

**PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO
EM GEOCIÊNCIAS
E MEIO AMBIENTE**

**ESTUDO GEOQUÍMICO DAS ÁGUAS DO COMPLEXO
TERMAL DE CALDAS NOVAS (GO), BRASIL**

Marina Lunardi

Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Rio Claro (SP)
2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

MARINA LUNARDI

ESTUDO GEOQUÍMICO DAS ÁGUAS DO COMPLEXO TERMAL DE CALDAS
NOVAS (GO), BRASIL

Tese de Doutorado elaborada junto ao
Programa de Pós Graduação em Geociências e
Meio Ambiente para obtenção do título de
Doutor em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro – SP
2022

L961e Lunardi, Marina
Estudo geoquímico das águas do Complexo Termal de Caldas
Novas (GO), Brasil / Marina Lunardi. -- Rio Claro, 2022
304 p. : il., tabs., fotos, mapas

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

1. Geoquímica. 2. Hidrogeologia. 3. Aquíferos. 4. Água quente. 5.
Radioatividade. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de
Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

MARINA LUNARDI

ESTUDO GEOQUÍMICO DAS ÁGUAS DO COMPLEXO TERMAL
DE CALDAS NOVAS (GO), BRASIL

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto
IGCE/UNESP/Rio Claro (SP)

Profa. Dra. Dejanira de Franceschi de Angelis
IB/UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Antônio Fernando Monteiro Camargo
IB/UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Luís Henrique Mancini
Centro Politécnico/UFPR/Curitiba (PR)

Prof. Dr. Jairo Roberto Jimenez-Rueda
IGCE/UNESP/Rio Claro (SP)

Conceito: Aprovado.

Rio Claro/SP, 27 de janeiro de 2022.

Aos meus pais, Luciano e Maristela.

Ao meu irmão Luiz Guilherme.

Ao meu companheiro Erich.

À família e amigos.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. A autora agradece à CAPES pela bolsa de estudos concedida, ao Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto e à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) pelos auxílios à pesquisa que possibilitaram o desenvolvimento das várias investigações descritas neste trabalho. Aos amigos Fábio de Oliveira Thomazini, Cristiano Cigagna e Gabrielle Roveratti Ceccato pela ajuda em campanhas de campo e incansáveis análises de laboratório. À Sra. Neide Tavares, gerente de meio ambiente, e a todos os funcionários do complexo turístico Rio Quente Parques e Resorts pela receptibilidade e auxílio na coleta de amostras.

“Love many things, for therein lies the true strength, and whosoever loves much performs much, and can accomplish much, and what is done in love is done well.”

- *Vincent Van Gogh (1874)*

RESUMO

O circuito das águas quentes no sudeste de Goiás está entre os destinos turísticos mais procurados do Brasil. As cidades de Caldas Novas e Rio Quente reúnem o maior complexo de águas termais do planeta sem vínculo com magmatismo. Mesmo tendo sido descobertas ainda no século XVIII, as águas deste complexo nunca tiveram estudos químicos direcionados para o campo da radioatividade. Nessas circunstâncias, abre-se um espaço muito grande para estudos de isótopos instáveis que possam revelar padrões sobre essas águas. Esta tese tem como objetivo compreender os processos que levaram à composição atual das águas do Complexo Termal de Caldas Novas através de análises químicas e radioativas, dada a importância da associação entre estudos geoquímicos e isotópicos para compreender as variáveis envolvidas no ciclo hidrológico. A elaboração deste estudo contou com revisões bibliográficas sobre o tema abordado e atividades de campo para coletar amostras de água e rochas. As amostras de água foram submetidas a análises de radônio, urânio, elementos traço, elementos químicos principais e parâmetros físico-químicos. As amostras de rocha foram descritas microscopicamente e foram a análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X e Difração de Raios-X. Essas investigações são importantes pois certos isótopos acompanham a água no ciclo hidrológico desde o momento de sua precipitação até a chegada nos aquíferos. Assim, como as águas subterrâneas preservam as características isotópicas das águas de recarga, alguns dos resultados esperados incluem a identificação de mecanismos de fluxo, interações com águas superficiais, origens de certos compostos químicos e evolução geoquímica. Devemos levar em consideração que as atividades turísticas na região do Complexo Termal de Caldas Novas possuem grande importância histórica e são, até hoje, responsáveis por boa parte da arrecadação de impostos e da manutenção de empregos em seus municípios. Portanto, é de interesse geral a realização de estudos que permitam conhecer mais sobre estes aquíferos termais, não só para prolongar a vida útil da economia local, mas para protegê-los.

Palavras-chave: Geoquímica, Hidrogeologia, Fontes Termais, Aquíferos, Radioatividade.

ABSTRACT

Hot springs parks in southeastern Goiás (Midwest Brazil) are among the most popular Brazilian destinations. Caldas Novas and Rio Quente cities hold the largest geothermal water complex on the planet unlinked to magmatism. Even though they were long discovered in the 18th century, waters from this complex never had been tested for radioactivity. Under these circumstances, there is a very large study field regarding unstable isotopes and patterns revealed in waters from this data. Aiming to understand which processes led to the current water composition on Caldas Novas Thermal Complex, this thesis will walk through chemical and radioactive analysis to find out which variables take part in the hydrological cycle, given the crucial association between geochemical and isotopic studies. Methods for this study included literature reviews on main topics and field trips to collect water and rock samples. Water samples were tested for radon, uranium, trace elements, major elements, minor elements and physicochemical parameters. Rock samples went through petrographic analysis, not to mention X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction Spectrometry. Those investigations are decisive because some isotopes come along with the water through the whole hydrological cycle, from the moment pouring raindrops permeate the soil until its arrival in the aquifers. Since groundwaters preserves its isotopic characteristics from recharge waters, results are expected to include identification of flow mechanisms, interactions with surface waters, chemical compounds origins and groundwater chemical evolution. We must take into account that tourist activities in Caldas Novas Thermal Complex have a huge historical importance and are, until today, responsible for a major part of tax collection and employment on both cities. Therefore, it is of general interest to carry out studies capable of telling us more about these thermal springs, not only to prolong the useful life of the local economy, but most importantly to protect them.

Keywords: Geochemistry, Hydrogeology, Hot Springs, Aquifers, Radioactivity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mapa do estado de Goiás com destaque para os municípios de Caldas Novas (vermelho) e Rio Quente (verde). Detalhe no canto superior esquerdo da localização de Goiás no Centro-Oeste brasileiro. Fonte: Wikipedia.....	22
Figura 2 - Diagrama esquemático da expansão continental iniciada na Era Neoproterozóica até os dias de hoje (Era Cenozóica). Fonte: USGS, 2020. Disponível em: < https://pubs.usgs.gov/pp/p1386a/gallery2-fig30.html >.....	24
Figura 3 - Mapa estrutural simplificado da Faixa Brasília e porção adjacente do Cráton do São Francisco, com indicação dos domínios cratônico, externo e interno e com destaque em vermelho para a seção estrutural Piracanjuba - Caldas Novas - Paracatu – Unaí. Fonte: Modificado de Uhlein et al. (2013).	25
Figura 4 - Mapa geológico da região de Caldas Novas (GO). Fonte: Almeida (2011).....	26
Figura 5 - Coluna estratigráfica do Grupo Paranoá em Caldas Novas (GO). Fonte: Adaptado de Campos et al. (2013).....	27
Figura 6 - Distribuição do Grupo Paranoá nas porções interna e externa da Faixa de Dobramentos Brasília. Fonte: Campos et al. (2013).	28
Figura 7 - Correlação regional do Grupo Paranoá em diferentes áreas de ocorrência. Área-tipo de Alto Paraíso-Distrito Federal com as áreas de Colinas-Niquelândia (Fuck et al. 1988); Cabeceiras-Unaí (Guimarães 1997); Cristalina (Faria 1995); Caldas Novas (Campos et al. 2009). Fonte: Campos et al. (2013).	30
Figura 8 - Coluna estratigráfica da região de Caldas Novas (GO). Fonte: Costa et al. (2005).	32
Figura 9 - Mapa geotérmico da América do Sul adaptado de Arboit et al. (2013) com a localização da cidade de Caldas Novas (17.7445° S, 48.6250° W) em uma das zonas com maior potencial geotérmico do território brasileiro.....	36
Figura 10 - Nos seis pontos visitados onde a água termal jorra naturalmente do chão foram feitas construções como a da foto acima a fim de se isolar e proteger as fontes do contato com o meio exterior.....	37
Figura 11 - Mapa de pontos com a localização aproximada dos pontos de coleta. Extraído de Google Earth.....	38
Figura 12 - Denominada como "calha" do Rio Quente, a foto acima mostra um rio formado por todas as águas que saem do parque após terem passado por tratamento antes de serem devidamente descartadas na natureza.	39

Figura 13 - Na foto à esquerda foi registrada a coleta de água superficial não-termal de uma nascente dentro das dependências do Rio Quente Resorts. Na foto à direita, neste mesmo local, vemos o leito de rio de onde foi coletada a amostra de rocha MLRQ-3.	39
Figura 14 - Detalhe de estratificações plano-paralelas no afloramento onde uma das amostras foi coletada.	40
Figura 15 - Corte de estrada fotografado dentro das dependências do Rio Quente Resorts mostrando o afloramento de onde foi coletada a amostra MLRQ-1.	40
Figura 16 - Corte de estrada nas dependências do Rio Quente Resorts de onde foi coletada a amostra MLRQ-2.....	41
Figura 17 - Detalhe do afloramento de onde foi coletada a amostra MLRQ-2.....	41
Figura 18 - Coleta de água termal do poço P2D nas dependências do Parque da Lagoa Quente em Caldas Novas.	42
Figura 19 - Poço P1E, delimitado de maneiras similares ao poço P2D e situado a poucos metros do mesmo.....	42
Figura 20 - Foto do corpo d'água que dá nome ao Parque da Lagoa Quente, situada a poucos metros dos poços P1E, P2D e do rio Pirapitinga.....	43
Figura 21 - Fotômetro de chama digital do Labidro, modelo BFC-300 da Benfer, para análises de Na, K e Li.....	44
Figura 22 - Titulação com ácido para determinação de alcalinidade.	45
Figura 23 - À esquerda, espectrofotômetro Hach durante uma medição de SiO ₂ . À direita, ampolas contendo amostra e reagente logo após o fim dos testes colorimétricos. A diferença nas tonalidades está diretamente relacionada com o teor de sílica.....	46
Figura 24 - Esquema de um Diagrama de Stiff. Adaptado de USGS (1985).	47
Figura 25 - Esquema de um Diagrama de Piper. Fonte: Gastmans et al. (2005).	47
Figura 26 - Esquema de um Diagrama de Schoeller.	48
Figura 27 - Séries naturais de decaimento radioativo. Fonte: USGS (2007).	49
Figura 28 - Tipos mais comuns de decaimento radioativo.	50
Figura 29 - Esquema de funcionamento do monitor de radônio RAD7.....	53
Figura 30 - Impressão gerada pelo equipamento RAD7 após a leitura de radônio em uma amostra de água.	54
Figura 31 - Modelo do espectro de energia alfa impresso pelo equipamento RAD7.....	55
Figura 32 - Frascos de polietileno utilizados para a coleta das amostras de água em campo. .	56
Figura 33 - Membranas contendo o material em suspensão filtrado das amostras de água.	57
Figura 34 - Pipeta e frasco contendo o traçador artificial ²³² U.....	57

Figura 35 - Amostras de água com hidróxido férrico já precipitado.....	58
Figura 36 - (A) - Precipitado recuperado por centrifugação. (B) - Precipitado se dissolvendo em HCl.....	59
Figura 37 - (A) Extração de Ferro com solvente orgânico em menor e (B) maior detalhe.....	59
Figura 38 - Amostras sendo filtradas antes de passarem pela coluna com resina. Esta etapa retira a sílica e previne possíveis entupimentos na coluna.	60
Figura 39 - Amostras sendo filtradas nas colunas com resina.....	61
Figura 40 - Diagrama geral do procedimento de extração do urânio. Fonte: Bonotto (2004).	62
Figura 41 - Célula do sistema de eletrodeposição.	66
Figura 42 - Sistema de eletrodeposição em funcionamento no Labidro.	67
Figura 43 - Sistema de detecção da ORTEC com quatro detectores simultâneos (DT-1, DT-2, DT-3 e DT-4).....	67
Figura 44 - Espectrogramas alfa típicos de uma amostra processada com adição de traçador ²³² U. Fonte: Bonotto (2004).....	68
Figura 45 - Amostras de água acondicionadas para análise no Picofox, mostrando que um volume pequeno já é suficiente para detectar até os elementos mais vestigiais.....	69
Figura 46 - Diferença no arranjo geométrico de uma análise convencional de ED-XRF e de uma análise de TXRF. Fonte: Fernández-Ruiz (2019).....	70
Figura 47 - Princípio básico da fluorescência de raios X onde um átomo irradiado se excita e libera energia sob a forma de um raio X flurescente, com comprimento de onda e energia específicos. Fonte: Shimadzu (2014).....	71
Figura 48 - Esquema ilustrando como o padrão de difração é produzido. O feixe incidente de raio-X é difratado pelo plano cristalográfico de um cristal. Fonte: Assali (2018).	72
Figura 49 - Ilustração simplificada da difração de raios X e o padrão de difração gerado pela interferência entre as ondas espalhadas pelos átomos que compõem o material analisado. Fonte: Ichikawa (2017).....	73
Figura 50 - Correlação positiva moderada entre a temperatura das águas e sua condutividade elétrica. (Correlação de Pearson = 0,42; P-value = 0,0307 – significativo estatisticamente). .	77
Figura 51 - Correlação positiva forte entre o teor de sólidos dissolvidos e a condutividades elétrica das águas. (Correlação de Pearson = 0,91; P-value = 0,0001 – extremamente significativo estatisticamente).	77
Figura 52 - Correlação negativa moderada entre a temperatura das águas e seu teor de oxigênio dissolvido. (Correlação de Pearson = -0,46; P-value = 0,0179 – significativo estatisticamente).	78

Figura 53 - Relação negativa moderada entre os sólidos totais dissolvidos e o teor de oxigênio dissolvido. (Correlação de Pearson = -0,48; P-value = 0,0128 – significativo estatisticamente).	79
Figura 54 - Densidade de rochas e minerais de acordo com Sharma (1997).	80
Figura 55 - Mapa topográfico da região de Caldas Novas e Rio Quente. Disponível em: https://pt-br.topographic-map.com/maps/g55b/Caldas-Novas/	81
Figura 56 – Fator de correção da pressão atmosférica de acordo com a altitude. Extraído de Bonotto (2004).....	81
Figura 57 - Relação entre a pressão geostática e o teor de oxigênio dissolvido. (Correlação de Pearson = -0,35; P-value = 0,1600 – não significativo estatisticamente).....	83
Figura 58 – Relação entre o pH e a pressão geostática. (Correlação de Pearson = 0,18; P-value = 0,4765 – não significativo estatisticamente).	84
Figura 59 – Relação entre Eh e pressão geostática. (Correlação de Pearson = -0,14; P-value = 0,5884 – não significativo estatisticamente).....	84
Figura 60 – Relação entre Na^+ e a pressão geostática. (Correlação de Pearson = -0,44; P-value = 0,0647 – não muito significativo estatisticamente).	85
Figura 61 - Comportamento dos ânions principais com relação à pressão geostática.	86
Figura 62 - Domínio da estabilidade termodinâmica da água sob 1 atm de pressão.....	88
Figura 63 - Delimitações dos meios ácido, alcalino, oxidante e redutor no diagrama de Pourbaix.....	88
Figura 64 - Posição aproximada de alguns meios naturais caracterizados por Eh e pH. (GARRELS & CHRIST, 1965).	89
Figura 65 - Correlação forte entre ph e Eh das águas coletadas. (Correlação de Pearson = -0,68; P-value = 0,0001 – extremamente significativo estatisticamente).	90
Figura 66 - Diagrama de Pourbaix das águas coletadas.	90
Figura 67 - Padrões da dureza das águas.	92
Figura 68 - Diagrama de Piper das amostras de água coletadas.....	97
Figura 69 - Diagrama de Schoeller-Berkaloff das amostras de água coletadas.	97
Figura 70 - Diagramas de Stiff para as amostras 1 a 6.	98
Figura 71 - Diagramas de Stiff para as amostras 7 a 12.	99
Figura 72 - Diagramas de Stiff das amostras 13 a 18.....	100
Figura 73 - Diagramas de Stiff para as amostras 19 a 24.	101
Figura 74 - Diagramas de Stiff para as amostras 25 e 26.	102

Figura 75 - Mapa dos pontos de coleta em Rio Quente e seus respectivos diagramas de Stiff.	103
Figura 76 - Mapa dos pontos de coleta no centro urbano de Caldas Novas e seus respectivos diagramas de Stiff.....	104
Figura 77 - Mapa dos pontos de coleta na área nordeste da cidade de Caldas Novas, na região do Parque da Lagoa Quente, e seus respectivos diagramas de Stiff.....	105
Figura 78 - Mapa contendo todos os pontos de coleta e seus respectivos diagramas de Stiff.	106
Figura 79 - Sequência de evolução geoquímica das águas subterrâneas proposta por Chebotarev em 1955, adaptada de Quaggio et al. (2020).....	107
Figura 80 - Velocidade relativa do movimento de águas subterrâneas. Extraído de Fuller (1911).	108
Figura 81 - Relação entre cátions maiores Na^+ e Ca^{2+} com condutividade elétrica e pH.	112
Figura 82 - Relação entre cátions maiores Mg^{2+} e K^+ com condutividade elétrica e pH.	113
Figura 83 - Série de Goldich para a resistência de minerais ao intemperismo químico.....	114
Figura 84 - Relação entre a razão Na/Ca e a condutividade elétrica. (Correlação de Pearson = -0,15; P-value = 0,4779).....	115
Figura 85 - Relação entre a razão Na/Ca e o pH. (Correlação de Pearson = -0,23; P-value = 0,2551).....	115
Figura 86 - Caminhos da evolução geoquímica para a dissolução da calcita em água a 15°C. (a) Dissolução em sistema aberto; (b) dissolução em sistema fechado. A linha (1) representa a condição inicial para água rica em CO_2 ; a linha (2) indica a saturação da calcita; a linha (3) representa a saturação da dolomita em condições semelhantes à saturação da calcita.	116
Figura 87 - Solubilidade da calcita (g/L) em várias temperaturas (C°) e pressões parciais de CO_2 (bar). Adaptado de Cosmo (2013).	116
Figura 88 - Relação entre a concentração de Si dissolvido e a condutividade elétrica. (Correlação de Pearson = 0,16; P-value = 0,4481).....	117
Figura 89 - Relação entre Si dissolvido e o pH. (Correlação de Pearson = -0,36; P-value = 0,0731).....	118
Figura 90 - Curva de solubilidade da sílica a 25°C e 1 atm elaborada por Krauskopf (1956).	118
Figura 91 - Diagrama de Gibbs elaborado para as águas coletadas neste trabalho (a) correlacionando a razão $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$ com os sólidos totais dissolvidos e (b) a razão $\text{Cl}/(\text{Cl}+\text{HCO}_3^-)$ com os sólidos totais dissolvidos.	121

