. (1986) **Groundwater and wells**. 2.ed. MN USA, Johnson. Div., St.Paul. 1089p.
- DURUM, W.H. & HAFFTY, J. (1961) Occurrence of minor elements in water. **U.S.Geological Survey Circular**, (445):1-11.
- DURUM, W.H.; HEM, J.D.; HEIDEL, S.G. (1971) Reconnaissance of select minor elements in surface water of the United States, **U.S.Geological Survey Circular**, (643):1-49.

- ELLIS, A.J. (1970) Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems. In: SYMPOSIUM ON THE DEVELOPMENT AND UTILIZATION OF GEOTHERMAL RESOURCES. Pisa, 1970. Proceedings Pisa. v.1.
- ELLIS, A.J. & MAHON, W.A. (1964) Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interaction. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 28(8):1323-1357.
- EPSTEIN, S. & MAYEDA, T. (1953) Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 4(5):213-224.
- ERIKSSON, E. (1958) **The chemical climate and saline soils in the arid zone**. Paris, UNESCO Climatology. p.147-180.
- FALCÃO, H. (1978) Perfil analítico de águas minerais. **Boletim. Departamento Nacional da Produção Mineral**, 49(2):1-160.
- FAUL, H. (1954) **Nuclear geology**. New York, John Wiley and Sons. 414p.
- FERRAZ, E.S.B.; TUON, R.L.; FERNANDES, E.A.N. (1991) Transfer of trace elements in the Amazon basin. In: On validity of environmental transfer Models. BIOMOS Proceedings. Swedish Radiation Institute, Stockholm, Sweden, p.307-312.
- FLEET, M.E. (1984) **Environmental geochemistry**. London, Mineralogical Association of Canada. 306p. (Short Course Handbook, v.10).
- FOURNIER, R.O. & ROWE, J.J. (1966) Estimation of underground temperatures from silica content of water from hot springs and wetsteam wells. **American Journal of Science**, 264(9):685-697.
- FOURNIER, R.O. & TRUESDELL, A.H. (1973) An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters: **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 37(5):1255-1275.
- FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. (1979) **Groundwater**. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 604p.
- FRIEDMAN, I. (1953) Deuterium content of natural waters and other substances. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 4(1/2):89-103.
- FRITZ, P. & FONTES, J.Ch. (1980) **Handbook of Environmental Isotope Geochemistry**. Amsterdam, Elsevier. v.1.
- FUHS, G.W. (1961) Grundzüge des mikrobiellen Abbaus von Kohlenwasserstoffen, ein Beitrag zum bakteriellen Abbau von Ölen. **Wasserwirtschaft**, 51:277-280.
- GARRELS, R.M. & CHRIST, C.L. (1965) **Solutions, minerals and equilibria**. London, Harper & Row. 450p.
- GARRELS, R.M. & MACKENZIE, F.T. (1971) **Evolution of sedimentary rocks**. New York, Norton. 397p.
- GARRELS, R.M. & MACKENZIE, F.T. (1974) Chemical history of the oceans deduced from post-

- depositional charges in sedimentary rocks. In: HAY, W. (ed.) **Studies in paleo-oceanography**. Tulsa, S.E.P.M.. p.193-204 (Society of Economic Paleontologists, special publication, 20).
- GARRELS, R.M.; THOMPSON, M.E.; SIEVER, R. (1960) Stability of some carbonates at 25°C and one atm. total pressure. **American Journal Science**, **258**:402-418.
- GERB, L. (1953) Reduzierte Wässer. **Gas-Wasserfach**, **94**:157-161.
- GIBBS, R.J. (1967) The Geochemistry of the Amazon river system: Part I. The factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. **Geological Society of America Bulletin**, **78**(10):1203-1232.
- GIBBS, R.J. (1972) Water Chemistry of the Amazon River. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, **36**(9):1061-1066.
- GIRARD, R. (1935) **Essai de Représentation Graphique des Analyses d'Eau**. Rennes, AGHTM. 19p.
- GOLDBERG, E.D. (1963) Chemistry - The Oceans as a chemical system. In: HILL, M.N. (ed.) **Composition of seawater comparative and descriptive oceanography**. New York, Interscience Publishers. V.2., p.3-25.
- GORHAM, E. (1961) Factors influencing supply of major ions to inland waters with special reference to atmosphere. **Geological Society of America Bulletin**, **72**(6):795-840.
- GUILLERD, A. (1941) Contrôle de l'analyse d'une eau minérale par resistivité électrique. **Annales de Institut Hydrologie et de Climatologie**, **13**:131-141.
- HEM, J.D. (1959) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. **U.S. Geological Survey Water Supply Paper**, (1473):1-269.
- HEM, J.D. (1985) Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. **U.S. Geological Survey Water-Supply Paper**, (2254):1-263.
- HENDRICKSEN, G.E. & JONES, R.S: (1952) Geology and ground-water resources of Eddy County, New Mexico. **New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources Ground Water Report**, 3:1-169.
- HENOU, B. (1973) **Les sources minerales et thermales du Cantal - Massif Central Français**. Clermont, 133p. (Thèse l'Université de Clermont).
- HSU PA HO & BATES, T.F. (1964) Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminium hydroxide. **Mineralogical Magazine**, **33**(264):749-768.
- JOHNSON, K.S. (1981) Dissolution of salt on the east flank of the Permian basin in the South Western USA. **Journal of Hydrology**, **54**(1/3):75-93.
- JUNGE, C.E. (1958) The distribution of ammonia and nitrate in rainwater over the United States. **Transaction American Geophysical Union**, **39**(2):241-248.