Figura 92 - Recorte do “Mapa da Geodiversidade do Estado de Goiás e do Distrito Federal” com destaque para a região de Caldas Novas (GO). (CPRM, 2013).....	130
Figura 93 - Represamento e criação de suínos no Córrego do Capão (Biella, 2009).....	134
Figura 94 - Ponto de descarga de esgoto doméstico no Córrego do Açude (Biella, 2009)....	135
Figura 95 - Primeira leitura de radônio das amostras 1 a 6 contendo.	147
Figura 96 - Primeira leitura de radônio das amostras 8 a 13.	148
Figura 97 - Segunda leitura de radônio das amostras 1 a 6, realizada 27 dias após a primeira.	149
Figura 98 - Segunda leitura de radônio das amostras 7 a 12, realizada 27 dias após a primeira.	150
Figura 99 - Segunda leitura de radônio da amostra 13, realizada 27 dias após a primeira. ...	151
Figura 100 - Relação entre temperatura e concentração de atividade de radônio. (Correlação de Pearson = -0,07; P-value = 0,7447).	154
Figura 101 - Relação entre pH e concentração de atividade de radônio. (Correlação de Pearson = 0,30; P-value = 0,1577).	154
Figura 102 - Relação negativa forte entre oxigênio dissolvido e concentração de atividade de radônio. (Correlação de Pearson = -0,64; P-value = 0,0010).	155
Figura 103 - Relação entre concentração de fluoreto e concentração de atividade de radônio. (Correlação de Pearson = -0,23; P-value = 0,2842).	155
Figura 104 - Correlação positiva forte entre concentração de urânio e pH. (Correlação de Pearson = 0,61; P-value = 0,0018 – muito significativo estatisticamente).	159
Figura 105 - Relação entre a concentração de urânio e a temperatura das águas. (Correlação de Pearson = 0,28; P-value = 0,1887).....	160
Figura 106 - Correlação negativa forte entre concentração de urânio e teor de oxigênio dissolvido. (Correlação de Pearson = - 0,63; P-value = 0,0012 – muito significativo estatisticamente).	161
Figura 107 - Relação entre concentração de urânio e Eh. (Correlação de Pearson = - 0,39; P-value = 0,0649).	161
Figura 108 - Correlação positiva forte entre concentração de urânio e condutividade elétrica. (Correlação de Pearson = 0,55; P-value = 0,0071 - muito significativo estatisticamente). ...	162
Figura 109 - Relação entre cátions maiores e concentração de urânio nas águas.	163
Figura 110 - Relação entre concentração de urânio e teor de sílica. (Correlação de Pearson = - 0,27; P-value = 0,2086).	164

Figura 111 - Relação entre a concentração de urânio e a concentração de atividade de radônio. (Correlação de Pearson = 0,25; P-value = 0,2537).....	165
Figura 112 - Relação entre concentração de urânio e concentração de bicarbonato. (Correlação de Pearson = 0,41; P-value = 0,0516).....	166
Figura 113 - Distribuição relativa dos três principais espécimes de carbono inorgânico dissolvido em águas em função do pH.	166
Figura 114 - Representação dos dados obtidos para as águas subterrâneas do Complexo Termal de Caldas Novas no diagrama Eh-pH de Langmuir (1978) ilustrativo da importância das valências +4, +5, e +6 do urânio. Adaptado de Silveira e Bonotto (1995).	167
Figura 115 - Distribuição dos complexos uranila (VI), uranosos (IV) e hidroxauranila (VI) em função do pH para algumas concentrações típicas de radicais nas águas subterrâneas do Rio Wind. Extraído de Silveira & Bonotto (1995) apud Langmuir (1978).	168
Figura 116 - Representação dos dados obtidos para as águas subterrâneas de Rio Quente (GO) e Caldas Novas (GO) no diagrama de Cowart & Osmond (1980), ilustrando a variação da concentração de urânio pela razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Adaptado de Silveira & Bonotto (1995).	170
Figura 117 - Modelo para dedução de proporções de misturas. 1, 2, 3 = águas que se misturam; T = água resultante. Extraído de Mancini & Bonotto (2021).	171
Figura 118 - Correlação entre a razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e o inverso da concentração de urânio para as águas coletadas em Rio Quente (GO). Linha tracejada vermelha: mistura 1; Linha tracejada roxa: mistura 2; Linha tracejada verde: mistura 3.	173
Figura 119 - Correlação entre a razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e o inverso da concentração de urânio para as águas coletadas em Caldas Novas (GO). Linha tracejada vermelha: mistura 1; Linha tracejada verde: mistura 2.	174
Figura 120 - Correlação entre a razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e o inverso da concentração de urânio para todas as águas coletadas no estudo, com destaque em preto apenas para as amostras coletadas no Hot Park em Rio Quente (GO). Linha vermelha tracejada: Minas 1 a 6 do Parque das Fontes; Círculo vermelho tracejado: nascente fria e calha.....	175
Figura 121 - Correlação entre a razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e o inverso da concentração de urânio para todas as águas coletadas no estudo, com destaque em rosa apenas para as amostras coletadas no Parque da Lagoa Quente. Linha tracejada laranja: Campanha de 2014; Linha tracejada verde: Campanha de 2018.	175
Figura 122 - A água do rio Pirapitinga invade as barreiras construídas para preservar os poços termais e acaba inundando-os. Fonte: https://muitaviagem.com.br/destino/caldas-novas/	176

Figura 123 - Foto mostrando a distância que os poços termais ficam das margens do rio Pirapitinga. Fonte: https://www.caldasnovasgo.com.br/clubes-e-parques/48/lagoa-termas-parque	176
Figura 124 - Rio Pirapitinga na cheia invadindo os poços termais do Parque da Lagoa Quente em Caldas Novas. Fonte: Trip Advisor. Disponível em: https://www.tripadvisor.com.br/LocationPhotoDirectLink-g1012170-d2349354-i131815172-Lagoa_Quente_de_Pirapitinga-Caldas_Novas_State_of_Goias.html	177
Figura 125 - Fotomicrografias à luz transmitida de lâmina de rocha da amostra MLRQ-01. A) e B) Textura e aspecto geral da rocha em seção delgada; C) e D) Filete/veio de quartzo desenhando dobra na rocha, sendo que nas bordas é possível observar cristais delgados de biotita; E) e F) cristais de biotita orientados segundo a foliação da rocha, em veio granular de quartzo; G) Cristal de mineral opaco subédrico (pirita); H) Cristal de turmalina arredondado, junto com palhetas anédricas a subédricas de biotita dispersas pela rocha. N.D.: nicóis descruzados; N.C.: nicóis cruzados. Qtz = quartzo, Bt = biotita, Py = pirita, Tur = turmalina.	183
Figura 126 - Fotomicrografias à luz transmitida de lâmina de rocha da amostra MLRQ-2. A) e B) Textura e aspecto geral da rocha em seção delgada; C) e D) cristal anédrico composto por mineral opaco (pirita) e óxi-hidróxidos de ferro com aspecto poiquilítico, pós-Dn, em meio à matriz da rocha; E) e F) Palhetas de biotita dispersas pela lâmina, em sua maioria não orientadas a levemente orientadas; G) e H) porfiroblasto incipientemente desenvolvido de mineral opaco (pirita). N.D.: nicóis descruzados; N.C.: nicóis cruzados. Py = pirita, Bt = biotita.	184
Figura 127 - Fotomicrografias à luz transmitida de lâmina de rocha da amostra MLRQ-3. A) e B) Textura e aspecto geral da rocha em seção delgada; C) e D) Detalhe da textura da rocha mostrando aspecto granular e textura de calçamento, com interstícios preenchidos por óxi-hidróxidos de ferro/sericita e raros opacos; E) e F) Opacos pulverulentos em meio aos cristais de quartzo; G) e H) cristal arredondado de turmalina encontrado na seção. N.D.: nicóis descruzados; N.C.: nicóis cruzados. OH = óxi-hidróxidos de ferro, Op = opacos, Tur = turmalina.	185
Figura 128 – Amostra MLRQ 1 – Análise de Rocha Total.....	187
Figura 129 – Amostra MLRQ 1 – Análise de Minerais Finos	188
Figura 130 – Amostra MLRQ 2 – Análise de Rocha Total.....	190
Figura 131 – Amostra MLRQ 2 – Análise de Minerais Finos com Etilenogligol (EG).....	191

Figura 132 – Amostra MLRQ 2 – o difratograma mostra $d(060) = 1,54$, valor que corresponde à Sepiolita.	192
Figura 133 – Amostra MLRQ 3 – Análise de Rocha Total.	194

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de coleta das amostras de águas em campo.	74
Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos e STD das águas coletadas em campo.....	75
Tabela 3 - Variáveis utilizadas para o cálculo da pressão geostática local.	82
Tabela 4 – Concentração em mg/L dos elementos químicos maiores em águas.....	93
Tabela 5 - Dureza das águas analisadas baseado nas concentrações de cálcio e magnésio das amostras.	94
Tabela 6 - Relação dos elementos menores (em mg/L) encontrados nas águas pelo equipamento Picofox, com destaque em vermelho para os elementos acima do VMP.	123
Tabela 7 – Relação dos elementos menores encontrados nos sólidos em suspensão, retidos em filtro “Cellulose Nitrate Filter – Sartorius Stedim Biotech” (pore size: 0,45µm).	124
Tabela 8 – Relação dos elementos menores encontrados nos sólidos em suspensão, retidos em pré-filtro “Microfiltro Fibra de Vidro GF-3 – Macherey-Nagel” (pore size: 0,28mm).	124
Tabela 9 - Teor médio de elementos menores em rochas, solos e águas. Extraído de Reimann & Caritat, (1998).	125
Tabela 10 – Concentração de atividade de ^{222}Rn dissolvido em amostras de água coletadas.	146
Tabela 11 - Concentração de atividade de ^{222}Rn nas águas após 27 dias da coleta, momento no qual o equilíbrio entre o radônio e seu progenitor ^{226}Ra foi alcançado.....	146
Tabela 12 - Resultados da análise de radônio na campanha de coleta de 2014, realizadas pelo equipamento AlphaGuard. As águas 15 e 23, de origem pluvial e superficial respectivamente, não foram analisadas para radônio. Extraído de Lunardi (2016).	151
Tabela 13 - Concentração de urânio dissolvido nas águas coletadas neste estudo.....	157
Tabela 14 – Resultados da fluorescência de raios-X para elementos maiores nas amostras de rocha coletadas neste estudo. Valores em %.	178
Tabela 15 - Resultados das análises de difração de raios-X da amostra MLRQ-1 com dados dos minerais presentes e suas respectivas porcentagens.	189
Tabela 16 - Resultados das análises de difração de raios-X da amostra MLRQ-2 com dados dos minerais presentes e suas respectivas porcentagens.	193
Tabela 17 - Resultados das análises de difração de raios-X da amostra MLRQ-3 com dados dos minerais presentes e suas respectivas porcentagens.	195

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
1.1.	Contexto Histórico	19
1.2.	Problemática	20
2.	OBJETIVOS	21
3.	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	22
3.1.	Contexto Histórico	23
3.2.	Contexto Geológico Regional.....	23
3.2.1.	Grupo Paranoá	27
3.2.1.1.	Grupo Paranoá em Caldas Novas (GO)	29
3.2.2.	Grupo Araxá	31
3.2.2.1.	Grupo Araxá em Caldas Novas	31
3.2.3.	Grupo Areado	31
3.2.3.1.	Grupo Areado em Caldas Novas	32
4.	HIDROGEOLOGIA	33
5.	GRADIENTE GEOTÉRMICO	35
6.	MATERIAIS E MÉTODOS	37
6.1.	Etapa de Campo e Coleta de Amostras	37
6.2.	Análise Química dos Elementos Maiores nas Águas	43
6.2.1.	Fotometria de Chama	43
6.2.2.	Titulação com Ácido	44
6.2.3.	Eletrodo Sensível a Fluoreto.....	44
6.2.4.	Espectrofotometria.....	45
6.3.	Diagramas Geoquímicos.....	46
6.4.	Análise de Radônio nas Águas	49
6.4.1.	RAD7 – Detector Portátil de Radônio	52
6.5.	Análise Isotópica de Urânio por Espectrometria Alfa	56
6.6.	Espectroscopia por Fluorescência de Raios X com Reflexão Total	69
6.7.	Espectrometria de Fluorescência de Raios X em rochas	71
6.8.	Difração de Raios X em rochas	72
7.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
7.1.	Análise dos parâmetros físico-químicos das águas.....	75
7.2.	Análise química dos elementos maiores nas águas	91
7.3.	Diagramas Hidroquímicos	96

7.4.	Evolução Geoquímica.....	107
7.5.	Análise Química dos Elementos Menores nas Águas.....	122
7.5.1.	Arsênio	128
7.5.2.	Bário	131
7.5.3.	Chumbo	131
7.5.4.	Cobre	133
7.5.5.	Selênio	135
7.5.6.	Ferro	136
7.5.7.	Manganês.....	137
7.5.8.	Níquel	139
7.5.9.	Zinco.....	140
7.5.10.	Outros elementos menores.....	141
7.6.	Análises de Radônio nas Águas.....	145
7.7.	Análise de Urânio nas Águas.....	156
7.7.1	Razão da Atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	169
7.8.	Análises por fluorescência de raios-X	178
7.9.	Descrição de lâminas petrográficas	179
7.9.1.	MLRQ-1.....	179
7.9.2.	MLRQ-2.....	180
7.9.3.	MLRQ-3.....	181
7.10.	Análises por difração de raios X.....	186
8.	CONCLUSÕES	196
	REFERÊNCIAS	202
	APÊNDICES	217
	APÊNDICE A - ANÁLISES DE ELEMENTOS TRAÇO (PICOFOX)	218
	APÊNDICE B - PADRÕES DE POTABILIDADE DAS ÁGUAS MINERAIS	274
	APÊNDICE C – ESPECTROS DE URÂNIO (SOFTWARE MAESTRO)	278
	APÊNDICE D - FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	303

1. INTRODUÇÃO

As fontes termais de Caldas Novas, localizadas ao sul do Estado de Goiás vem despertando o interesse de diversos pesquisadores há vários séculos. Desde 1722, quando as primeiras nascentes foram descobertas pelo bandeirante Bartolomeu Bueno da Silva em expedições pelo interior do Brasil (GODOY, 1978), muitos estudos diferentes foram conduzidos no local para conhecer mais sobre estas águas.

1.1. Contexto Histórico

Durante os séculos XVIII e XIX, a região de Caldas Novas foi visitada por estudiosos de todo o mundo que buscavam informações principalmente acerca das propriedades terapêuticas de suas águas. De todos os viajantes estrangeiros que visitaram o Brasil neste período, o botânico francês Auguste de Saint-Hilaire foi quem elaborou uma das obras científicas mais importantes da época. De acordo com arquivos da Fundação Biblioteca Nacional (2020), sua obra '*Voyages Dans L'interieur du Brésil*', composta por mais de 3 mil páginas de relatos de expedições, contém os primeiros registros termométricos dessas fontes termais, realizados durante sua estadia ali em 1819 (ORIENTE, 1976).

Com o esgotamento das jazidas de ouro no século XIX, a economia goiana voltou-se para a agropecuária de subsistência e o estado enfrentou um período de isolamento físico e político. Só com a construção de Brasília no século seguinte, em um quadrilátero cedido por Goiás ao Distrito Federal, é que a região recebeu investimentos em infraestrutura e atraiu uma nova corrente migratória. Assim, nos anos que seguiram a inauguração da nova capital, o incentivo em pesquisas no Centro Oeste brasileiro aumentou consideravelmente.

Os estudos na área de Caldas Novas se intensificaram a partir dos anos 70 quando o DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) colocou em prática o Projeto Goiânia (BARBOSA et al., 1970), que inaugurou os trabalhos de mapeamento geológico na região. Alguns anos depois, em 1973, outro mapeamento foi conduzido, desta vez pela CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais), que buscava minerais radioativos para a CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear). Em 1976, o INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) executou trabalhos de medidas termométricas para empresas goianas que visavam explorar o potencial turístico da região. Mais tarde, em 1978, a CPRM iniciou a execução do Projeto de Estudo Hidrogeológico da Região de Caldas Novas (CAMPOS et al., 1980), que visava a caracterização deste evento hidrotermal regional. Com isso o governo

brasileiro pretendia implantar uma política de usufruto racional deste recurso mineral. Desde então muito se fala a respeito, mas pouco é feito para proteger definitivamente essas águas.

1.2. Problemática

A Declaração Universal dos Direitos da Água, redigida pela Organização das Nações Unidas (ONU, 1992), preconiza que o futuro da humanidade depende da preservação da natureza e dos recursos naturais. Em função da crescente demanda global por recursos hídricos para atender às necessidades básicas, práticas agrícolas e comerciais, a ONU vem desde a década de 1970 se preocupando em discutir o tema em âmbito internacional (CAPELLARI et al., 2018). Porém, o que temos observados nos últimos anos é o crescimento de uma corrente contrária ao movimento ambientalista. A ascensão global de governos com ideologias extremas vem promovendo o desmantelamento das políticas ambientais que foram construídas por sucessivos governos ao longo das últimas décadas.

Lamentavelmente, a concepção de sociedade–natureza predominante em Caldas Novas é de que a natureza está a serviço do ser humano para ser explorada como fonte geradora de riquezas (MACHADO, 2013). Segundo a autora, a água é percebida e tratada apenas como produto a partir de uma visão utilitarista e fragmentada. Além da exploração desenfreada de recursos hídricos que ocorre até os dias de hoje, até 1994 toda a cidade de Caldas Novas era abastecida por água termal, o que resultou em um rebaixamento drástico do lençol freático. De lá pra cá muitas medidas foram tomadas para controlar o acesso às águas e evitar o esgotamento dos aquíferos termais, porém ainda existem muitos bairros e condomínios afastados que são abastecidos por águas termais, situação que ainda ocorre porque o município não levou água tratada até as porções mais periféricas da cidade.

Embora exista atualmente uma preocupação com o controle da quantidade, muito pouco se comenta sobre a qualidade dessas águas. Segundo Machado (2013), o município de Caldas Novas não conta com sistema de tratamento de esgoto e em poucos locais existe a captação do mesmo. Na maioria dos bairros opera o sistema de fossa séptica que, apesar de ser uma maneira simples e barata de lidar com o esgoto, é indicada sobretudo para zonas rurais ou residências isoladas, sendo ineficiente para atender as necessidades de um município com 90 mil habitantes (IBGE, 2019) que costuma receber de 1 a 2 milhões de turistas por ano.

Além disso, a falta de planejamento urbano em questões como coleta seletiva de lixo e sua destinação adequada também gera muitas preocupações com a contaminação do lençol freático. Estudos geológicos já mostraram que a região apresenta um manto de alteração

inconsolidado, inclusive é esta característica do solo que favorece a recarga dos aquíferos termais (ALMEIDA, 2011) mas que, por outro lado, também facilita a percolação de agentes contaminantes.

Os resíduos domésticos e comerciais de Caldas Novas não são tratados, apenas despejados a céu aberto em uma área localizada a aproximadamente 7 Km do centro da cidade, sem nenhum cuidado referente à questão ambiental ou social (SOUZA *et al.* 2019). Segundo os autores não foi constatada a existência de drenagem ou tratamento de gases ou chorume. Tudo isso tem um grande potencial poluidor, especialmente quando somado à ação da água das chuvas, que podem contaminar tanto o lençol freático e o solos, quanto os cursos de água.

2. OBJETIVOS

Este trabalho foi conduzido em uma região de balneários e, por isso, investigações em torno das características químicas e físico-químicas destas águas são muito relevantes, visto que seus componentes, suas concentrações e demais parâmetros refletem diretamente a geologia, o clima e a atividade humana na área.

As águas são usadas para diferentes fins e cada um deles tem seu próprio requisito de composição e pureza. Como parte das águas do Complexo Termal de Caldas Novas tem fins recreativos, um certo nível de qualidade deve ser exigido. Sendo assim, abordaremos uma ampla gama de características físicas e químicas das fontes termais, já que certas variáveis podem ser indicativas de poluição por exemplo. Conjuntamente, análises químicas de rochas e de sedimentos de corrente serão incluídas nessa investigação para sustentar ou sucumbir hipóteses relacionadas à geologia local.

Outro parâmetro geoquímico explorado na tese é a radioatividade das águas. Essa linha de investigação possibilita conhecer mais sobre a história das fontes termais, suas origens, seus processos de mudança de fase, bem como sua idade.

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O Complexo Termal de Caldas Novas, situado no Planalto Central Brasileiro, é conhecido por ser a maior estância hidrotermal do mundo sem vínculo com magmatismo (COSTA *et al.*, 2013), ou seja, o aquecimento de suas águas não está ligado à atividade tectônica/vulcânica. Está localizado no sudeste do estado Goiás, distante cerca de 170 km de sua capital Goiânia, e 350 km da capital federal, Brasília. As águas termais deste complexo abrangem uma vasta área, englobando as cidades de Caldas Novas e Rio Quente, distante 35 km uma da outra (Figura 1).



Figura 1 - Mapa do estado de Goiás com destaque para os municípios de Caldas Novas (vermelho) e Rio Quente (verde). Detalhe no canto superior esquerdo da localização de Goiás no Centro-Oeste brasileiro. Fonte: Wikipedia.

3.1. Contexto Histórico

Caldas Novas foi descoberta pelo bandeirante Bartolomeu Bueno da Silva, mais conhecido como Anhanguera-Filho, quando este rumava pelo então ‘Sertões dos Guaiases’ (Portal Domínio Público, 2020). Não por acaso, o nome do estado deriva da denominação da tribo indígena guaiás, que por corruptela se tornou Goiás. Em tupi o termo ‘*gwa ya*’ quer dizer ‘indivíduo igual, gente semelhante, da mesma raça’.

A abertura de caminhos do litoral brasileiro para o sertão de Goiás e Mato Grosso, proporcionou o surgimento de pequenas povoações entre 1721 e 1730. Em 1722, ao adentrar o sertão dos guaiases, Bartolomeu Bueno da Silva se deparou com um braço de rio de águas quentes cujo curso seguia até sua nascente ao pé de uma serra. Encontrando ali vestígios de ouro o bandeirante contornou a serra vindo a descobrir mais fontes termais (IBGE, 1958).

Conforme consta no Plano de Manejo do Parque Estadual da Serra de Caldas (FEMAGO, 2020), a ocupação do município de Rio Quente também tem sua origem vinculada às Bandeiras. Bartolomeu Bueno da Silva atravessou o ribeirão de Água Quente em 1722 cujas fontes foram batizadas de Caldas Velhas. No ano de 1777 o paulista Martinho Coelho de Siqueira descobriu as fontes de águas quentes, distante de Caldas Velhas cerca de 30 km, batizando-as de Caldas Novas em oposição a Caldas Velhas, no local que tornou parte da sua sesmaria. Depois da descoberta, a região foi se desenvolvendo e Caldas Velhas, que passou a se denominar de Patrimônio das Águas Quentes, ficou condicionada às determinações político-administrativas de Caldas Novas.

Na década de 80 os habitantes do Patrimônio das Águas Quentes, depois de vários entraves políticos, conseguiram perante as autoridades locais, a concessão para a realização de um plebiscito com o objetivo de promover o seu desmembramento do município de Caldas Novas, e assim foi criado o município de Rio Quente, constituído pelos povoados de Boa Esperança, Patrimônio das Águas Quentes e Esplanada (FEMAGO, 2020).

3.2. Contexto Geológico Regional

Segundo afirmam Uhlein *et al.* (2013), a estrutura geológica no centro do Brasil é, em grande parte, herdada da orogênese Brasileira. Esse importante ciclo geodinâmico, supercontinental, envolvendo a Plataforma Sul-Americana, foi responsável pela formação de extensas faixas dobradas nas regiões Nordeste, Centro-Oeste, Sudeste e Sul do Brasil durante

o Neoproterozóico. Sua história se inicia com a fragmentação do supercontinente Rodinia (Figura 2) e termina com a aglutinação do Gondwana (SCHOBENHAUS, 2001). Massas continentais fundidas no supercontinente Rodinia sofreram uma fragmentação ao longo da Era Paleozóica para depois se fundirem novamente formando o supercontinente Pangéia. Este por sua vez sofreu uma quebra subsequente se dividindo entre Gondwana no hemisfério sul e Laurásia no hemisfério norte, evoluindo para a configuração continental que conhecemos atualmente.

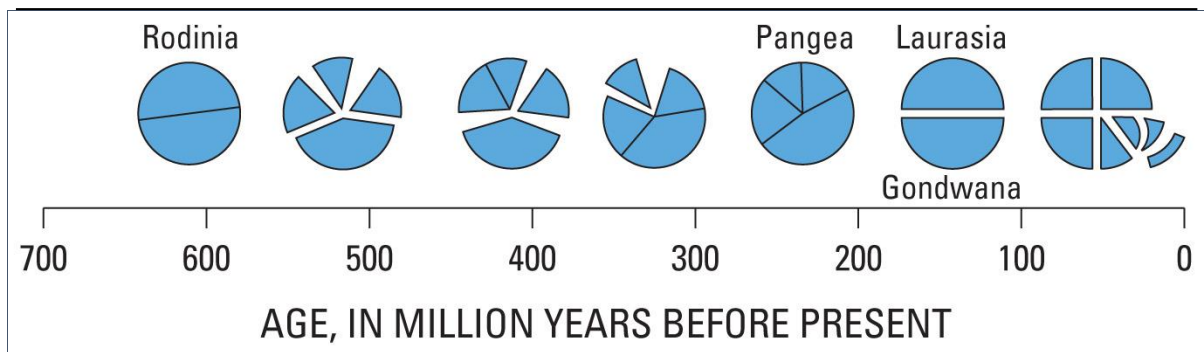


Figura 2 - Diagrama esquemático da expansão continental iniciada na Era Neoproterozóica até os dias de hoje (Era Cenozóica). Fonte: USGS, 2020. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/pp/p1386a/gallery2-fig30.html>>.

As faixas de dobramentos da orogênese Brasileira encontram-se separadas por crátons. Elas correspondem a bacias sedimentares mesoproterozóicas e neoproterozóicas que experimentaram processos tectônicos de inversão, enquanto que os crátons são áreas estáveis, não afetadas pelos processos orogenéticos brasileiros (UHLEIN et al., 2013).

A região de Caldas Novas encontra-se inserida em uma dessas faixas, a Faixa Brasília, mais especificamente em seu Domínio Interno (Figura 3). Esta faixa é um cinturão de dobramentos neoproterozóico que ocorre na borda ocidental do Cráton do São Francisco, cobrindo partes dos Estados de Tocantins, Goiás e Minas Gerais. Ela pode ser dividida em dois segmentos, uma porção meridional resultante da interação entre os Crátons do São Francisco e Paranapanema, e uma porção setentrional, decorrente da interação entre os Crátons do São Francisco e Amazônico. A combinação de fraturas e antifórmes regionais, formadas durante estes eventos tectônicos, é a grande responsável pelo aquecimento dessas águas termais, fornecendo caminhos para que as águas meteóricas penetrem cada vez mais profundamente nas rochas.

Na região de Caldas Novas encontramos rochas pertencentes a duas grandes unidades, o Grupo Paranoá e o Grupo Araxá, embora ocorram, ainda que em menor proporção, alguns conglomerados atribuídos ao Grupo Areado. Sua geologia caracteriza-se pela superposição

tectônica das rochas do Grupo Paranoá pelas rochas do Grupo Araxá, constituindo uma *nappe* (ANDRADE & ALMEIDA, 2012). Neste contexto, o Grupo Paranoá é representado pelo conjunto de rochas que sustentam a Serra de Caldas, enquanto que as rochas do Grupo Araxá formam as áreas planas que a cercam (Figura 4). Eventualmente encontra-se as rochas do Grupo Areado nas bordas leste e oeste da chapada que compõe o topo do domo, conforme descrições de Campos *et al.* (2009).

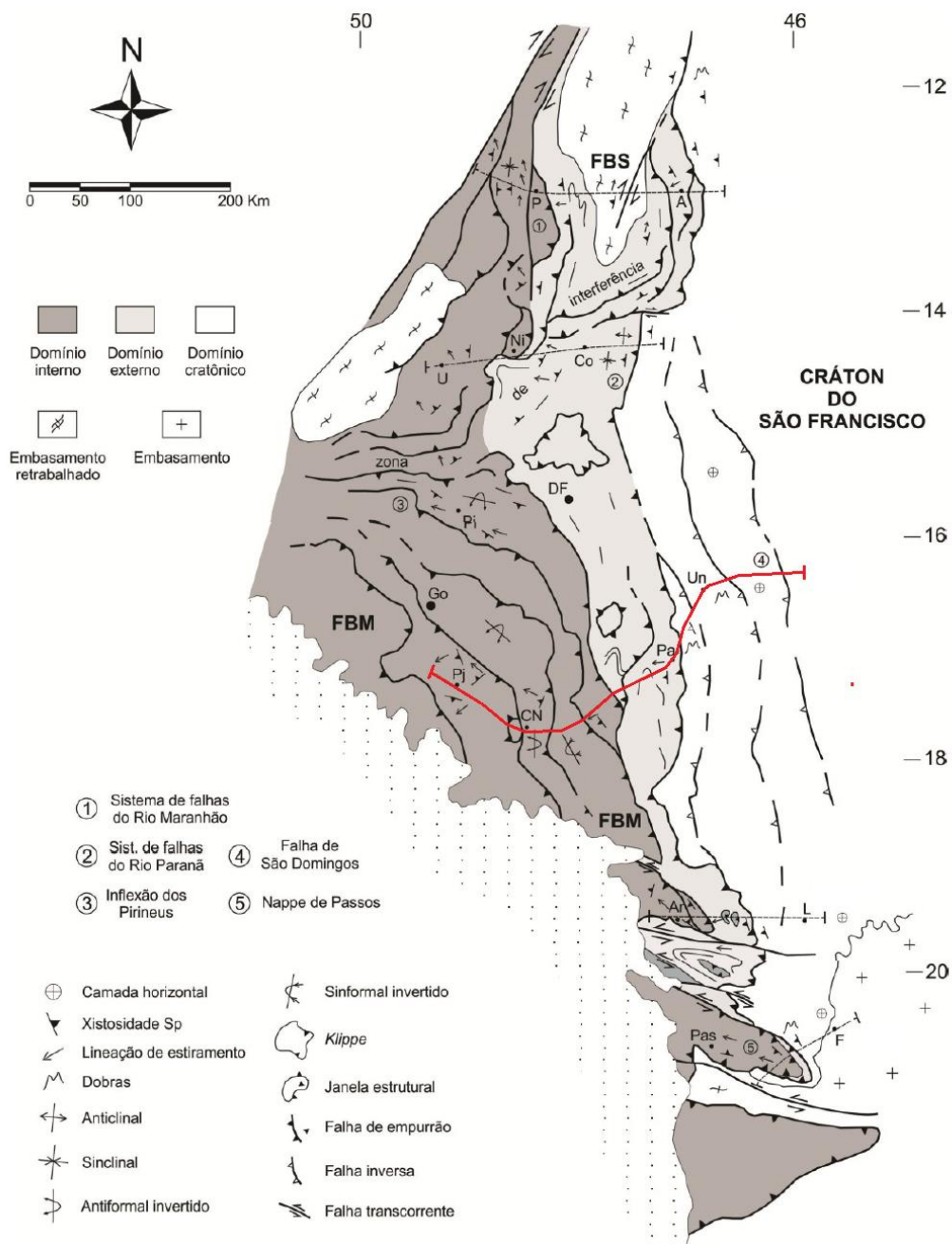


Figura 3 - Mapa estrutural simplificado da Faixa Brasília e porção adjacente do Cráton do São Francisco, com indicação dos domínios cratônico, externo e interno e com destaque em vermelho para a seção estrutural Piracanjuba - Caldas Novas - Paracatu - Unai. Fonte: Modificado de Uhlein *et al.* (2013).

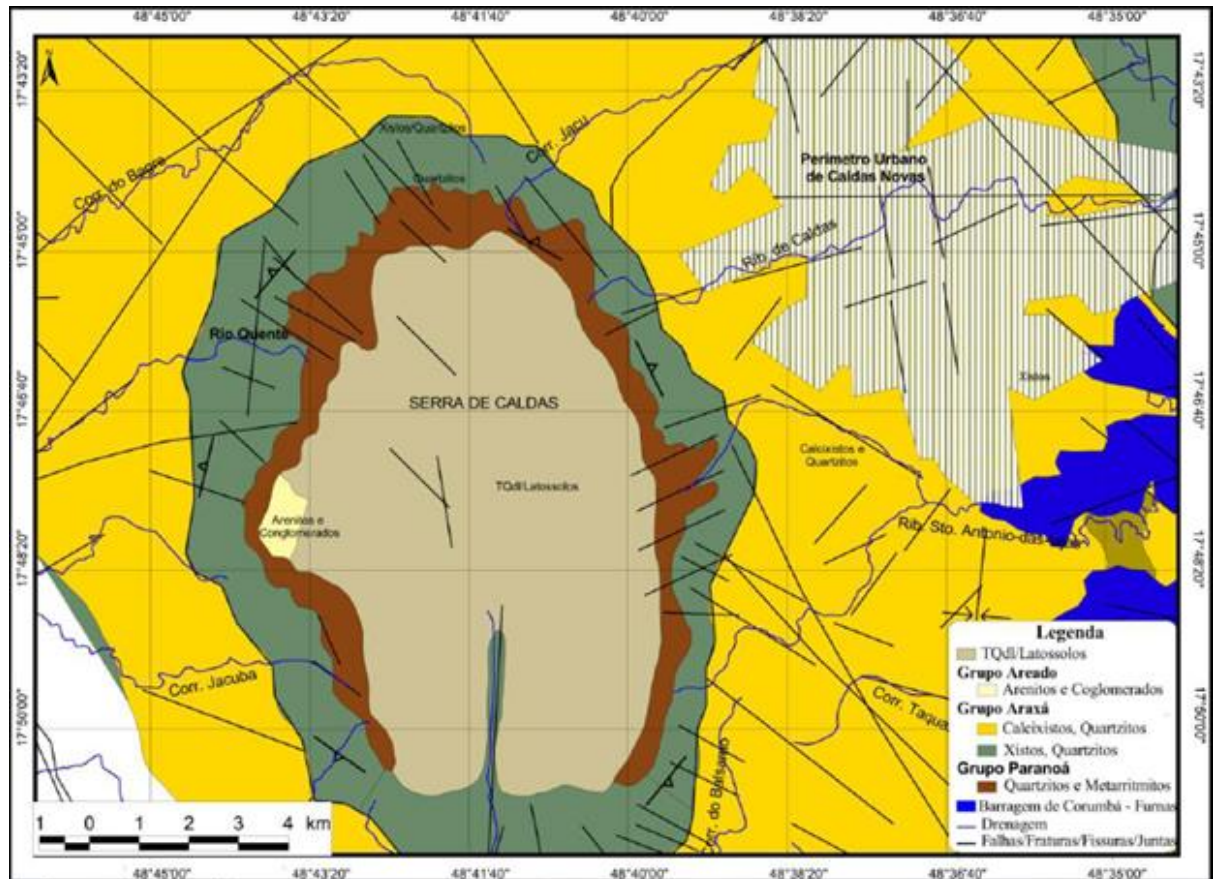


Figura 4 - Mapa geológico da região de Caldas Novas (GO). Fonte: Almeida (2011).

3.2.1. Grupo Paranoá

O Grupo Paranoá corresponde a uma sequência psamo-pelito-carbonatada depositada em condições plataformais, que representa uma sequência de preenchimento de bacia (Figura 5) de primeira ordem que se estende para o interior do Cráton do São Francisco (CAMPOS *et al.* 2013). Este grupo ocorre desde o Distrito Federal até o sul do Estado de Tocantins, podendo ser encontrado em outras áreas da Faixa de Dobramentos Brasília, tal como na região de Unai (MG) e em Cristalina, Formosa e Caldas Novas (GO).

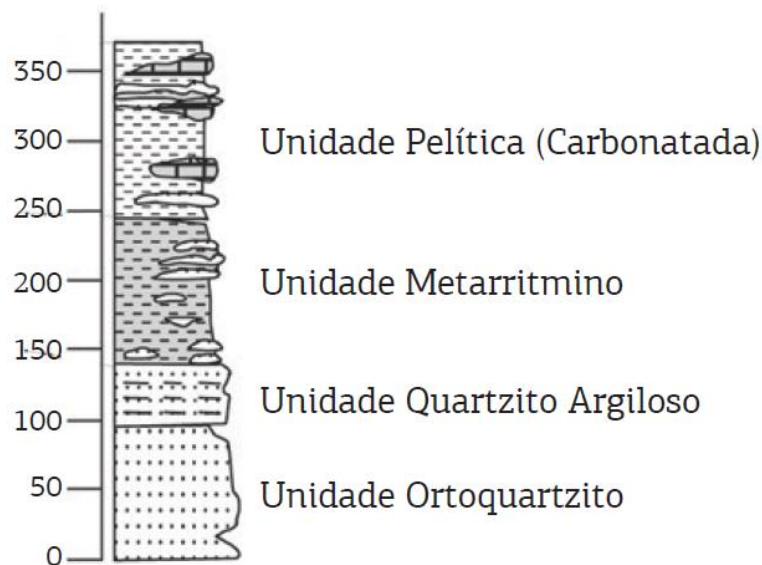


Figura 5 - Coluna estratigráfica do Grupo Paranoá em Caldas Novas (GO).
Fonte: Adaptado de Campos *et al.* (2013).

A distribuição do Grupo Paranoá se apresenta em duas situações distintas, abrangendo tanto a zona externa quanto a zona interna da Faixa Brasília, o que resulta em variações laterais de fácies de leste para oeste. Como podemos observar pela Figura 6, a região de Caldas Novas está inserida na zona interna da Faixa Brasília, onde o Grupo Paranoá possui rochas com maior grau metamórfico e maior grau de deformação, caracterizando-se pela presença de filitos carbonosos, quartzitos e metacarbonatos.

A deposição do Grupo Paranoá é interpretada como ocorrida durante a era Mesoproterozóica (Pré-Cambriano), entre 1600 e 1000 Ma. Diversos trabalhos foram conduzidos nas últimas décadas para tentar estabelecer a idade do Grupo Paranoá. Dardenne *et al.* (1972), Cloud & Dardenne (1973), Dardenne (1979), Matteini *et al.* (2012) estabeleceram idades entre 1000 e 1300 Ma através das relações estratigráficas com os grupos Araí e Bambuí (base e topo do Grupo Paranoá), por correlações regionais e principalmente pelas estruturas estromatolíticas das rochas carbonáticas. Já Santos *et al.* (2000, 2004) e

Pimentel *et al.* (2001) forneceram informações isotópicas de Sm/Nd onde as idades das diferentes unidades do Grupo Paranoá variam entre 1,81 e 2,27 Ga. Dados obtidos por Matteini *et al.* (2012) a partir de estudos isotópicos U-Pb e Hf em zircões detríticos concluíram que a idade mínima de deposição do Grupo Paranoá seria de 1.042 Ma, enquanto que a idade máxima seria de 1.542 Ma.