- KONOVALOV, G.S. (1959) Removal of microelements by the principal rivers of the USSR. **Doklady Akademya Nauk SSSR**, 129:912-915.
- KRAUSKOPF, K.B. (1956) Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in seawater. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 9(1):1-32.
- KRAUSKOPF, K.B. (1972) **Introdução a geoquímica**. São Paulo, Polígono/EDUSP. 720p.
- LAFITTE, Ph. (1980) **Contribution a l'étude des transferts d'eau et de solutés dans la zone non saturée par traçage isotopique et cationique en régime de pluviosité naturelle**. Paris, 105p. (Thèse de 3^{ème} cycle - Université Pierre et Marie Curie, Paris 6).
- LALLEMAND, A. (1969) Contribution a la selection de traceurs radioactifs pour l'hydrogeologie. Comm.Europ. de l'Énergie Atomique - EURATOM, BRGM, Paris, France.
- LALLEMAND-BARRES, A. (1970) La méthode tensiometrique pour l'étude des mouvements d'eau dans la zone non saturée. 70 SGN 24 HYD-BRGM.
- LALLEMAND-BARRES, A. (1972) La station expérimentale d'étude des mouvements d'eau dans le zone non saturée au Service Géologique National a Orléans-La Source, 72 SGN 295 AME BRGM.
- LALLEMAND-BARRES, A. (1973) Détermination "in situ" des transferts d'eaux en zone non saturée à la station expérimentale d'Orleans-La Source - 73 SGN 275 AME BRGM.
- LANDREAU, A. & MONITION, L. (1977) Nouvelle évaluation de la qualité chimique des eaux souterraines, 74 SGN 404 AME BRGM.
- LANGLIER, W.F. (1936) The analytical control of anticorrosion water treatment. **American Water Works Association Journal**, (28):1500-1521.
- LANGLIER, W.F. & LUDWIG, H.F. (1942) Graphical methods for indicating the mineral character of natural waters. **American Water Works Association Journal**, (43):335-353.
- LEMOINE, B. (1974) Essai de classification et de cartographie de la qualité chimique des eaux souterraines. **Bulletin du Bureau de Recherches Geologiques et Minieres. Supplement** (Resumé des principaux résultats scientifiques et techniques du Service Geologique National pour 1974). p.77.
- LIVINGSTONE, D.A. (1963) Chemical composition of rivers and lakes. **U.S. Geological Survey Professional Papers**, (440-G):1-64.
- LOGAN, J. (1961) Estimation of electrical conductivity from chemical analysis of natural waters. **Journal Geophysical Research**, 66(8):2479-2483.
- LOGAN, J. (1965) **Interpretações de análises químicas da água**. Recife, U.S. Agency for International Development. 67p.
- LONGO, O.W. (1967) Águas Radioativas no Estado de São Paulo. **O.I.G.G.**, 19:27-48.

- LOPES, R.S. (1956) **Águas minerais do Brasil**: composição, valor e indicações terapêuticas. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura. 148p.
- MACKENZIE, F.T. & GARRELS, R.M. (1966) Chemical mass balance between rivers and Oceans. **American Journal of Science**, **264**(7):507-525.
- MAISONNEUVE, J. & RISLER, J.J. (1974) Le gaz carbonique Hydrothermal en Auvergne. **Revue des Sciences Naturelles d'Auvergne**, **40**(1-4):27-47.
- MCKEE, J.E. & WOLF, H.W. (1966) Water Quality Criteria: California State Water Quality Control Board Publication, 3-A, 548p.
- MANGANO, F.; MARCÉ, A.; MARTINI, J.M.; OLIVE, P. (1969) Remarques sur l'utilisation des isotopes radioactifs pour la datation des eaux souterraines. **Bulletin du Bureau de Recherches Géologiques et Minières**, Ser. 2, Section 3, (3):39-46.
- MARCÉ, A.; CROUZET, E.; HUBERT, P.; OLIVE, Ph.; SIWERTZ, E. (1970) Le tritium dans les mesures d'hydrologie de Surface. Détermination expérimentale du coefficient de Ruissellement. **Journal of Hydrology**, **11**(3):217-229.
- MARTINELLI, L.A.; DEVOL, A.H.; FORSBERG, B.R.; VITORIA, R.L.; RICHEY, J.E.; RIBEIRO, M.N.G. (1989) Descarga de sólidos dissolvidos totais no Rio Amazonas e seus principais tributários. **Geoquímica Brasiliensis**, **3**(2):141-148.
- MARTINELLI, L.A.; VITORIA, R.L.; DEVOL, A.H.; RICHEY, J.E.; FORSBERG, B.R. (1989) Suspended sediment load in the Amazon Basin: An Overview. **Geojournal**, **19**(4):381-389.
- MASON, B. (1962) **Principles of Geochemistry**. New York, John Wiley & Sons. 329p.
- MATTHESS, G. (1982) **The properties of groundwater**. New York, John Wiley & Sons. 406p.
- MATTHESS, G. & THEWS, J.-D. (1963) Hydrogeologie. Erl.Geol.Kte., Hessen 1:25.000, Bl 5223 Queck, Wiesbaden, 245-281p.
- MICHARD, G. (1979) Geothermomètres chimiques. **Bulletin du Bureau de Recherches Géologiques et Minières**. Ser.2, Section 3, (2):183-189.
- MINERAL AND THERMAL WATERS OF THE WORLD (1969) In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 23., Prague, 1968. **Proceedings**. Prague. v.18, p.1-177.
- MINOUX, G. (1960) Méthodes et résultats d'étude des gîtes aquifères du Trias inférieur et moyen dans le bassin vosgien. **Houille Blanche**.
- MOLINARI, J. & ROCHON, J. (1976) Mesure des paramètres de transport de l'eau et de substances en solution en zone saturée. **Houille Blanche**, **34**:223-242.
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; BERTOLI, J.L.R.; CUNHA, A.C.; PALOMBO, C.R. (1983). Análise química preliminar das águas da chuva de Cubatão. Impactos ambientais. In: SIMPÓSIO