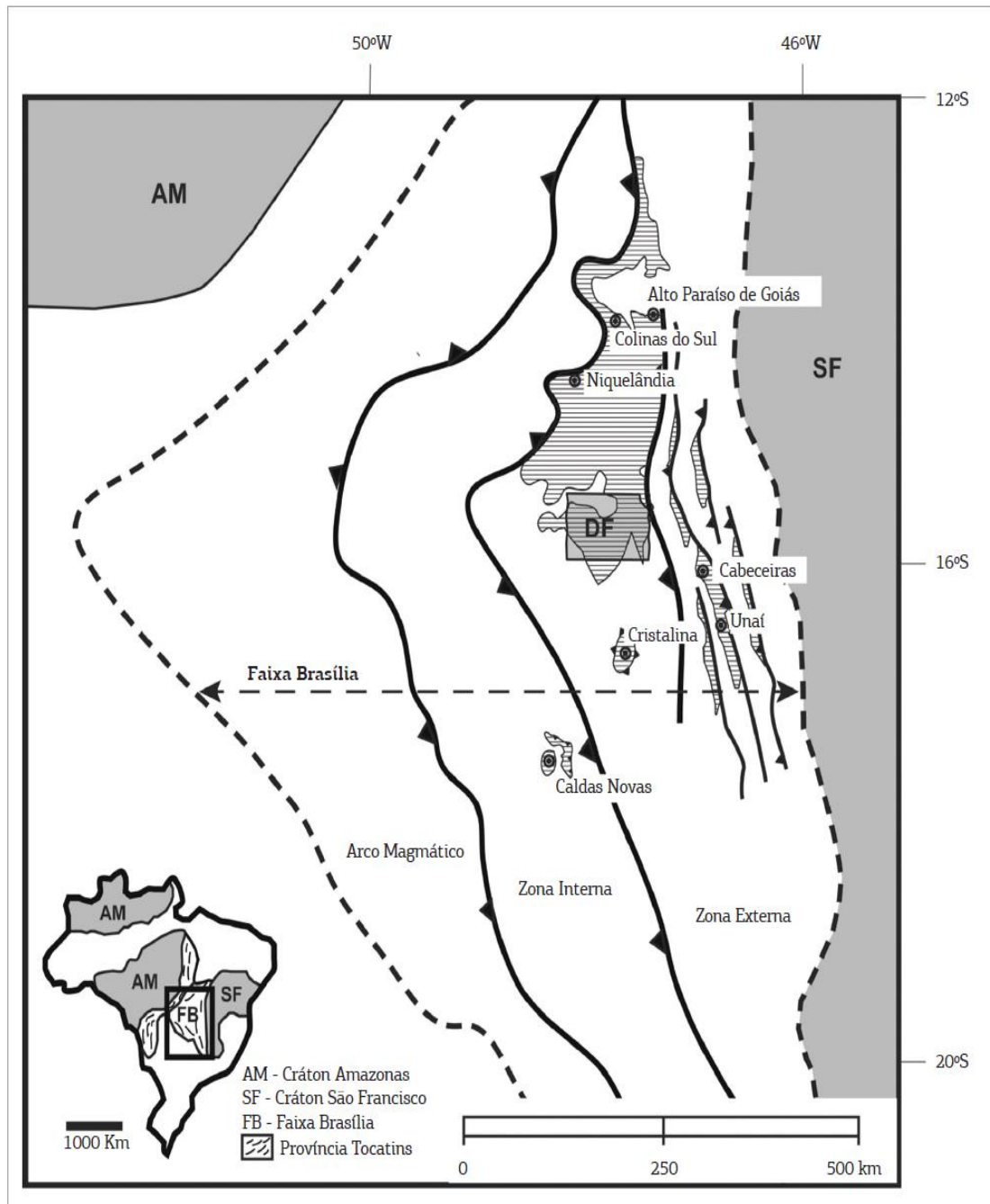


Figura 6 - Distribuição do Grupo Paranoá nas porções interna e externa da Faixa de Dobramentos Brasília. Fonte: Campos et al. (2013).

O Grupo Paranoá apresenta algumas diferenças quando comparamos unidades iguais em diferentes áreas de exposição. Segundo Campos et al. (2013), essas diferenças estão relacionadas principalmente às variações de granulometria, à presença de litofácies em áreas específicas, ao grau metamórfico e ao desenvolvimento de sedimentação carbonática, especialmente na seção de topo do grupo. Os autores afirmam que na região do domo de Caldas Novas, a presença do Grupo Paranoá é inequívoca e que a correlação é associada à porção de topo da estratigrafia da área-tipo de Alto Paraíso de Goiás.

3.2.1.1. Grupo Paranoá em Caldas Novas (GO)

As unidades Ortoquartzito, Quartzito Argiloso e Pelito-Carbonatada em Caldas Novas são correlacionáveis, respectivamente, às formações Ribeirão Contagem, Córrego do Sansão e Córrego do Barreiro (Figura 7).

A Formação Ribeirão Contagem, correspondente à unidade dos ortoquartzitos em Caldas Novas, é caracterizada por quartzitos finos a médios, brancos ou cinza claro, bem selecionados, em geral muito silicificados. As seções delgadas de amostras desta unidade mostram a intensa silicificação já observada nos afloramentos. Além do quartzo que, via de regra, perfaz mais de 95% do arcabouço, ocorrem grãos de feldspatos muito alterados, muscovita detrítica, além de minerais opacos, turmalina e zircão.

A Formação Córrego do Sansão, correspondente à unidade dos Quartzitos Argilosos em Caldas Novas, é representada por metarritmitos homogêneos com intercalações centimétricas regulares de metassiltitos, metalamitos e quartzitos finos que apresentam coloração cinza, amarelada, rosada ou avermelhada em função dos diferentes graus de intemperismo. Seu contato com a unidade sotoposta é gradacional e se deve ao afogamento rápido da plataforma.

A Formação Córrego do Barreiro, correspondente à unidade Pelito-Carbonatada em Caldas Novas, é representada principalmente por metalamitos siltosos de coloração cinza prateado (que passa a amarelo, rosado ou avermelhado com a alteração) bastante laminados, podendo mostrar foliações e, por vezes, aspecto sedoso ao tato devido à abundante presença de filossilicatos. Apresenta contato transicional com a Formação Córrego do Sansão marcado pelo aumento progressivo na ocorrência dos metargilitos sobre os quartzitos e metassiltitos.

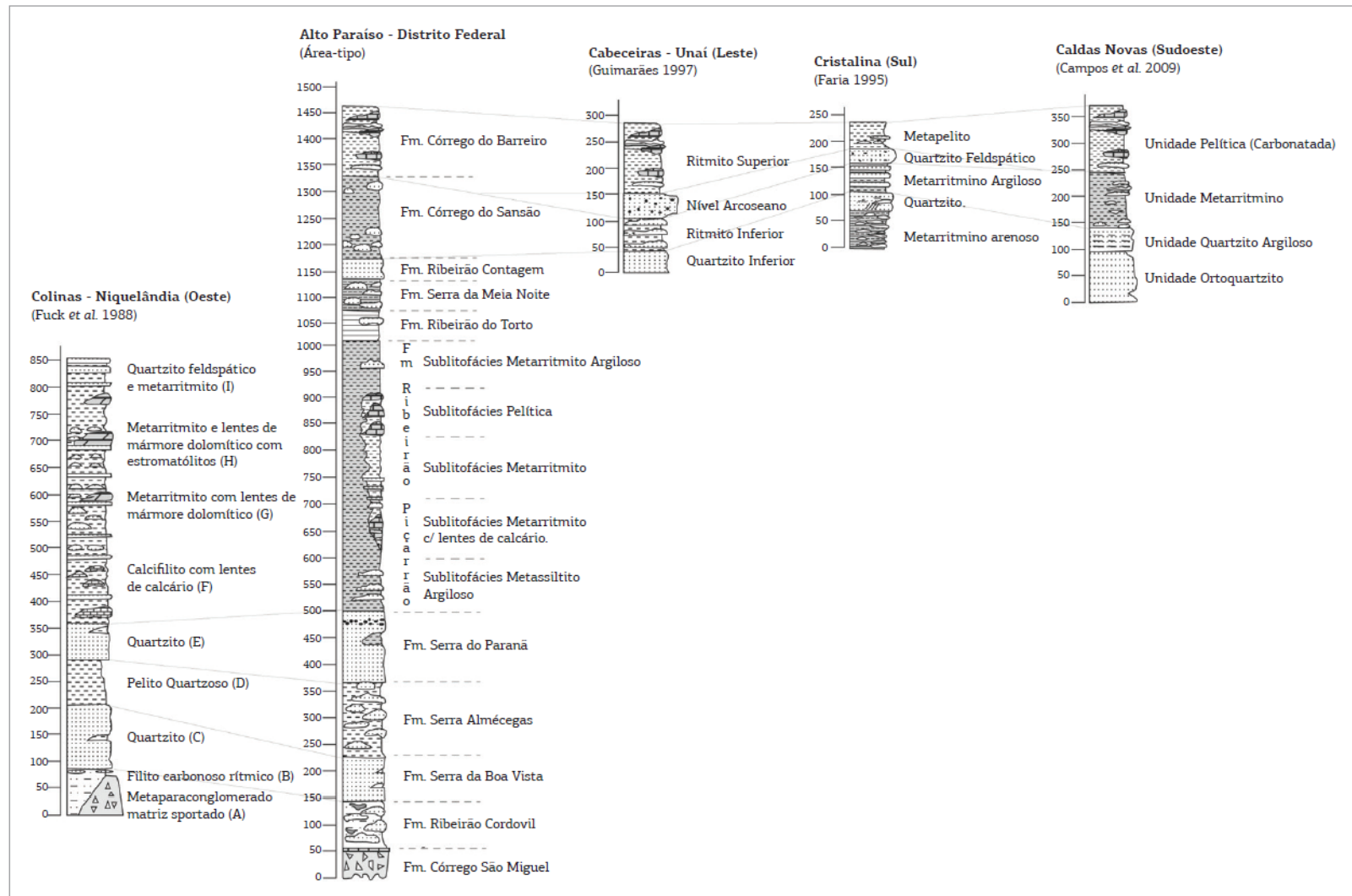


Figura 7 - Correlação regional do Grupo Paranoá em diferentes áreas de ocorrência. Área-tipo de Alto Paraíso-Distrito Federal com as áreas de Colinas-Niquelândia (Fuck et al. 1988); Cabeceiras-Unai (Guimarães 1997); Cristalina (Faria 1995); Caldas Novas (Campos et al. 2009). Fonte: Campos et al. (2013).

3.2.2. Grupo Araxá

O Grupo Araxá constitui uma unidade tectono-metamórfica da porção interna da Faixa Brasília, e é representado por diferentes tipos de xistos em fácies xisto verde (muscovita-quartzo-biotita xistos, muscovita-biotita xistos e os biotita-granada-muscovita xistos), que recobrem os sedimentos do Grupo Paranoá formando uma *nappe* (CAMPOS et al., 2009). O contato entre os grupos Araxá e Paranoá é marcado por um espesso pacote de brechas tectônicas que podem ser visualizadas somente em perfis litológicos de poços termais (ALMEIDA, 2011).

3.2.2.1. Grupo Araxá em Caldas Novas

Na região de Caldas Novas, o Grupo Araxá corresponde às regiões mais planas nas adjacências da Serra de Caldas. Campos *et al.* (2005) descrevem suas rochas como monótonas sequências plataformais metamorfasadas na fácies xisto verde, com muscovita-quartzo-biotita xistos, muscovita-biotita xistos, muscovita-biotita-granada xistos. Os xistos a muscovita e a biotita são os tipos mais comuns, apresentando textura lepidoblástica, e os tipos granadíferos mostram feições de rotação de granadas (Figura 8).

3.2.3. Grupo Areado

O Grupo Areado é marcado por intensa variação lateral de sistemas deposicionais. Campos e Dardenne (1997) descrevem-no como sendo constituído pelas formações interdigitadas Abaeté (basal), Quiricó e Três Barras. A Formação Abaeté foi depositada por leques aluviais na porção sul da bacia e por sistemas fluviais entrelaçados nas demais regiões da bacia; a Formação Quiricó mostra uma sedimentação lacustre, localmente caracterizada por lagos estratificados, e a Formação Três Barras, depositada em ambientes fluviais, fluviodeltáicos e eólicos.

3.2.3.1. Grupo Areado em Caldas Novas

Localmente, ao longo das bordas leste e oeste da chapada que compõe o topo da Serra de Caldas, ocorrem conglomerados considerados como correlatos à Formação Abaeté, do Grupo Areado de idade eocretácea.

De acordo com as descrições de Campos *et al.*, (2005) a granulometria dos conglomerados varia desde finos até muito grossos, sendo comumente clasto-suportados e localmente matriz-suportados. Os seixos são de quartzito e quartzo leitoso e existem fácies desde bem a mal selecionadas (com blocos e matacões). Localmente exibem um cimento de sílica amorfa não raramente em associação com óxidos de ferro (sílica amorfa em tons marrons). As feições microscópicas do cimento de sílica presente em conglomerados finos mostra que o clima à época da deposição era do tipo árido a semi-árido. Os cimentos são representados por sílica amorfa, sílica fibrosa e sobrecrecimento em grãos, todos representando cimentos do tipo precoce, típico de ambientes desérticos.

Essa unidade apresenta grande importância paleogeográfica, uma vez que está associada regionalmente à superfície de aplainamento Gondwanica. A sua preservação, no entanto, está condicionada às depressões tectônicas controladas por falhas de pequeno rejeito.

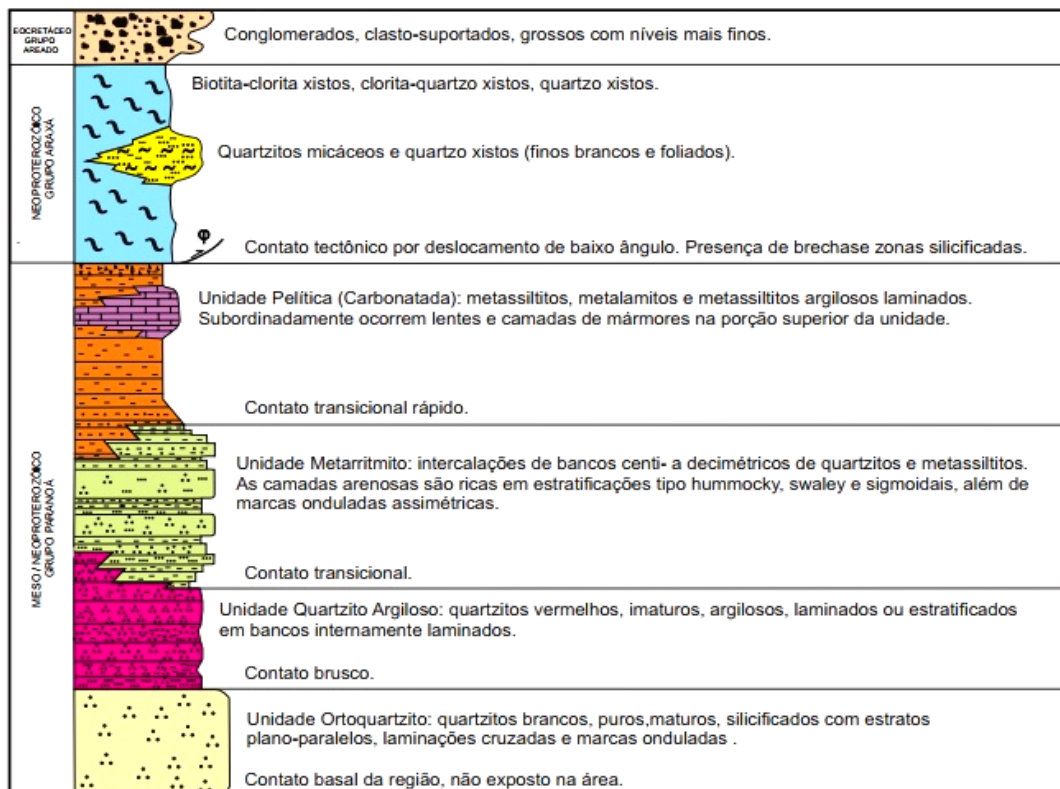


Figura 8 - Coluna estratigráfica da região de Caldas Novas (GO). Fonte: Costa et al. (2005).

4. HIDROGEOLOGIA

A hidrogeologia é um ramo das geociências que estuda as águas subterrâneas e sua relação com o ambiente geológico. Esta ciência trata principalmente da origem das águas subterrâneas, sua distribuição e interação com o meio ambiente. Por definição, uma unidade geológica onde se infiltra e armazena água, a qual pode ser utilizada como fonte de abastecimento, é denominada de “Aquífero”.

Segundo o Decreto Estadual nº 32.955/1991, que regulamenta a Lei nº 6132/1991, é chamado de “Aquífero” todo e qualquer depósito natural de água subterrânea, seja na forma de solo, rocha ou sedimento permeável que forneça água subterrânea, natural ou artificialmente captada (SÃO PAULO, 1991). É dever do geólogo compreender as características litológicas, estratigráficas e estruturais de solos/sedimentos/rochas que compõem um aquífero para entender quais processos levaram à infiltração de água, bem como a maneira como ocorre a sua armazenagem e transmissão pelas unidades geológicas.

A infiltração de água em um aquífero é favorecida por materiais porosos e permeáveis. A porosidade é a relação entre o volume de poros ou vazios e o volume total de um certo material, sendo caracterizada nas rochas sedimentares pelos espaços entre os grãos ou planos de estratificação, mas também pode estar relacionada a eventos tectônicos que deformam as rochas criando fraturas e fissuras principalmente nas rochas cristalinas. Há ainda um outro tipo de porosidade originada pela dissolução de rochas carbonáticas (SÃO PAULO, 1991).

Uma das classificações mais comuns de aquíferos é pelo critério de confinamento, na qual existem três possibilidades: aquíferos livres, suspensos e confinados. Em um aquífero livre, seu topo não é limitado por uma camada impermeável, ele está em contato com a superfície e a pressão da água é a mesma que a pressão atmosférica. Esse tipo de aquífero é o de mais fácil extração de recursos hídricos, sendo muitas vezes chamado de aquífero freático. Os aquíferos suspensos são formados por uma base inferior impermeável e uma base superior permeável ou semipermeável, sem a capacidade de transmitir, acumular ou receber mais água. Já o aquífero confinado é aquele onde um estrato permeável está confinado entre duas unidades impermeáveis ou pouco permeáveis. Ocorrem em profundidades que variam de dezenas a milhares de metros e, conseqüentemente, a água encontra-se com pressão maior do que a pressão atmosférica.

Na região de Caldas Novas foram identificados três grupos de aquíferos denominados Sistema Aquífero Intergranular (ou freático), Sistema Aquífero Paranoá e Sistema Aquífero Araxá. Estes aquíferos diferem em características químicas, condições de circulação,

temperaturas e tipos litológicos. São aquíferos dependentes entre si e fazem parte de um sistema de fluxo hidrogeológico regional.

O Sistema Aquífero Intergranular na região de Caldas Novas é um aquífero livre com continuidade lateral e ampla extensão. Ele se encontra no topo dos três sistemas aquíferos em questão e funciona como um filtro para estes, além de favorecer as suas recargas. Ocorre no platô da Serra de Caldas e em sua borda, sendo aproveitado para abastecimento das zonas rurais e dos bairros periféricos de Caldas Novas.