- BRASILEIRO DE HIDROGEOLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS, 5., Blumenau, 1993. **Anais.** Blumenau. V.3.
- MUXART, T. & BIROT, P. (1977) L'alteration meteorique des roches. **Publications du Département de Géographie de l'Université de Paris-Sorbonne**, 4:279.
- NEGRÃO, F.I. (1987) **Caracterização hidrogeoquímica e vulnerabilidade do sistema hidrogeológico cárstico da região de Irecê-Bahia.** São Paulo, 95p. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências/USP).
- PEREL'MAN, A.I. (1963) The aquatic transport and biologic absorption of elements in the soil. In: SCHOELLER, M. (ed.) **Recherches sur l'acquisition de la composition chimique des eau souterraines.** Bordeaux. p.179-187.
- PIMENTA, J. (1972) **Le captage des eaux souterraines.** Paris, Eyrolles.
- PIPER, A.M. (1944) A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. **Transactions American Geophysical Union**, 25:914-923.
- RANKAMA, K. (1954) **Isotope Geology.** London, Pergamon Press. 535p.
- REBOUÇAS, A.C. (1973) **Le problème de l'eau dans la zone semi-aride du Brésil: evaluation des ressources, orientation pour la mise en valeur.** Strassbourg, 291p. (Thèse Doctor - Université Louis Pasteur).
- RIEM, H. (1961) Die Bestimmung der Pflanzennährstoffe im Regenwasser und in der Luft unter besondrer Berücksichtigung der Stickstoffverbindungen. **Agrochimica**, 5:174-188.
- RISLER, J.J. (1976) Geothermomètres et sources chaudes au Massif Central Français. **Bulletin du Bureau de Recherches Geologiques et Minières.** Ser. 2, Section 3, (1-2):101-107.
- ROCHON, J. (1978) **Propagation de substances miscibles en interaction physico-chimiques avec le substrat.** Approche simplifiée pour l'interaction en hydrogeologie. Thèse doct. ing. Grenoble.
- RODIER, J. (1966) **L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau.** Paris, Dunod, 412p.
- SÃO PAULO. DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (1974) **Estudo de águas subterrâneas: região administrativa, 6: Ribeirão Preto.** São Paulo, DAEE. 4v.
- SARLES, W.B.; FRAZIER, W.C.; WILSON, J.B.; KNIGHT, S.G. (1956) **Microbiology.** 2.ed. New York, Harper & Row. 491p.
- SCHOELLER, H. (1941) L'influence du climat sur la composition chimique des eaux souterraines vadoses. **Bulletin Societe Geologique de France**, Ser. 5, (11):267-298.
- SCHOELLER, H. (1962) **Les eaux souterraines.** Paris, Mason. 642p.
- SCHOELLER, H. (1969) L'acid carbonique des eaux souterraines. **Bulletin du Bureau de Recherches Geologiques et Miniers**, Ser. 2, Section 3, (1):1-32.

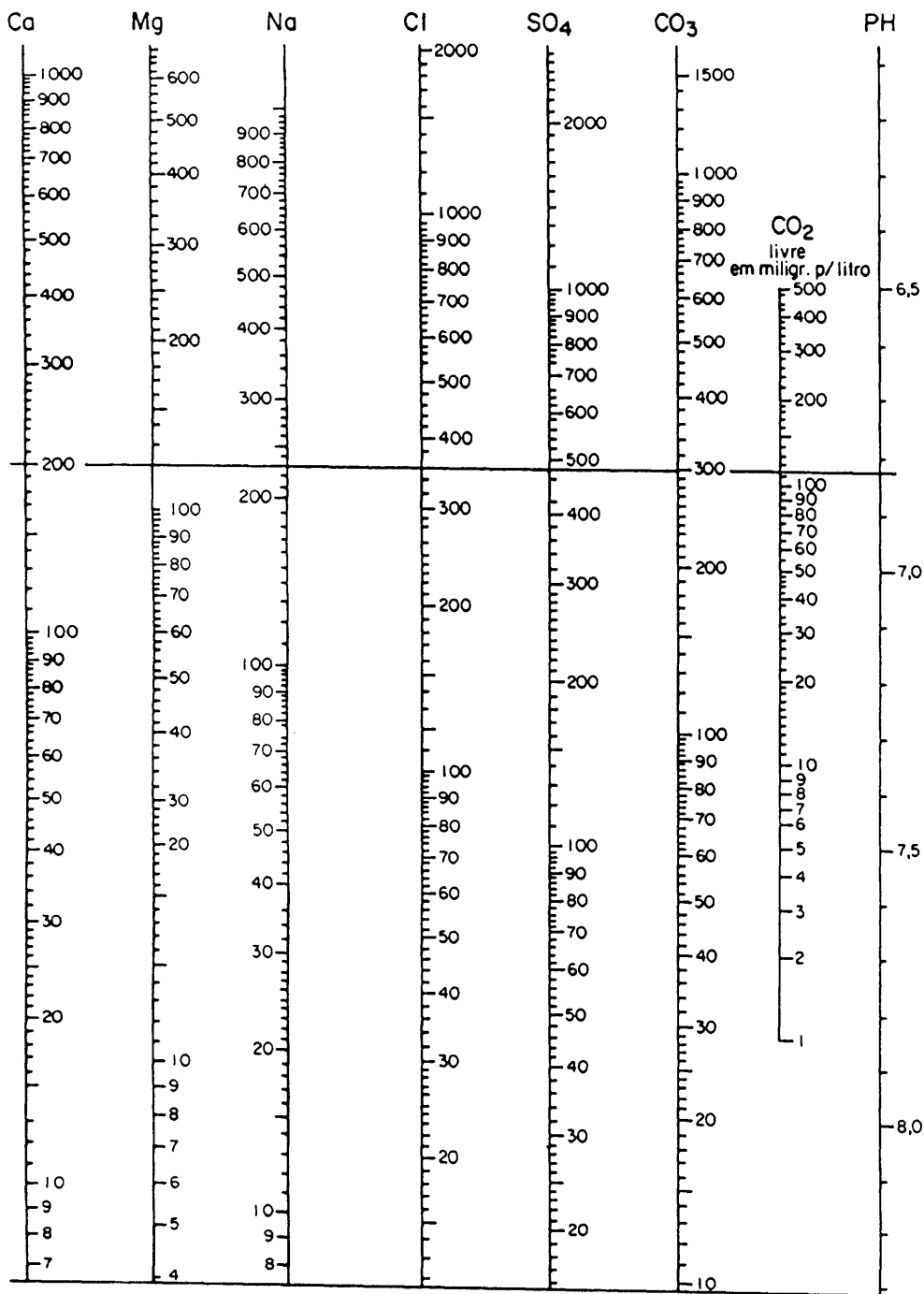
- SCHOELLER, H. & SCHOELLER, M. (1979) Une étude des eaux thermominérales du Massif Central français, **Bulletin du Bureau de Recherches Géologiques et Minières**, Ser. 2, Section 3, (2):121-156.
- SOLETY, P. & VUILLAUME, Y. (1970) Possibilités actuelles de traitement automatique par ordinateur des données hydrochimiques. Programmes HYCH - HISTO - GRAD - AFACO. 70 SGN 233 HYD BRGM.
- SOUZA, H.B. & DERISIO, J.C. (1977) Guia técnico de coleta de amostras de água. São Paulo. CETESB.
- SPOSITO, G. (1981) **The thermodynamics of soil solutions**. Oxford, Clarendon Press. 223p.
- SICHER, H. & BACH, R. (1966) Fundamentals on the chemical weathering of silicates. *Soils Fret*. 29. 4, Harpenden, 321-325p.
- STIFF, H.A. Jr. (1951) The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. **Journal of Petroleum Technology**, 3(10):15-17.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1981) **Aquatic chemistry**. 2.ed. New York, John Wiley. 780p.
- SUDENE (1967) Elementos de Hidrogeologia Prática. Bacia Escola de Hidrogeologia, Div. de Hidrogeologia.
- SUDENE (1971) Inventário Hidrogeológico Básico do Nordeste. Div. Hidrogeologia.
- SVERDRUP, U.W.; JOHNSON, M.W.; FLEMING, R.H. (1942) **The oceans, their physics, chemistry and general biology**. New York, Prentice Hall. 1087p.
- SZIKSZAY, M. (1967) Exame espectrográfico semi-quantitativo de elementos maiores e elementos traços na água do rio Paraíba. **Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia**, 16(2):61-77.
- SZIKSZAY, M. (1969) Exame espectrográfico de elementos maiores e elementos traços nas águas do rio Tietê. **Mineração e Metalurgia**, 1(297):133-137.
- SZIKSZAY, M. (1973) Dados hidrogeoquímicos de rios da Bacia do Paraná. **Boletim IG-USP**, (4):97-108.
- SZIKSZAY, M. (1981) **Hidrogeoquímica das fontes de Águas da Prata, Estado de São Paulo: origem, classificação e caracterização**. São Paulo, 2v. (Tese de Livre Docência - Instituto de Geociências/USP).
- SZIKSZAY, M. & TEISSEDRE, J.M. (1977a) Análise hidrogeoquímica preliminar das fontes dos arredores da Bacia de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, 7(1):32-44.
- SZIKSZAY, M. & TEISSEDRE, J.M. (1977b) Fontes da Estância de Águas da Prata, Estado de São Paulo. **Boletim IG-USP**, 8:88-95.
- SZIKSZAY, M. & TEISSEDRE, J.M. (1978) Análise hidrogeoquímica preliminar das águas das fontes de

- Águas de Lindóia. **Revista Brasileira de Geociências**, 8(4):235-248.
- SZIKSZAY, M. & TEISSEDRE, J.M. (1979) Fontes de Campos do Jordão. **Boletim IG-USP**, 10:1-10.
- SZIKSZAY, M. & TEISSEDRE, J.M. (1981a) Fontes da bacia sedimentar do Paraná, Estado de São Paulo. **Águas Subterrâneas**, 3:85-102.
- SZIKSZAY, M. & TEISSEDRE, J.M. (1981b) "Águas Minerais" no estado de São Paulo - características físico-químicas e classificação. **Boletim IG-USP**, 12:11-21.
- SZIKSZAY, M.; CONSONI, A.J.; GUIGUER, N.; HASSUDA, S.; KIMMELMANN, A.A.; PARISOT, E.; SGAMBATO, F.; YOSHINAGA, S. (1986) Instalação de uma estação experimental para estudo da dinâmica e da evolução da composição química da água na zona não saturada. **Águas Subterrâneas**, 10:5-20.
- SZIKSZAY, M.; CONSONI, A.J.; YOKOTA, H.K.; ARAUJO, J.R.; DUARTE, U.; KANEHISHA, M.S. (1987) Estudo preliminar da hidrodinâmica na zona não saturada da estação experimental (Cidade Universitária, São Paulo). **Águas Subterrâneas**, 11:33-62.
- SZIKSZAY, M.; HYPOLITO, R.; KIMMELMANN, A.A.; FIGUEIRA, R.M.; ORLANDO, R.; SAMESHIMA, H.R. (1988) Estudo hidrogeológico e hidrogeoquímico na zona não saturada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 5., São Paulo, 1988. **Anais**. São Paulo, ABAS. p.133-143.
- SZIKSZAY, M. & TOLEDO-GROKE, M.C. (1989) Correlation of the chemical composition of water from the unsaturated zone with the mineralogy of a profile on the São Paulo Basin, Brazil, In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WATER-ROCK INTERACTION, 6., Malvern, 1989. **Proceedings**. Malvern. p.669-672.
- SZIKSZAY, M.; KIMMELMANN, A.A.; HYPOLITO, R.; FIGUEIRA, R.M.; SAMESHIMA, R.H. (1990) Evolution of the chemical composition of water passing through the unsaturated zone to groundwater at an experimental site at the University of São Paulo, Brazil. **Journal of Hydrology**, 118(1/4):175-190.
- TARDY, Y. (1986) **Le cycle de l'eau**. Paris, Masson. 338p.
- TARDY, Y. & NAHON, D. (1985) Geochemistry of laterites, stability of Al-goetite, Al-hematite and Fe³⁺-kaolinite in bauxite and ferricrets: an approach to the mechanism of concretion formation. **American Journal of Science**, 285(10):865-903.
- TAVARES, M.F.M.; VIEIRA, B.M.; MOREIRA-NORDEMANN, L.M. (1983) Análise química de fons em águas de chuva de regiões naturais. Correlação com aerossóis atmosféricos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE HIDROGEOLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS, 5., Blumenau, 1993. **Anais**. Blumenau. V.3.