O Sistema Aquífero Araxá é composto por aquíferos fraturados, livres, frios ou termais, de extensão lateral restrita e controlada pela zona de fraturamento, com profundidades que variam de 100 a 400 metros. Os aquíferos frios deste sistema são aqueles cujas zonas fraturadas são recarregadas diretamente pela infiltração de águas pluviais pelo aquífero Intergranular e correspondem às primeiras centenas de metros da coluna de xistos do Grupo Araxá. Já o aquífero termal deste sistema é composto pelas zonas fraturadas mais profundas, próximas ao contato tectônico entre os grupos Araxá e Paranoá, e sua recarga se dá por fluxo ascendente a partir das águas aquecidas pelo Aquífero Paranoá Termal sotoposto. Segundo os dados de Almeida (2011), as temperaturas das águas deste sistema aquífero variam entre 35°C e 49°C.

O Sistema Aquífero Paranoá em Caldas Novas é um aquífero fraturado, livre a confinado, frio e termal, e tem sua extensão lateral controlada pelos grandes lineamentos da região. Suas águas frias ocorrem até 400 metros de profundidades e nesta região o aquífero é classificado como livre. A partir de 450 metros de profundidade o aquífero passa a ser classificado como termal e as temperaturas variam entre 50°C e 58°C. A recarga deste sistema aquífero ocorre a partir da infiltração na região plana do platô da Serra de Caldas e pela subsequente drenagem do Sistema Aquífero Intergranular.

5. GRADIENTE GEOTÉRMICO

Aquíferos mais profundos podem sofrer um aquecimento de suas águas devido ao calor proveniente do interior da Terra. Em seu processo de arrefecimento, o calor interno do planeta é dissipado em qualquer ponto da superfície terrestre, porém, existem regiões onde a liberação deste calor é mais intensa, normalmente coincidindo com zonas ativas de encontros de placas tectônicas (Arboit et al., 2013). O chamado grau ou gradiente geotérmico é a taxa de aumento de temperatura conforme o aumento da profundidade na crosta terrestre. Ela é medida a partir da superfície e é uma consequência da dissipação da energia interna do globo terrestre. São várias as razões para a existência desta energia interna na Terra, mas a principal é devido ao decaimento dos elementos radioativos presentes na crosta e no manto terrestre.

A Figura 9 mostra um mapa geotérmico da América do Sul criado por Hamza onde podemos ver a distribuição de calor geotérmico no continente em mW/m^2 , a unidade padrão para fluxo de temperatura embora $^{\circ}\text{C/km}$ e $^{\circ}\text{F}/100\text{ft}$ também seja usuais. A maior parte das fontes termais brasileiras estão localizadas na parte sul e sudeste do país, à parte de algumas anomalias térmicas no estado do Ceará. Hurter et al. (2008) ressaltam que a região leste do cráton do São Francisco está praticamente livre de fontes termais, enquanto que a maior parte das fontes estão distribuídas ao redor do cráton, justamente na faixa de dobramentos brasileiros onde está inserida a cidade de Caldas Novas. Para os autores esta distribuição é explicada pela existência de fraturas e falhamentos ao redor do cráton que facilitam a penetração e circulação de águas em profundidade, dando origem às fontes termais. Hamza e Muñoz (1996) descreveram que a ocorrência de fenômenos térmicos tão impressionantes e em escala tão grande dentro de uma plataforma tectonicamente estável, longe dos limites das placas ativas, como sendo um tanto intrigante.

Na média, a temperatura aumenta aproximadamente 1°C a cada 40 m de profundidade (ou 25°C/km), porém, este gradiente está longe de ser uniforme (Freeze & Cherry, 1979). A grande variação desta taxa está relacionada a diversos fatores, como a condutividade das rochas por exemplo. Em zonas de subducção, onde a crosta oceânica mais antiga e fria penetra por debaixo de uma placa continental, o gradiente geotérmico é baixo, variando entre os 8°C e os 16°C/km . Já em zonas de rift oceânico, onde o magma ascende de forma constante para formar crosta terrestre nova, o gradiente geotérmico pode ultrapassar os 30°C/km . Contudo, longe dos limites das placas tectônicas, o gradiente geotérmico é muito semelhante a nível global, atingindo a média de 25°C a cada 1000 metros de profundidade.

Segundo Campos et al. (2009), na cidade de Caldas Novas o aquecimento das águas está vinculado exclusivamente ao gradiente geotérmico da região. Os autores atribuíram o aquecimento das águas aos regimes de fluxo regionais que alcançam profundidades maiores que 1.000 m em uma região onde o grau geotérmico é da ordem de 25 a 30°C/km. Já Peixoto Filho (2000), interpretando a perfilagem térmica de 57 poços da área urbana de Caldas Novas, concluiu que o grau geotérmico médio para a região varia de 50 a 36°C/km.

Campos & Almeida (2012) então propuseram os seguintes valores de temperatura para os aquíferos: Sistema Araxá até 200 m com média de 25°C; Sistema Araxá de 200 a 500 m com média de 37°C (considerando as misturas com águas de fluxo ascendente); Sistema Paranoá de 500 a 700 m com média de 40°C; e Sistema Paranoá entre 700 a 900 m com média de 50°C.

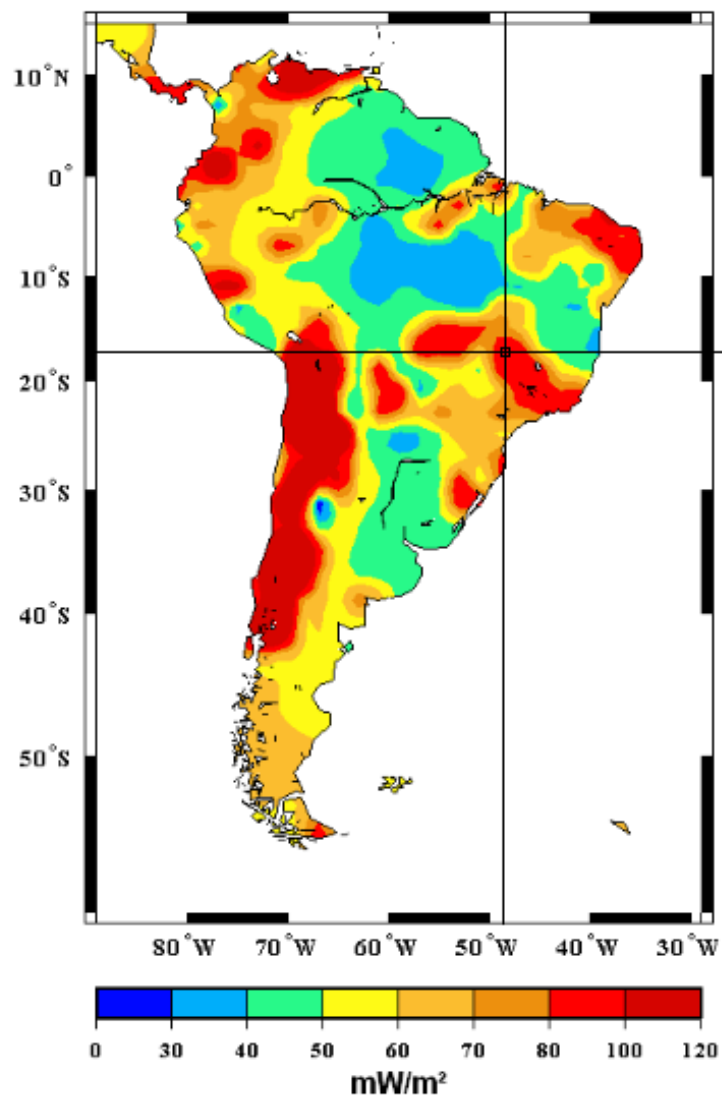


Figura 9 - Mapa geotérmico da América do Sul adaptado de Arboit et al. (2013) com a localização da cidade de Caldas Novas (17.7445° S, 48.6250° W) em uma das zonas com maior potencial geotérmico do território brasileiro.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1. Etapa de Campo e Coleta de Amostras

Na realização desta tese foi feita uma viagem de campo nos dias 9 e 10 de maio de 2018 nos domínios do Rio Quente Resorts para realizar a coleta em pontos onde a água termal surge naturalmente (Figura 10). Ao todo foram coletadas 13 amostras de água, sendo 9 nas dependências do Rio Quente Resorts e 4 nos arredores de Caldas Novas. Também foram coletadas três amostras de rochas nas dependências do Rio Quente Resorts afim de comparar sua geoquímica com àquela das águas termais. Na Figura 11 pode-se observar o mapa com os pontos de coleta de amostras e nas Figuras 12 a 20 estão ilustrados alguns aspectos da amostragem realizada.

Para fins comparativos, às amostras de água coletadas neste campo feito durante o período de estiagem foram utilizadas 13 amostras de água coletadas pela autora em uma campanha prévia de 2014 feita durante o período de chuvas, que conta inclusive com uma amostra de água pluvial.



Figura 10 - Nos seis pontos visitados onde a água termal jorra naturalmente do chão foram feitas construções como a da foto acima a fim de se isolar e proteger as fontes do contato com o meio exterior.

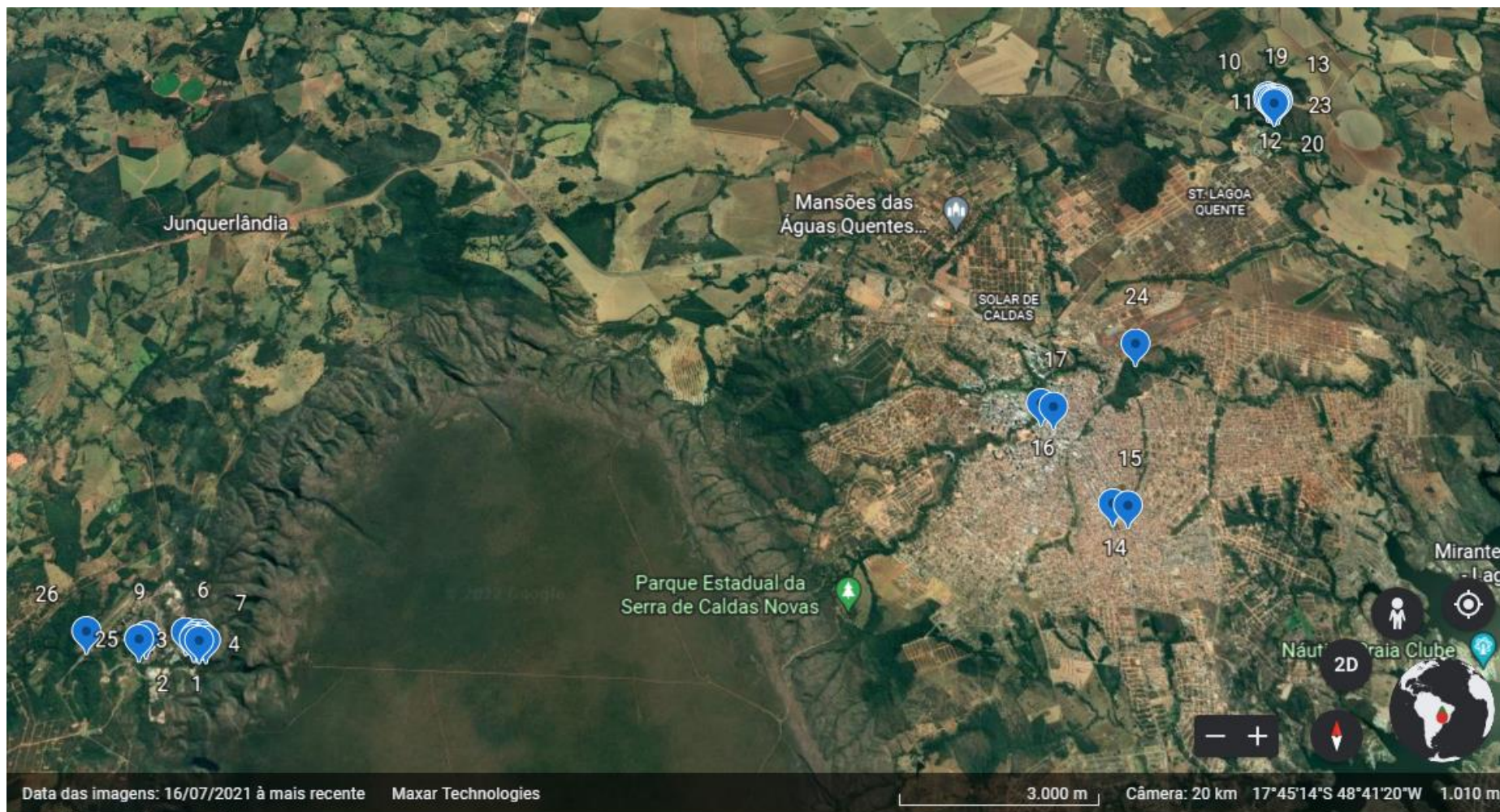


Figura 11 - Mapa de pontos com a localização aproximada dos pontos de coleta. Extraído de Google Earth.



Figura 12 - Denominada como "calha" do Rio Quente, a foto acima mostra um rio formado por todas as águas que saem do parque após terem passado por tratamento antes de serem devidamente descartadas na natureza.

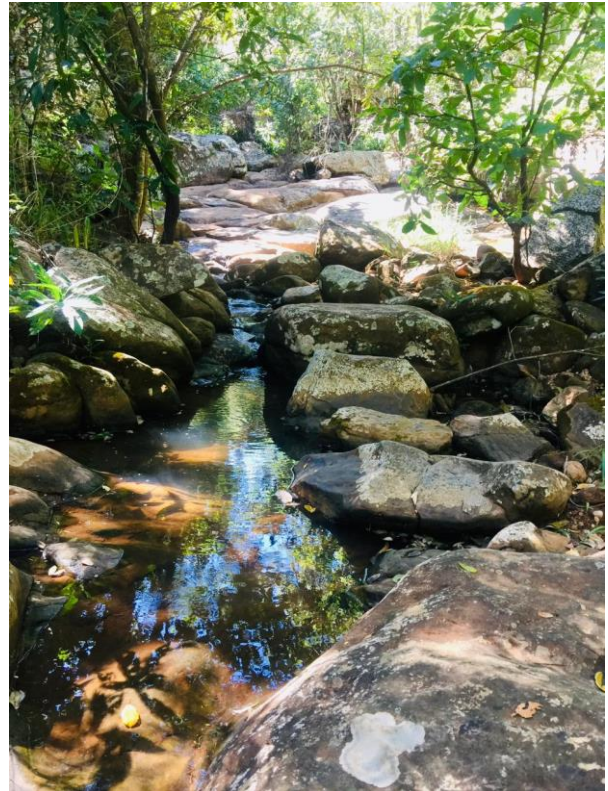


Figura 13 - Na foto à esquerda foi registrada a coleta de água superficial não-termal de uma nascente dentro das dependências do Rio Quente Resorts. Na foto à direita, neste mesmo local, vemos o leito de rio de onde foi coletada a amostra de rocha MLRQ-3.

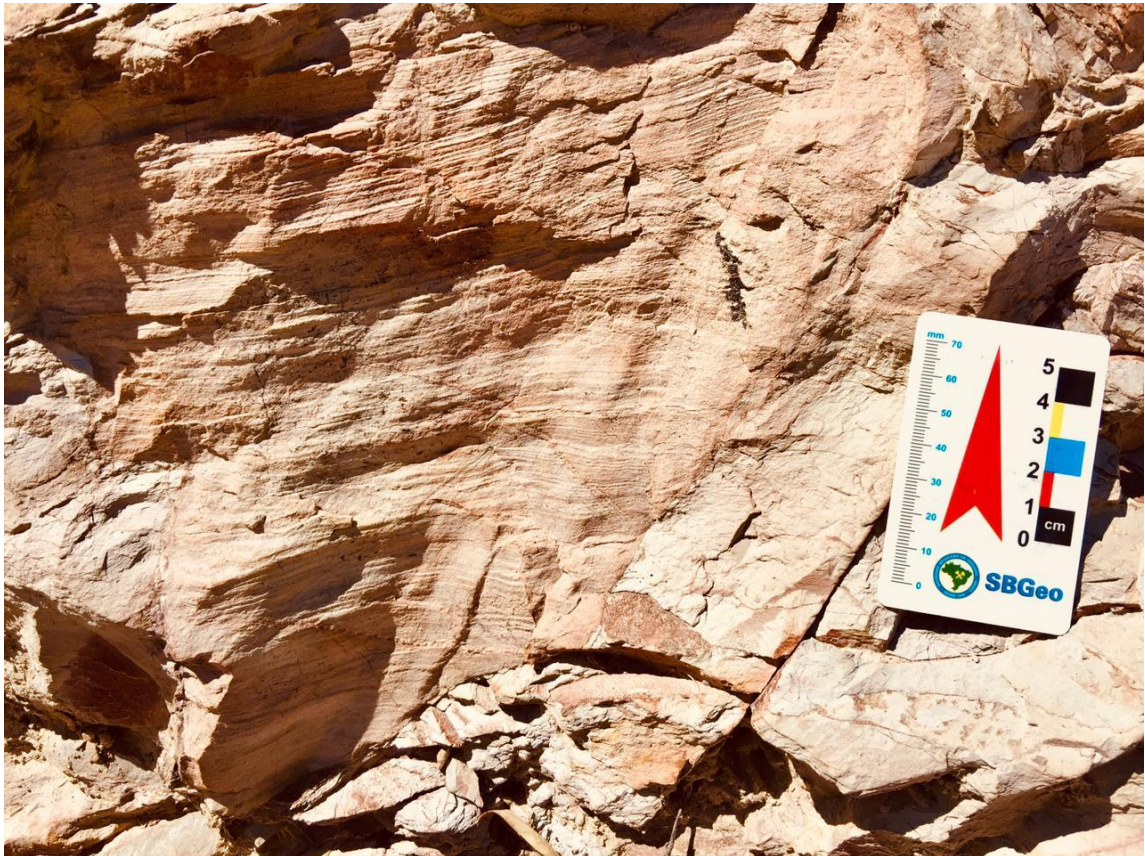


Figura 14 - Detalhe de estratificações plano-paralelas no afloramento onde uma das amostras foi coletada.

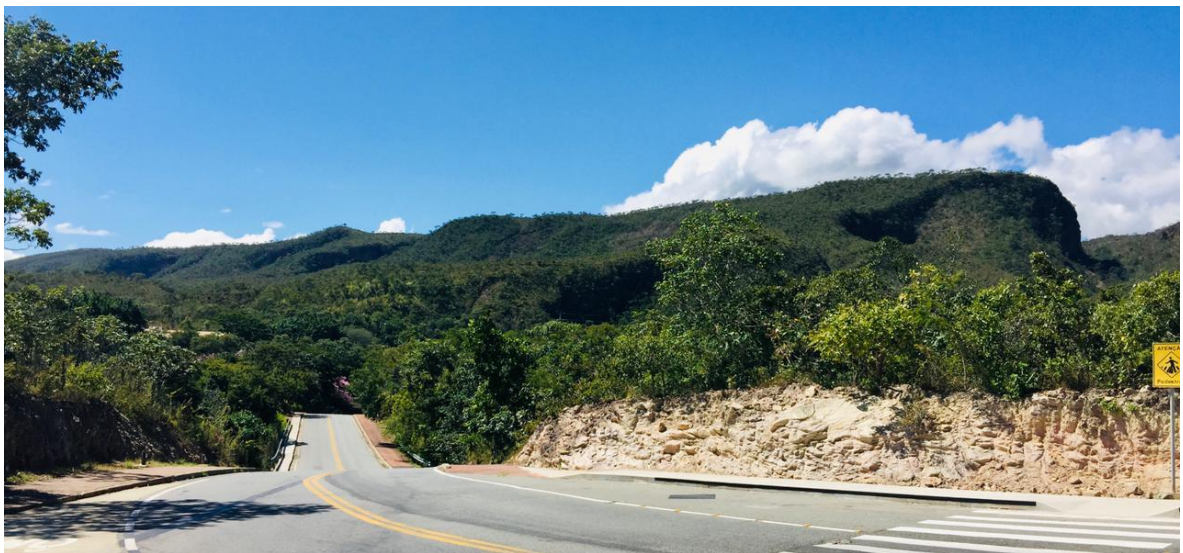


Figura 15 - Corte de estrada fotografado dentro das dependências do Rio Quente Resorts mostrando o afloramento de onde foi coletada a amostra MLRQ-1.