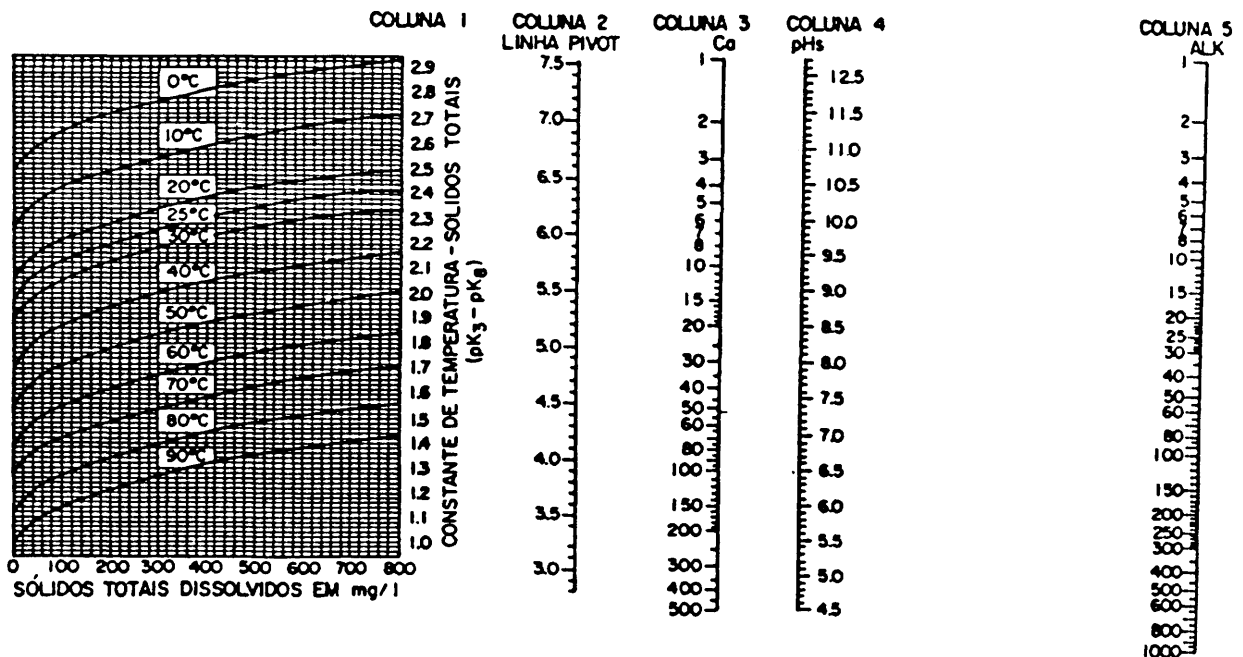
- TICKELL, E.G. (1921) A method for the graphical interpretation of water analysis. **Report of California State oil and gas supervisor**, 6:5-11.
- TILLMANS, J. & HEUBLEIN, O. (1912) Über die kohlsauereren Kalk angreifende Kohlensäure der natürliche Wasser. *Gesund. Ing.* 35. München, Berlin, p.669-677.
- TODD, D.K. (1960) **Ground water hydrology**. 2.ed. New York, John Wiley. 336p.
- TRUESDELL, A.H. & JONES, B.F. (1974) WATEQ - a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. **Journal of Research of the United States Geological Survey**, 2(2):233-248.
- URBAIN, P. (1967) **Geochimie et hydrogéologie des enveloppes aqueuses et des eaux thermominerales**. Paris, Librairie Scientifique et Technique. 115p.
- US DEPT. OF AGRICULTURE (1954) US Salinity Lab., Handbook 60.
- WALLICK, B.I. (1981) Chemical evolution of groundwater in a drainage basin of Holocene age, East Central Alberta, Canada. **Journal of Hydrology**, 54(1/3):245-283.
- WHITE, D.E.; HEM, J.D.; WARING, G.A. (1963) Chemical composition of subsurface waters. **U.S. Geological Survey Professional Paper**, 440-F:1-67.
- WICKMANN, F.E. (1944) Some notes on the geochemistry of elements in sedimentary rocks. **Arkiv för Kemi, Mineralalogi och Geology**, 19B(2):1-7.
- WILCOX, L.V. (1948) The quality of water for irrigation use. **U.S. Department of Agriculture Technical Bulletin**, 962:1-40.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) (1971) International standards for drinking water: Geneva, 70p.
- YOSHINAGA, S. (1990) **Estudos hidrogeológicos, hidrogeoquímicos e isotópicos das águas minerais e termais de Águas de Lindóia e Lindóia, São Paulo**. São Paulo, 120p. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências/USP).