Figura 16 - Corte de estrada nas dependências do Rio Quente Resorts de onde foi coletada a amostra MLRQ-2.



Figura 17 - Detalhe do afloramento de onde foi coletada a amostra MLRQ-2.



Figura 18 - Coleta de água termal do poço P2D nas dependências do Parque da Lagoa Quente em Caldas Novas.



Figura 19 - Poço P1E, delimitado de maneiras similares ao poço P2D e situado a poucos metros do mesmo.

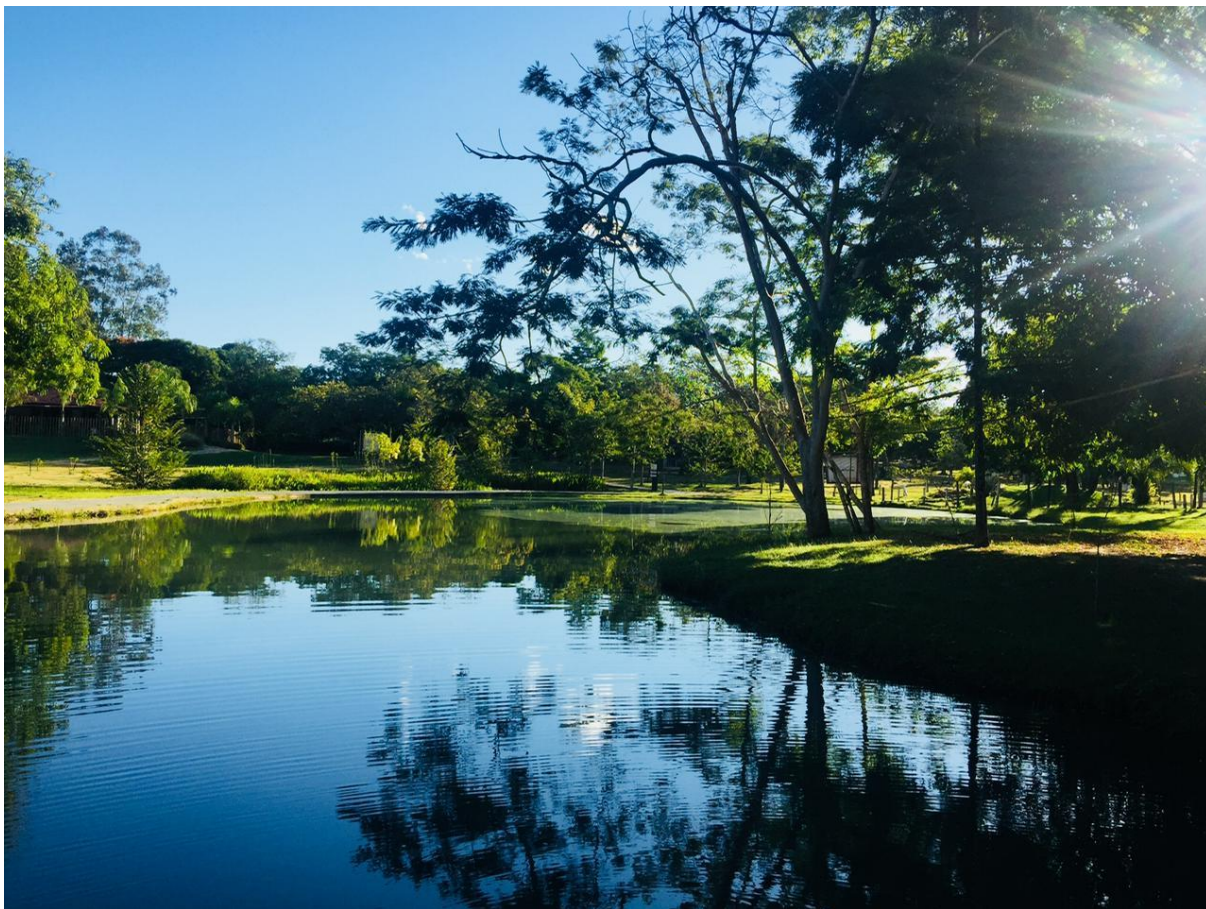


Figura 20 - Foto do corpo d'água que dá nome ao Parque da Lagoa Quente, situada a poucos metros dos poços P1E, P2D e do rio Pirapitinga.

6.2. Análise Química dos Elementos Maiores nas Águas

As análises químicas das águas coletadas em campo foram feitas nas dependências do Labidro, no Departamento de Geologia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP de Rio Claro. As análises de elementos maiores foram feitas para as seguintes espécies químicas: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ; Fe Total, Cl^- ; F^- ; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; PO_4^{3-} ; CO_3^{2-} , HCO_3^- , SiO_2 e Tanino/Lignina.

6.2.1. Fotometria de Chama

Para as análises de Na^+ e K^+ foi utilizado o fotômetro de chama Modelo BFC-300 da Benfer (Figura 21). A fotometria de chama é a mais simples das técnicas analíticas baseadas em espectroscopia atômica. Nesta análise, a amostra contendo cátions metálicos é inserida em uma chama e analisada pela quantidade de radiação emitida pelas espécies atômicas ou

iônicas excitadas. Os elementos, ao receberem energia de uma chama, geram espécies excitadas que, ao retornarem para o estado fundamental, liberam parte da energia recebida na forma de radiação, em comprimentos de onda característicos para cada elemento químico (OKAMURA *et al.*, 2004).



Figura 21 - Fotômetro de chama digital do Labidro, modelo BFC-300 da Benfer, para análises de Na, K e Li.

6.2.2. Titulação com Ácido

Nas análises de CO_3^{2-} e HCO_3^- foi utilizado o método da titulação com ácido. A titulação é um procedimento analítico onde a quantidade desconhecida de um composto é determinada através da reação deste com um reagente padrão. Para quantificação dos íons CO_3^{2-} , o indicador mais utilizado é a fenolftaleína, cuja faixa de pH de atuação é de 8,3 a 9,8, onde em pH menor que 8,3 não apresenta coloração (incolor) e acima de 8,3 assume a cor rosa. Na quantificação dos íons HCO_3^- foi utilizado um indicador misto, constituído de vermelho de metila e de verde de bromocresol, que passa da cor azul para a cor salmão (Figura 22).

6.2.3. Eletrodo Sensível a Fluoreto

Para as análises de F^- optou-se pelo método potenciométrico, onde foram utilizados o eletrodo seletivo de fluoretos (Orion cat. nº 94-09), o eletrodo de referência de junção simples (Orion cat. nº 90-01) e um analisador de íons para medidas de potencial.

A potenciometria se baseia na determinação de concentrações e atividades de espécies iônicas em solução, mediante diferenças de potencial entre dois eletrodos (um de referência e um indicador) imersos em uma solução (PERUZZO & CANTO, 2002). Os eletrodos foram conectados nas entradas do analisador de íons. O eletrodo indicador geralmente é colocado no polo positivo do voltímetro enquanto que o eletrodo de referência, que deve ter um potencial conhecido, é geralmente colocado no polo negativo do voltímetro. Assim, as medições são interpretadas da seguinte maneira: $\Delta E_{\text{LIDO}} = E_{\text{INDICADOR}} - E_{\text{REFERÊNCIA}}$



Figura 22 - Titulação com ácido para determinação de alcalinidade.

6.2.4. Espectrofotometria

As demais espécies químicas foram analisadas pelo espectrofotômetro Hach (modelo DR/2000), um instrumento mono-feixe, controlado por microprocessador, usado para testes colorimétricos (Figura 23). Os testes colorimétricos com calibrações pré-programadas possuem quatro fases gerais: ajuste do espectrofotômetro, preparação da amostra, zeragem do instrumento e medição da amostra preparada. O ajuste do espectrofotômetro está limitado à seleção do número do programa, do comprimento de onda e da forma química.

A preparação das amostras é um procedimento simples e consiste na adição do conteúdo de sachês com reagentes em pó pré-medidos, descansado em 25 mL da amostra. Após certo tempo de descanso, outro frasco contendo 25 mL da mesma amostra coletada em campo, denominado “branco”, deve ser colocado no compartimento de leitura para que o aparelho memorize uma solução cujo valor equivale a 0.0 mg/L da espécie química

analisada. Terminada a leitura da solução em branco, a solução contendo o reagente deve ser colocada no leitor do espectrofotômetro para que seja calculado o valor da espécie química presente na amostra de água coletada em campo.



Figura 23 - À esquerda, espectrofotômetro Hach durante uma medição de SiO₂. À direita, ampolas contendo amostra e reagente logo após o fim dos testes colorimétricos. A diferença nas tonalidades está diretamente relacionada com o teor de sílica.

6.3. Diagramas Geoquímicos

A análise e a avaliação de dados hidroquímicos pode ser realizada por meio de diferentes técnicas. Um dos principais métodos de avaliação hidroquímica são os métodos gráficos, também denominados diagramas de concentrações de íons. Eles são ferramentas importantes para o entendimento do padrão hidroquímico das águas, sua relação com a litologia existente no aquífero e os processos hidroquímicos envolvidos na sua formação (GASTMANS et al., 2005). Os gráficos escolhidos para avaliar os resultados destas águas foram o Diagrama de Stiff, o Diagrama de Piper e o Diagrama de Schoeller.

O diagrama de Stiff possibilita a análise de uma amostra por vez, apresentando as concentrações de cátions e ânions principais distribuídas ao longo de quatro eixos horizontais paralelos que se estendem nas duas direções a partir de um eixo central vertical, conforme a Figura 24.

O diagrama de Piper (Figura 25) permite a classificação química de um conjunto de amostras, apresentando as concentrações em porcentagem para cada íon analisado. No esquema de representação do diagrama cada vértice dos triângulos inferiores representa 100% da concentração de determinado cátion ou ânion. A intersecção do prolongamento das retas paralelas às faces dos triângulos inferiores no losango superior fornece a classificação hidroquímica de cada amostra. Assim como o diagrama de Piper, o diagrama de Schoeller

(Figura 26) também permite representar as composições de cátions e ânions de várias amostras em um único gráfico. Este diagrama semi-logarítmico é muito usado para classificar as águas em termos de potabilidade pois sua escala permite quantificar as espécies químicas.

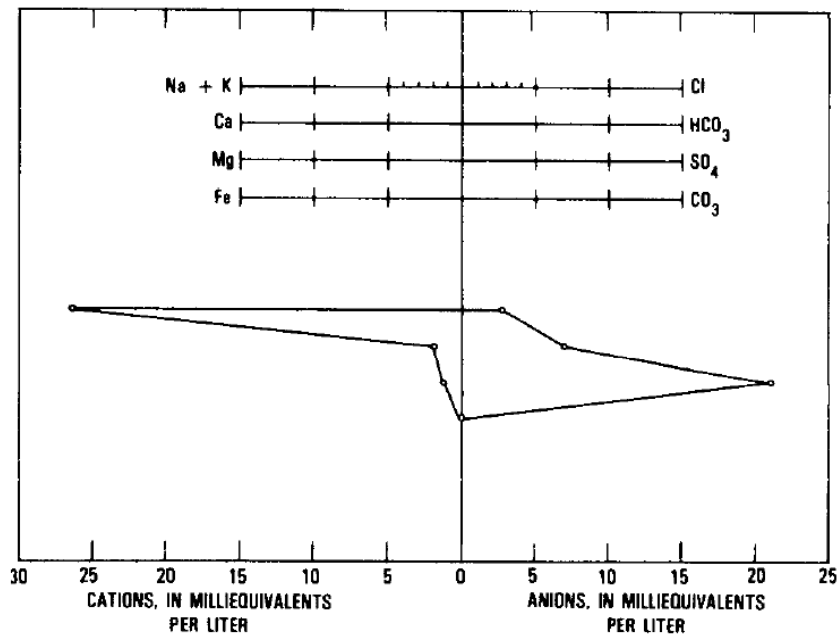


Figura 24 - Esquema de um Diagrama de Stiff. Adaptado de USGS (1985).

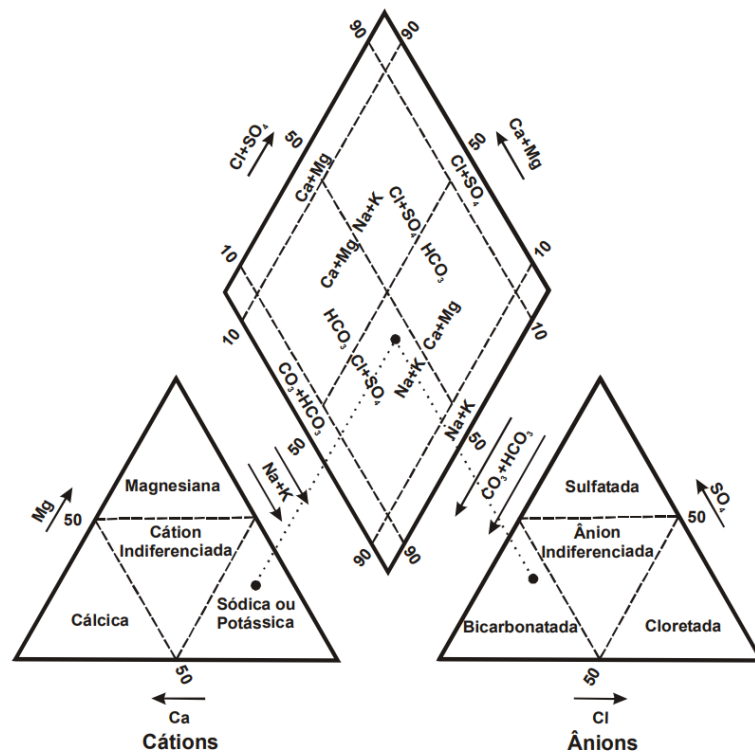


Figura 25 - Esquema de um Diagrama de Piper. Fonte: Gastmans et al. (2005).

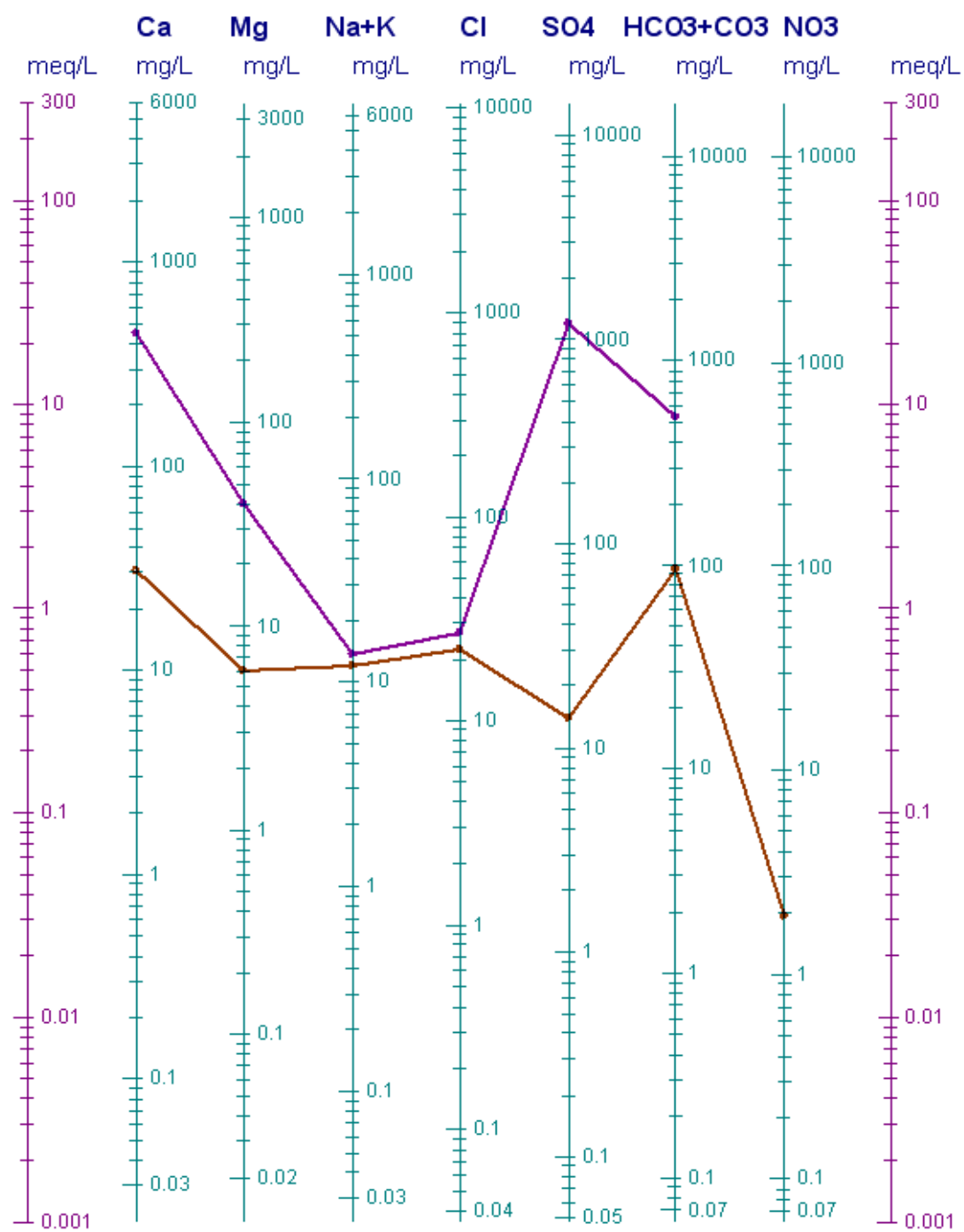


Figura 26 - Esquema de um Diagrama de Schoeller.

6.4. Análise de Radônio nas Águas

A radioatividade das águas termais está relacionada com a variação da abundância dos elementos radioativos com a profundidade, o tipo de litologia regional, o grau de mistura das águas de outros aquíferos e o tempo de circulação em profundidade (Hurter et al., 1982). Ela também é capaz de fornecer informações sobre a distribuição de calor radiogênico na crosta superior, mostrando que as características físico-químicas das águas termais estão diretamente ligadas ao regime geotermal da Terra.

Quando a Terra foi formada há bilhões de anos atrás, provavelmente haviam muitos elementos radioativos incluídos no material que se tornou o nosso planeta. Três desses elementos sobreviveram até os dias de hoje, são eles: urânio-235, urânio-238 e tório-232. Cada um destes elementos tem sua meia-vida medida em bilhões de anos, e representam o início das séries naturais de decaimento radioativo (Figura 27).