Anexo 1 - Ábaco para a determinação gráfica do CO₂ livre a partir do CO₃ analisado (PIMENTA, 1972).

Procedimento: Ligar por uma reta os valores encontrados para CO₃ e o pH e ler o teor em CO₂ livre a intersecção com a escala correspondente.



Anexo 2 - Gráfico e normograma para a determinação do pH de saturação (Fórmula de Langelier).



Dados necessários para a determinação do pH de saturação.

- Alcalinidade total em mg/l de CaCO₃
- Cálcio em mg/l
- Sólidos Totais Dissolvidos em mg/l
- Temperatura, em graus centígrados.

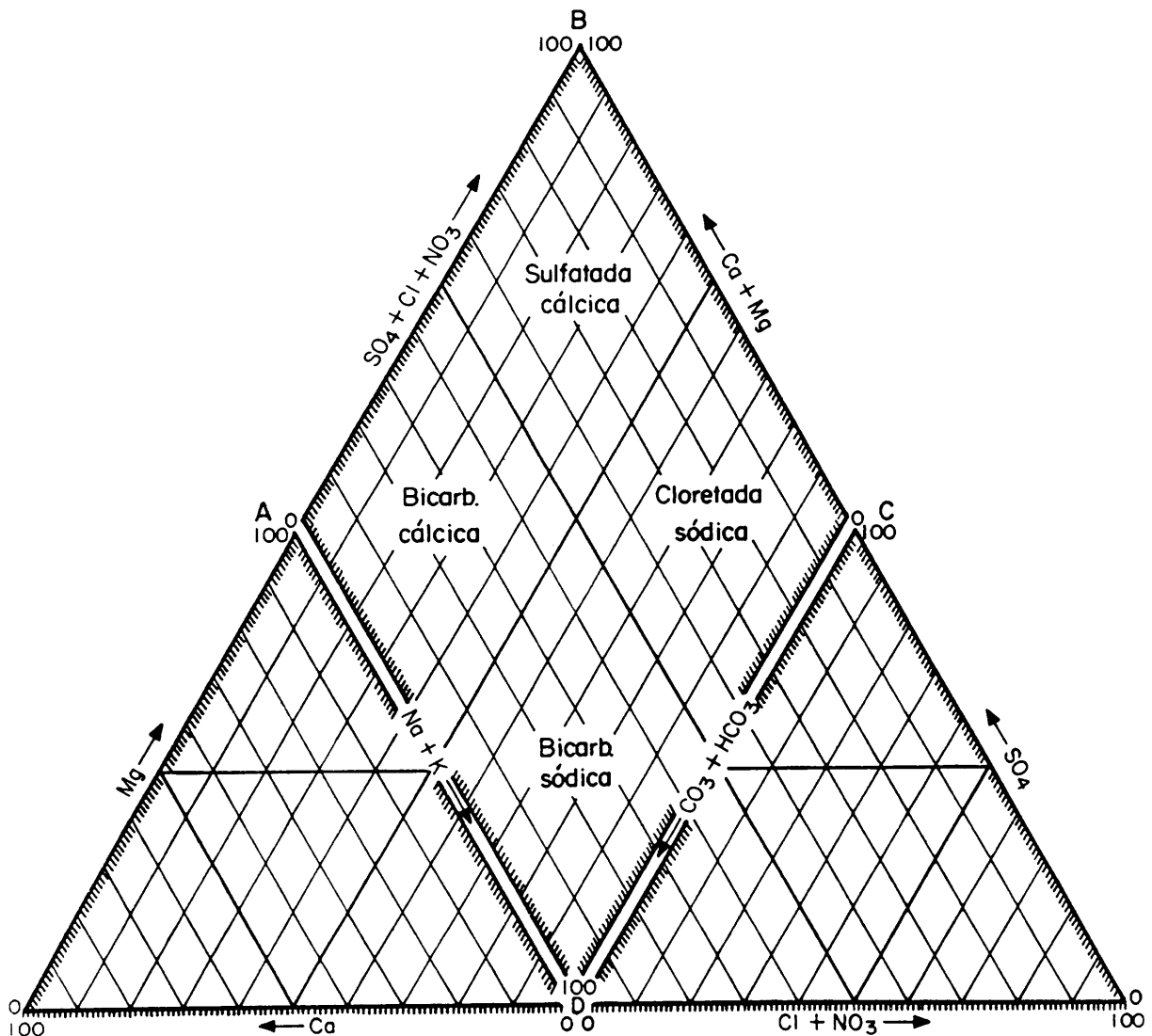
Procedimento:

- Conhecendo a temperatura e Sólidos Totais Dissolvidos, sobre a Coluna 1, marque a constante de temperatura-Sólidos Totais Dissolvidos.
- Ligue o valor desta constante com o valor conhecido de cálcio, na Coluna 3 e plote o ponto correspondente na Coluna 2 (Linha Pivot)
- Ligue o ponto na Linha Pivot com o valor da alcalinidade (Coluna 5) e leia na Coluna 4 o pH de saturação

O Índice de saturação é igual ao pH da amostra menos o pH de saturação.