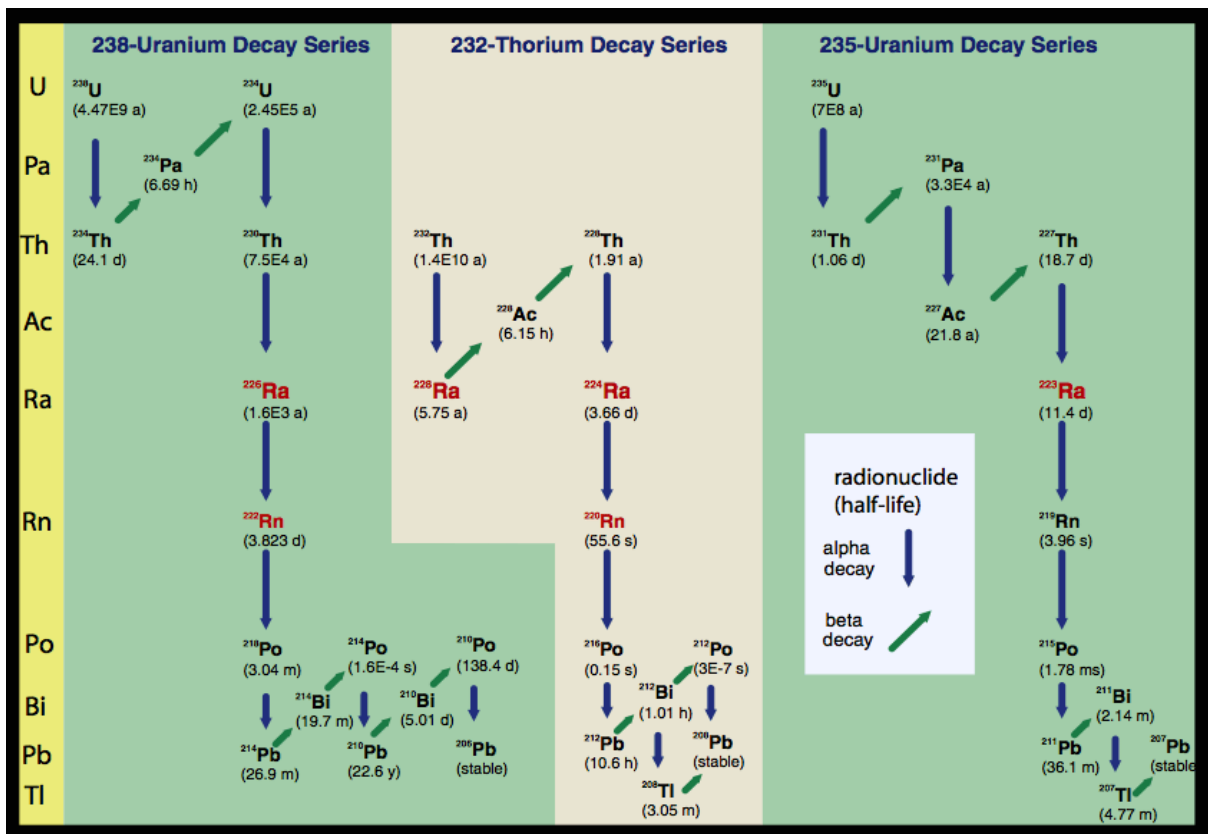


Figura 27 - Séries naturais de decaimento radioativo. Fonte: USGS (2007).

Um elemento radioativo é instável e em determinado momento ele mudará para outro elemento emitindo alguma forma de radiação no processo. Embora seja impossível prever

exatamente quando a transformação de certo átomo irá acontecer, existe uma boa medida para a probabilidade de um decaimento acontecer dentro de um determinado intervalo de tempo. Este intervalo de tempo é chamado de meia-vida de um elemento.

O decaimento radioativo natural é acompanhado pela emissão de uma ou mais radiações alfa, beta ou gama (Figura 28). Uma partícula alfa é o núcleo de um átomo de hélio, possui 2 prótons e 2 nêutrons. Assim, o decaimento alfa reduzirá o número atômico em dois e o peso atômico em 4. Uma partícula beta é um elétron, com sua carga negativa. Assim, um decaimento beta aumentará o número atômico em um e deixará o peso atômico inalterado. Um raio gama nada mais é do que energia, portanto, um decaimento gama deixaria número atômico e peso inalterados.

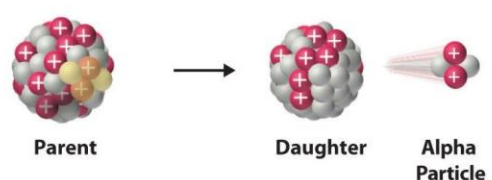
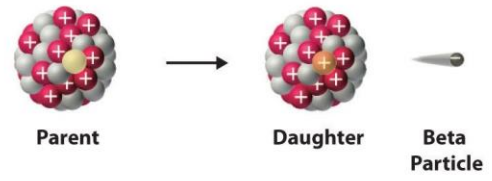
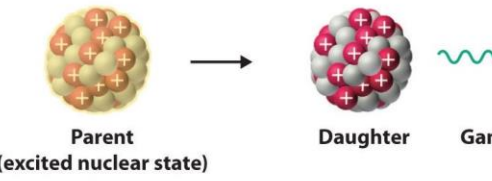
Decay Type	Radiation Emitted	Model
Alpha decay	${}^4_2\alpha$	 Parent → Daughter + Alpha Particle
Beta decay	${}^0_{-1}\beta$	 Parent → Daughter + Beta Particle
Gamma emission	${}^0_0\gamma$	 Parent (excited nuclear state) → Daughter + Gamma ray

Figura 28 - Tipos mais comuns de decaimento radioativo.

Uma série de decaimento é uma sequência de transformações distintas. Um núcleo de urânio-235 passa por uma série de 11 transformações para se tornar o chumbo-207 estável. Um núcleo de tório-232 passa por 10 transformações para se tornar o chumbo-208 estável. E um núcleo de urânio-238 passa por 14 transformações para se tornar o chumbo-206 estável.

Todas as três séries naturais de decaimento incluem isótopos de radônio. O radônio-219, ou "actinônio" é um membro da cadeia de urânio-235 e, provavelmente, nunca será

encontrado no interior de casas devido à sua escassez e meia-vida curta. O radônio-220, ou "torônio", faz parte da cadeia de decaimento do tório-232 e às vezes pode ser encontrado no interior de casas, particularmente perto dos pontos de entrada do radônio e, mais frequentemente, no gás do solo. O radônio-222, comumente designado apenas por radônio, faz parte da cadeia de decaimento do urânio 238 e quase sempre poderá ser detectado no interior de casas, no exterior e no gás do solo.

O radônio é um elemento em cada uma das séries de decaimento que não é um metal. Ele é um gás nobre, inerte, que não adere nem reage a nenhum material, e que pode escapar de qualquer composto químico onde seu pai, o rádio, esteve presente e se difundir na fase fluida circundante, seja no ar ou nas águas.

O radônio-222 tem uma meia-vida de 3,82 dias. Quando seu núcleo decai ele libera uma partícula alfa com 5,49 MeV de energia e se transforma em polônio-218. Este núcleo de polônio nunca mais poderá voltar ao radônio novamente. Os átomos de polônio são metais e tendem a aderir às superfícies com as quais entram em contato, por exemplo, uma partícula de poeira no ar, na parede ou no interior do pulmão.

O homem sempre esteve exposto às radiações ionizantes já que alguns radionuclídeos estão naturalmente presentes em nosso ecossistema (OLIVEIRA et al. 2000), como o radônio por exemplo. O radônio é um gás incolor, inodoro e radioativo formado naturalmente pelo decaimento de outros elementos radioativos que estão presentes em solos e rochas de todo o mundo. Nas três séries naturais de decaimento radioativo aparecem isótopos de radônio, como o ^{222}Rn na série do ^{238}U , ^{219}Rn na série do ^{235}U e ^{220}Rn na série do ^{232}Th (BONOTTO, 2004). De acordo com o autor, estes isótopos são produzidos continuamente nas rochas e minerais pelo decaimento α de ^{226}Ra , ^{224}Ra e ^{223}Ra e, uma vez que são gases nobres inertes, não formam compostos químicos podendo ser detectados pelas suas propriedades radioativas. Assim, ao escapar das rochas, uma parte deste gás acaba ficando retida na fase fluida circundante, seja no ar ou nas águas subterrâneas.

Nas águas as concentrações mais elevadas de radionuclídeos estão normalmente associadas às águas subterrâneas, especialmente àquelas confinadas em aquíferos profundos cujo contato com os elementos radioativos das rochas é mais prolongado. Isso acontece porque a dissolução de radionuclídeos naturais ocorre lentamente, podendo durar centenas a milhares de anos (CARLOS, 2017).

No presente trabalho foram feitas análises de ^{222}Rn , o isótopo de radônio com a meia-vida mais longa, o que confere a este elemento a capacidade de migrar maiores distâncias a partir de sua origem (BONOTTO, 2004). Comumente encontramos baixas concentrações de radônio

no ar e nas águas de rios e lagos, porém, ele pode estar presente em altas concentrações no interior das casas através da emissão de rochas e solos, sendo a principal causa de câncer de pulmão em pessoas não-fumantes no mundo (American Cancer Society, 2020).

Embora seja preocupante para a saúde humana, o ^{222}Rn é um traçador natural de investigações hidrológicas. Com ele é permitido, por exemplo, efetuar o balanço dinâmico de grandes volumes de águas subterrâneas e determinar seu tempo de residência nos aquíferos. Por este motivo, optou-se por investigar este radionuclídeo nas águas subterrâneas deste estudo.

6.4.1. RAD7 – Detector Portátil de Radônio

As análises de ^{222}Rn foram feitas em campo utilizando o equipamento RAD7, um equipamento portátil que possui um detector de partículas alfa de estado sólido que converte a energia das partículas alfa diretamente em um sinal elétrico (Figura 29). Este aparelho mede a concentração do gás radônio, não sofrendo qualquer interferência devido a presença dos isótopos filhos. Isso é possível devido à retenção desses interferentes em um filtro interno por onde as amostras de ar passam ao chegar à câmara de análise.

Quando o radônio decai no interior da célula de amostragem, seu núcleo é transformado em polônio-218, que permanece aderido à superfície do detector. Ao continuar a série de decaimento radioativo haverá liberação de radiação alfa, produzindo sinais elétricos proporcionais à energia. É importante salientar que os diferentes isótopos emitem energias de decaimento alfa diferentes e consequentemente produzem sinais elétricos distintos.

A combinação dos sinais elétricos gerados resulta na formação de um espectro cuja escala de energia alfa varia de 0 a 10 MeV. Tais espectros são divididos em faixas de energia e representam os isótopos filhos de radônio e torônio (^{220}Rn), sendo cada uma das divisões específica para a emissão de radiação alfa de um determinado isótopo.

Para determinação do teor de ^{222}Rn na água foi utilizado o acessório RAD H₂O, que emprega um sistema de aeração em um circuito fechado. A bomba de ar interna do RAD7 circula o ar a uma taxa de aproximadamente 1L/min, extraíndo ^{222}Rn até que um estado de equilíbrio entre radônio-ar-água se desenvolva. O sistema atinge o equilíbrio em cerca de 5 minutos com eficiência de extração de 94% para uma amostra de 250 mL (SALIM, 2013).

Após cerca de 25 dias foi feita uma segunda medição de radônio com o RAD7 para determinar a concentração de rádio nas amostras, isso porque neste intervalo de tempo o ^{222}Rn atinge equilíbrio radioativo com seu progenitor ^{226}Ra .

O equipamento RAD7 imprime relatórios em papel de seus resultados iguais ao exemplo da Figura 30. Eles mostram os resultados dos ciclos de medições de cinco minutos cada e um resumo do teste. Este resumo exibe o número da medição, a data e hora da medição, o número de série do instrumento, o número de ciclos no teste, o valor médio, o desvio padrão, as leituras mais altas e mais baixas, além de um gráfico de barras do conjunto completo de leituras e um espectro cumulativo. O gráfico de barras mostra a variação da concentração de radônio a cada ciclo de medição e o espectro cumulativo mostra a distribuição de energia de todos os decaimentos alfa contabilizados durante a medição. O conteúdo de radônio na água no momento da análise é o denominado Valor Médio (*Mean Value*) mostrado na impressão. Este valor passa por correções pois deve-se levar em consideração o decaimento de radônio desde o momento da amostragem até a análise.

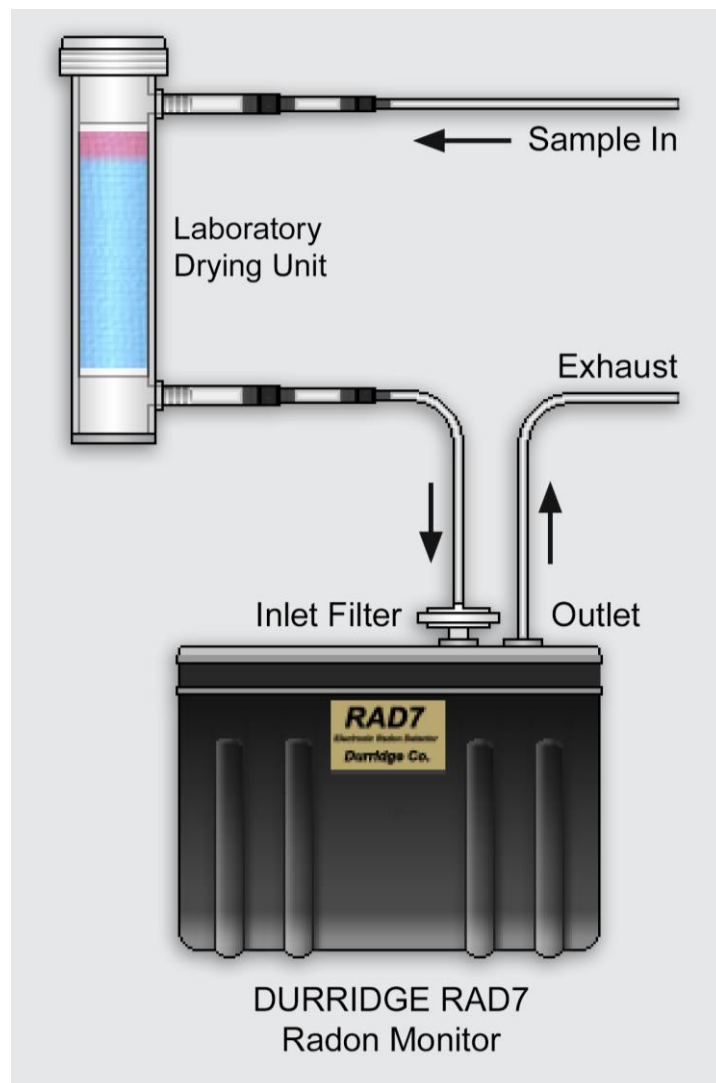


Figura 29 - Esquema de funcionamento do monitor de radônio RAD7.

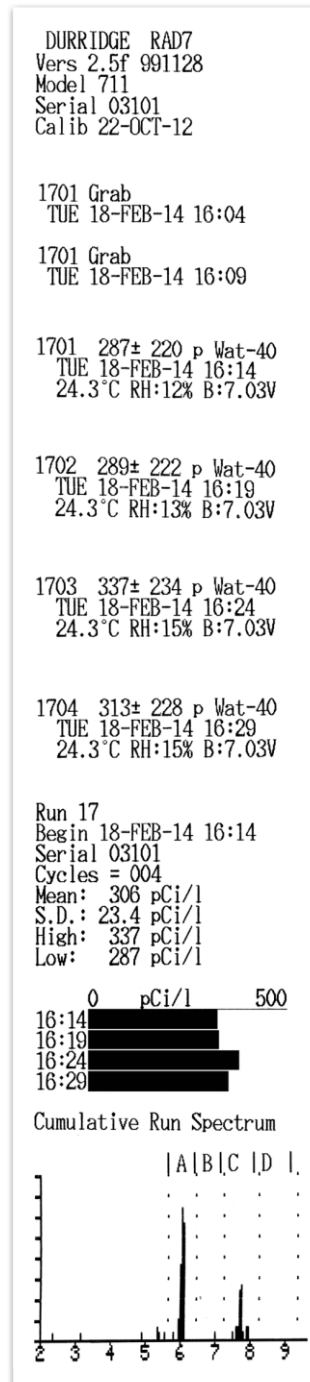


Figura 30 - Impressão gerada pelo equipamento RAD7 após a leitura de radônio em uma amostra de água.

Segundo o manual do equipamento (DURRIDGE, 2011), quando um núcleo ^{220}Rn ou de ^{222}Rn decai, para sua respectiva progenia, dentro da célula interna do RAD7, transforma-se em um íon carregado positivamente. O campo elétrico no interior da célula conduz este íon ao detector, ao qual ele adere. Quando a progenia de ^{220}Rn e de ^{222}Rn depositadas sobre a superfície do detector decaem, a partícula alfa resultante entra no detector produzindo um sinal elétrico proporcional à energia da partícula alfa. Diferentes isótopos possuem diferentes

energias alfa, logo produzem sinais de intensidade diferentes no detector. O RAD7 amplifica, filtra e classifica os sinais de acordo com a sua intensidade, em seguida converte-os para a forma digital e armazena-os em sua memória de acordo com a energia da partícula. O RAD7 captura somente os sinais do ^{218}Po e ^{214}Po para determinar a concentração de atividade de radônio e do ^{216}Po e ^{212}Po , para medir a concentração de atividade de torônio. O acúmulo de muitos sinais resulta em um espectro que é apresentado numa escala de energia alfa de 0- 10 MeV disposta numa série de 200 canais. Cada canal, representando 0,05 MeV, agrupa em oito janelas os diferentes intervalos de energia. As letras A, B, C e D são as janelas principais e E, F, G e H são os diagnósticos das janelas principais. Os isótopos ^{220}Rn e ^{222}Rn estão localizados entre 6 e 9 MeV. Na janela A (Figura 31), são obtidas contagens de partículas alfa resultantes do decaimento do ^{222}Rn em ^{218}Po (6,00 MeV). Na janela B, são registradas contagens associadas ao decaimento de ^{220}Rn em ^{216}Po (6,78 MeV). A janela C, registra contagens devidas ao decaimento da progenia de ^{222}Rn em ^{214}Po (7,69 MeV), enquanto que a janela D o decaimento da progenia de ^{220}Rn em ^{212}Po (8,78 MeV). Como o RAD7 separa os sinais de torônio e radônio pela energia das partículas alfa de suas progenias, com pouca interferência cruzada, torna-se possível medir os dois ao mesmo tempo (SALIM, 2013).

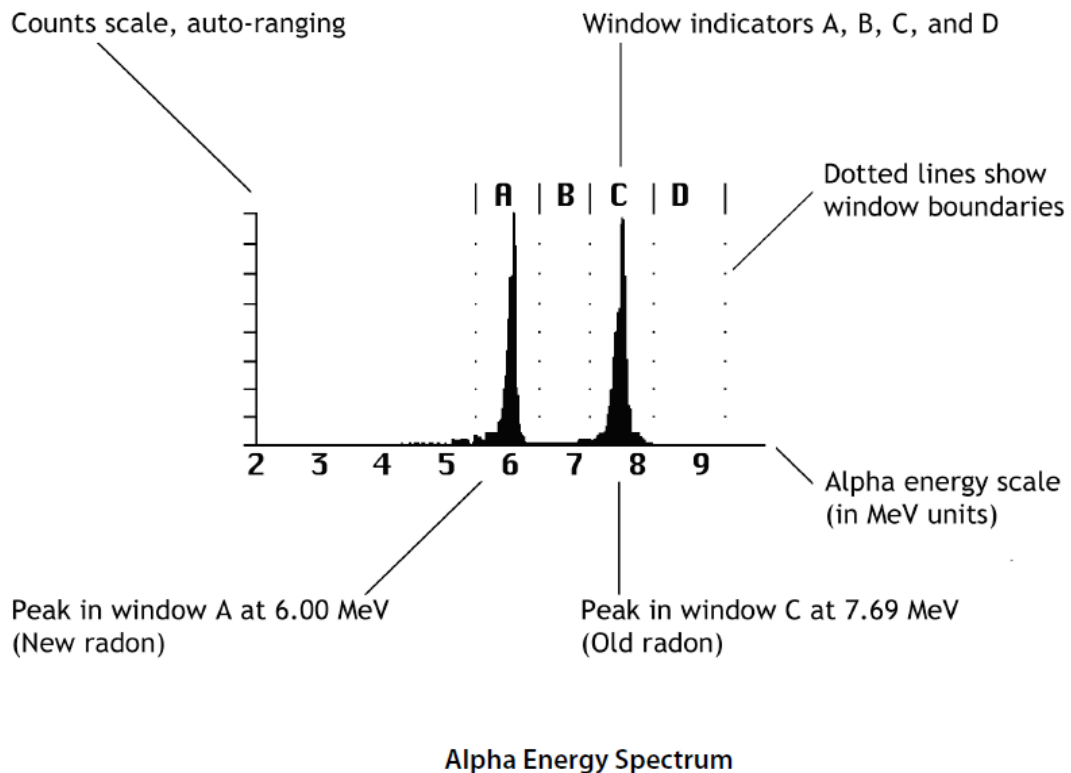


Figura 31 - Modelo do espectro de energia alfa impresso pelo equipamento RAD7.