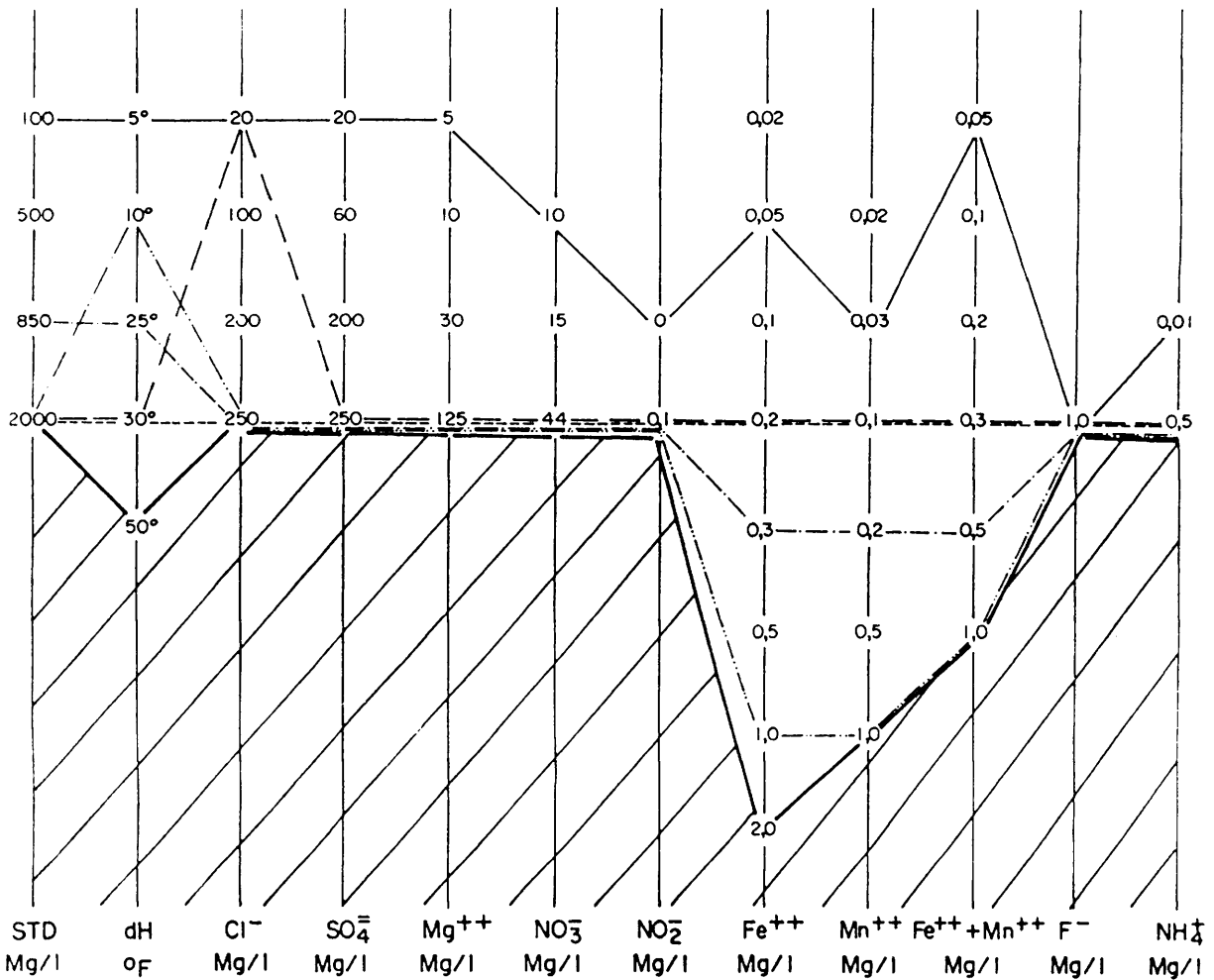
Anexo 3 - Diagrama de Piper

- (1) Calcular a percentagem (em miliequivalente por litro) de cada composto em relação ao total de cátions e de ânions.
- (2) Os pontos encontrados são representados nos triângulos de cátions e de ânions e serão projetados sobre o losango. O cruzamento do prolongamento desses dois pontos determina o tipo da amostra da água, na área do losango.

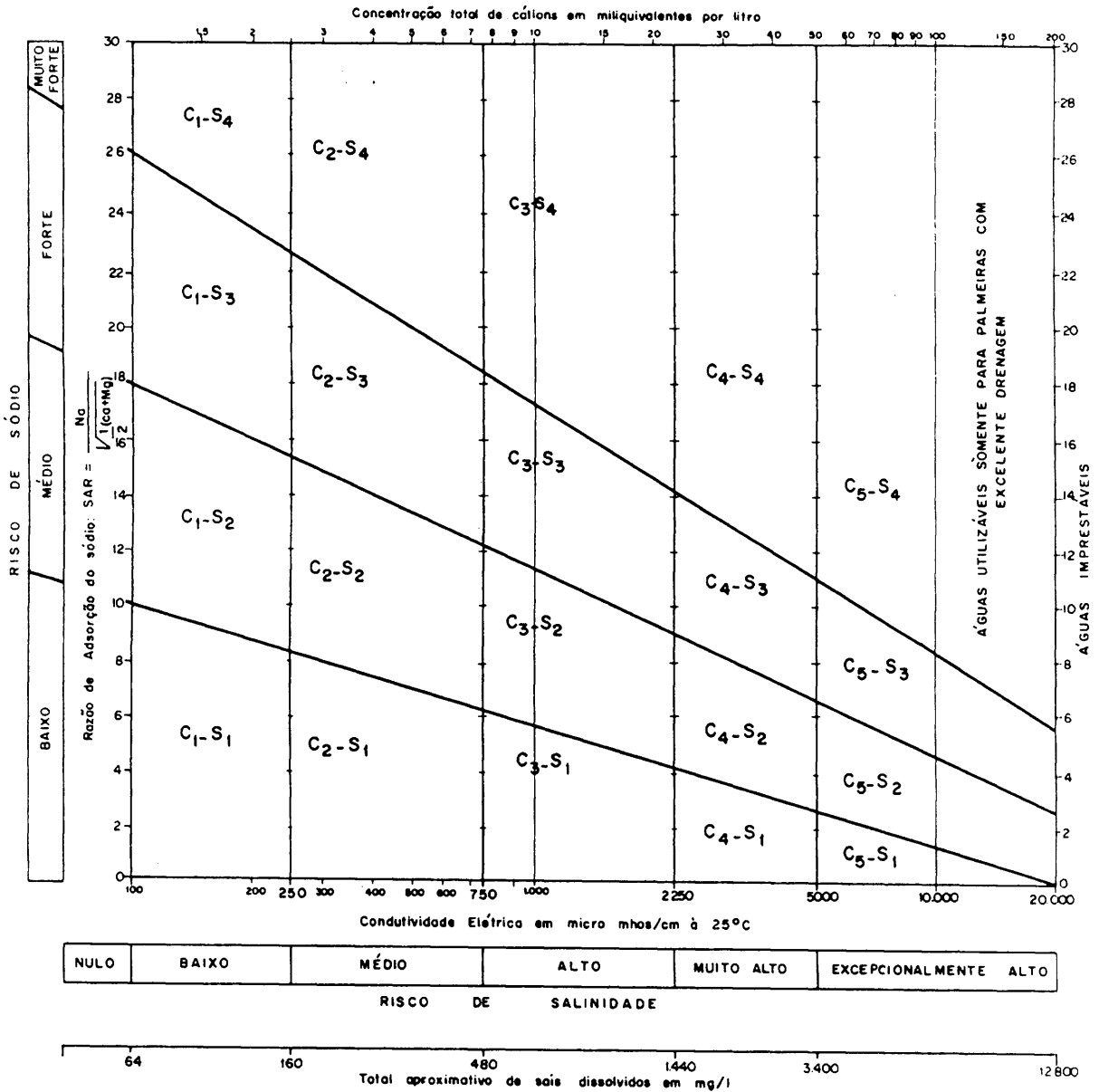


Anexo 5 - Diagrama de LEMOINE (1974)

- Limite dos valores máximos da Classe 6 - Serve para todos os fins
- - - Limite dos valores máximos da Classe 5 - Potável, serve para indústrias de açúcar, laticínios, conservas e para irrigação
- Limite dos valores máximos da Classe 4 - Limite de potabilidade e de irrigação
- · - · - Limite dos valores máximos da Classe 3 - Para indústrias de suco de frutas, bebidas, de alimentação, sorvetes, etc.
- · · · - Limite dos valores máximos da Classe 2 - Para indústrias têxtil, de papel, de alvejamento, água para refrigeração de máquinas
- Limite dos valores máximos da Classe 1 - Para cervejaria, cortumes.
- ////// Domínio da Classe 0.



Anexo 6 - Classificação de águas para irrigação (US Dept. of Agriculture, 1954).



CATEGORIAS DE ÁGUAS

- C₀: Águas de salinidade fraquíssima, que podem ser utilizadas sem restrição para a irrigação.
- C₁: Águas de salinidade fraca, Condutividade compreendida entre 100 e 250 $\mu\text{mho/cm}$ a 25 °C (Resíduo seco: 64 a 160 mg/l). Podem ser utilizadas para irrigar a maioria das culturas, na maioria dos solos, com pequeno risco de incidentes provenientes da salinidade do solo, salvo se a permeabilidade deste último for extremamente fraca.
- C₂: Águas de salinidade média, Condutividade entre 250 e 750 $\mu\text{mho/cm}$ a 25 °C (Resíduo seco: 160 a 480 mg/l). Podem ser utilizadas se houver uma lixiviação moderada do solo. As plantas de fraca tolerância salina podem ser cultivadas na maioria dos casos, sem perigo.
- C₃: Águas de alta salinidade, Condutividade entre 250 e 2250 $\mu\text{mho/cm}$ a 25 °C (Resíduo seco: 480 a 1440 mg/l). Só podem ser utilizadas em solos bem drenados. Mesmo quando o solo é bem cuidado, devem ser tomadas disposições especiais de luta contra a salinidade e apenas as plantas de boa tolerância salina devem ser cultivadas.
- C₄: Águas de salinidade muito forte. Condutividade entre 2250 e 5000 $\mu\text{mho/cm}$ a 25 °C (Resíduo seco: 1440 a 3200 mg/l). Geralmente não servem para a irrigação, todavia podem ser excepcionalmente utilizadas em solos permeáveis, bem cuidados e abundantemente irrigados. Somente as plantas de altíssima resistência salina, podem ser cultivadas.
- C₅: Águas de salinidade extremamente forte. Condutividade entre 5000 e 20000 $\mu\text{mho/cm}$ a 25 °C (Resíduo seco: 3200 a 12800 mg/l). São águas utilizáveis apenas em terrenos excessivamente permeáveis e muito bem cuidados; salvo exceções, unicamente para palmeiras, sobretudo acima de 10000 $\mu\text{mho/cm}$.
- S₁: Águas fracamente sódicas. Ponto figurativo abaixo da reta inferior. Podem ser utilizadas em quase todos os solos com fraco risco de aparição de teores nocivos de sódio susceptível de troca.
- S₂: Águas medianamente sódicas. Ponto figurativo situado entre a reta inferior e a reta média. Apresentam perigo de sódio para os solos de textura fina e forte capacidade de troca de cátions. Podem ser utilizadas nos solos de textura grosseira ou ricos em matéria orgânica, com boa permeabilidade.
- S₃: Águas altamente sódicas. Ponto figurativo entre a reta média e a superior. Há perigo de teores nocivos de sódio na maioria dos solos salvo nos solos gipsíferos. Exigem tratamento especial do solo: boa drenagem, lixiviação e presença de matérias orgânicas.
- S₄: Água extremamente sódicas. Ponto figurativo acima da curva superior. Geralmente imprestáveis para a irrigação, salvo se a salinidade global é fraca ou pelo menos média e quando são aplicadas em solos ricos em calcário.