6.5. Análise Isotópica de Urânio por Espectrometria Alfa

As análises isotópicas de urânio (^{238}U e ^{234}U) em águas foram conduzidas nas dependências do Labidro do Departamento de Geologia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP de Rio Claro, e seguiram o mesmo método descrito por Bonotto (2004) e empregado por Lunardi (2016), apresentado a seguir.

Para a análise isotópica do urânio adotou-se a técnica da espectrometria alfa para caracterizar os isótopos de urânio nas amostras de água coletadas. Este método usa fontes delgadas para evitar absorção de partículas alfa pela camada depositada. As amostras foram submetidas a várias etapas de separação de elementos interferentes até que fosse feita a preparação de discos de aço inoxidável contendo o urânio extraído.

As amostras de água foram recolhidas em frascos de polietileno (Figura 32), inicialmente enxaguados com solução 1:1 de ácido clorídrico e água destilada, lavados com água destilada e secos. Cada frasco foi devidamente numerado e pesado antes da coleta, e enxaguado com a água a ser coletada durante a amostragem.



Figura 32 - Frascos de polietileno utilizados para a coleta das amostras de água em campo.

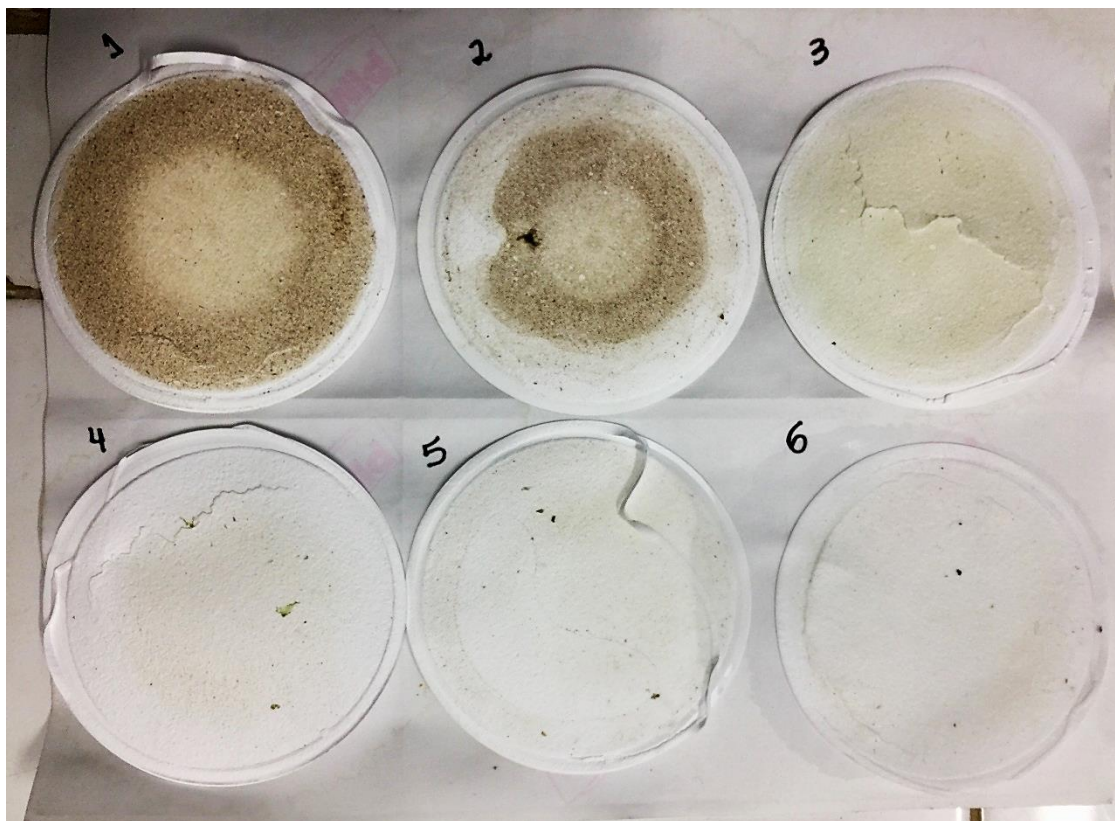


Figura 33 - Membranas contendo o material em suspensão filtrado das amostras de água.

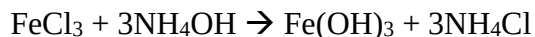


Figura 34 - Pipeta e frasco contendo o traçador artificial ^{232}U .

O processo se inicia com a filtração das águas coletadas em uma membrana Millipore de $0,45\ \mu\text{m}$ (Figura 33). Após passar por este filtro o urânio passa a ser definido como urânio “solúvel”, porque é aquele que está presente na fase líquida.

Em seguida, acidificou-se o filtrado com HCl concentrado (8M) até $\text{pH} = 2,0$ a fim de evitar a precipitação de Fe^{3+} no recipiente. A seguir, foram adicionados cloreto férrico e um traçador radioativo artificial (^{232}U) às amostras (Figura 34).

Feito isso, elevou-se o pH das amostras com hidróxido de amônio até 7 ou 8 para fazer o hidróxido férrico precipitar de acordo com a seguinte reação:



O hidróxido férrico então flocula rapidamente e “arrasta” consigo o urânio em sua precipitação. Isto ocorre porque os oxi-hidróxidos férricos possuem uma carga superficial líquida positiva e, portanto, uma capacidade catiônica de absorção. A ligação química do UO_2^{2+} e $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ocorreria, portanto, através do oxigênio e dos grupos hidroxilas.

As amostras coletadas tinham inicialmente entre 15 e 20 litros, e foi necessário aguardar um período de 48 a 72 horas para que o precipitado assentasse (Figura 35). Após a recuperação do precipitado por centrifugação, efetuou-se a sua dissolução em HCl (8M), proporcionando a formação do cloreto de uranila (Figura 36).

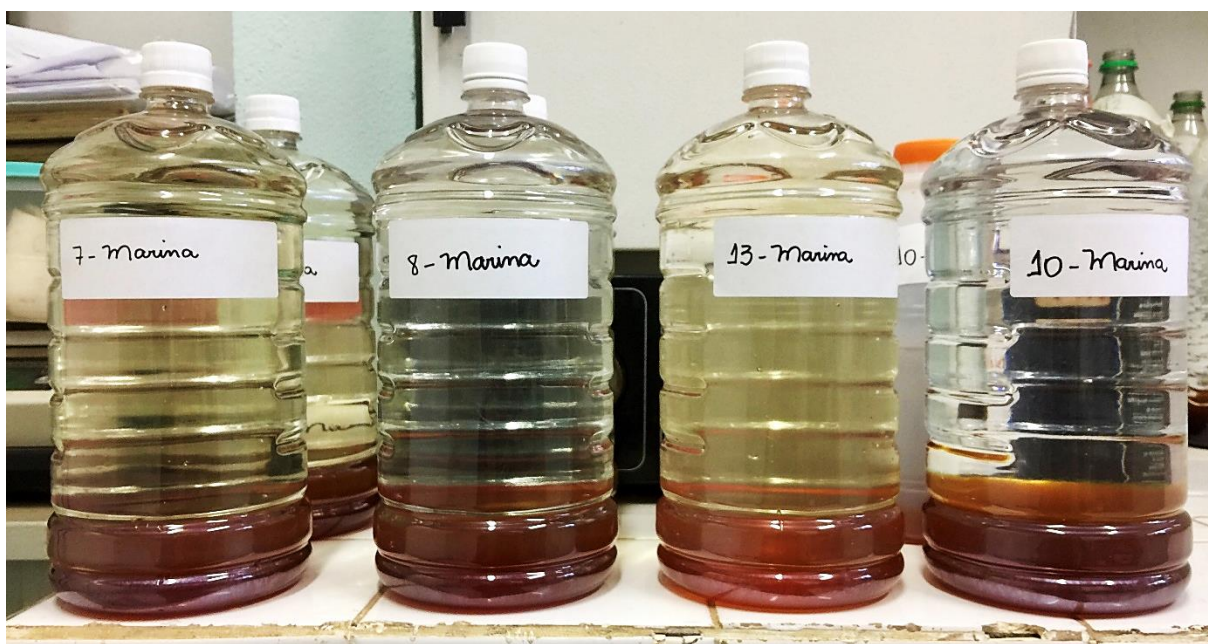


Figura 35 - Amostras de água com hidróxido férrico já precipitado.

O Fe^{3+} adicionado à amostra foi separado do urânio através de extração com solvente orgânico, adicionado em quantidade igual à do volume de solução existente. A extração foi efetuada em funil de separação, onde o solvente entra em contato com a fase inorgânica e o ferro transfere-se para a fase orgânica após vigorosa agitação (Figura 37). O método empregado para esta separação envolveu a extração do ferro diluído em HCl (8M) com éter (di)isopropílico.

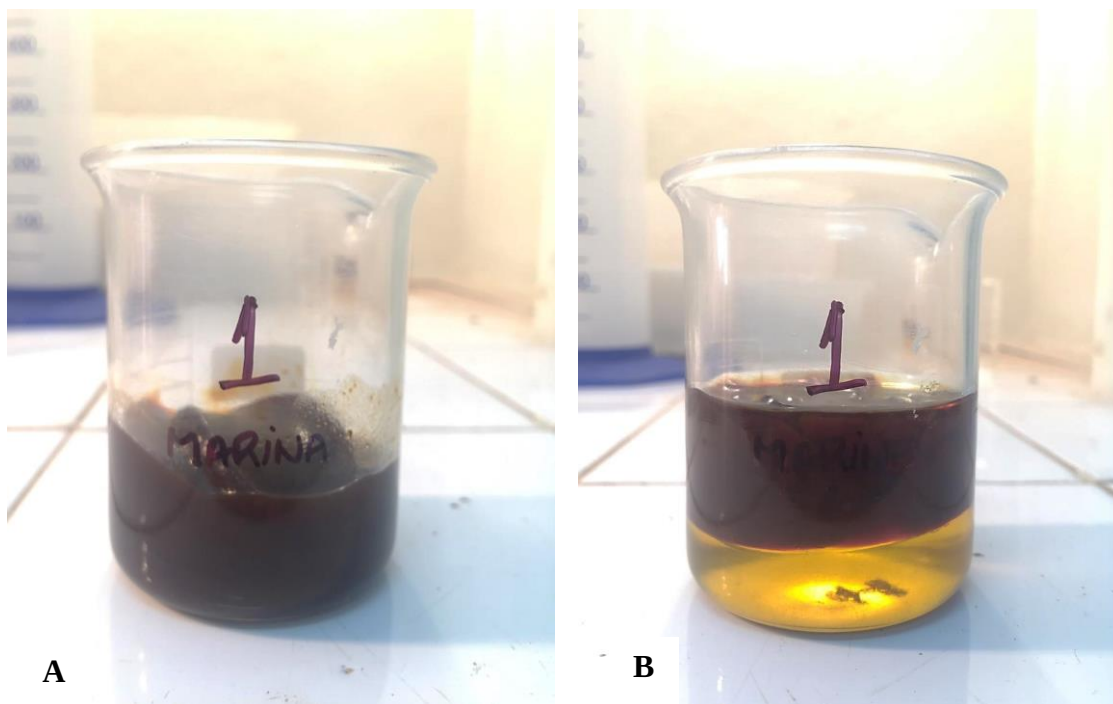


Figura 36 - (A) - Precipitado recuperado por centrifugação. (B) - Precipitado se dissolvendo em HCl.

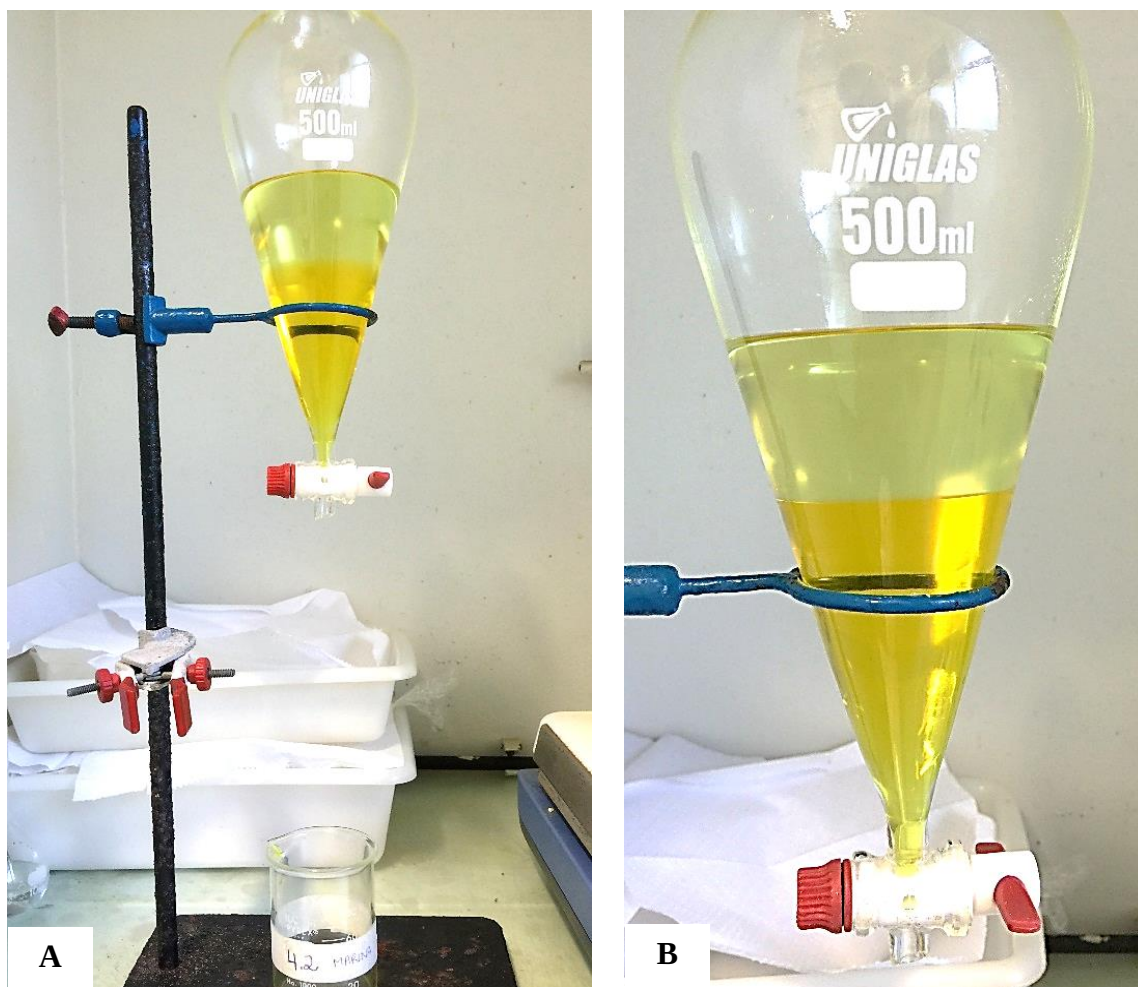


Figura 37 - (A) Extração de Ferro com solvente orgânico em menor e (B) maior detalhe.

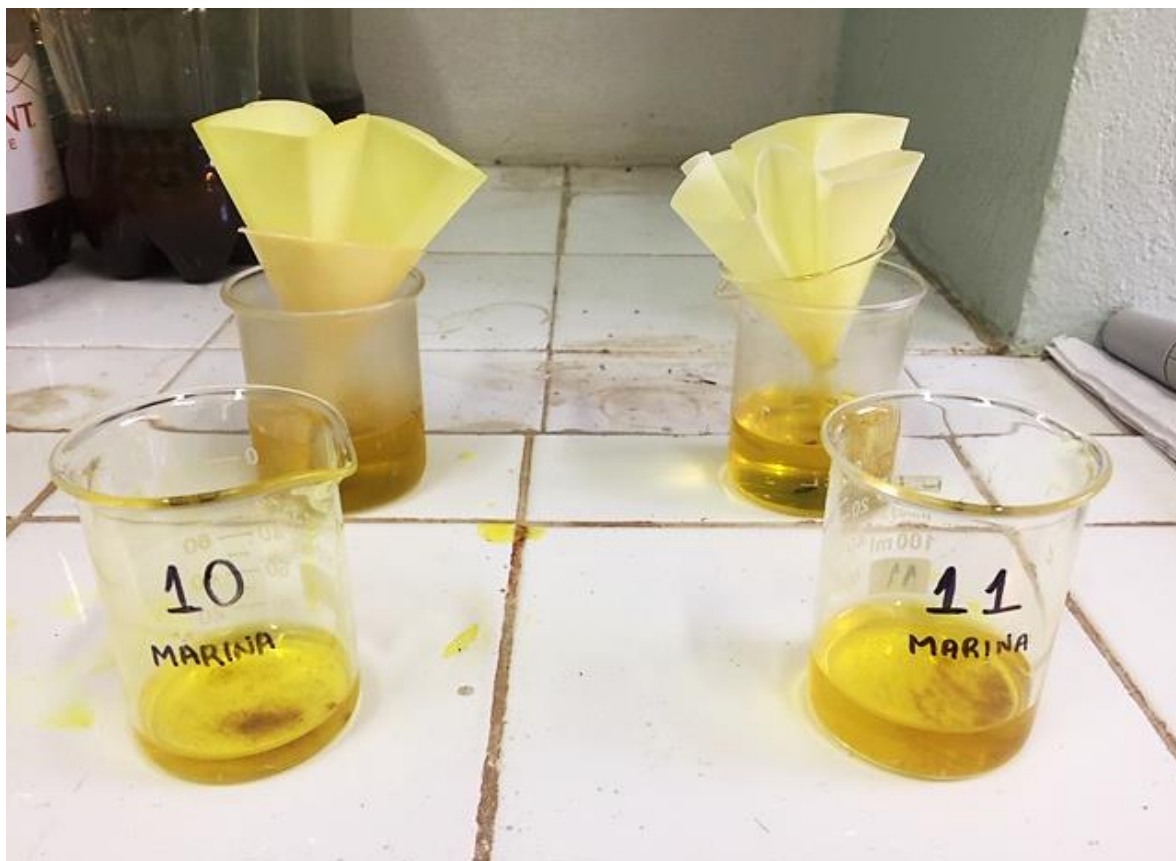


Figura 38 - Amostras sendo filtradas antes de passarem pela coluna com resina. Esta etapa retira a sílica e previne possíveis entupimentos na coluna.

A camada ácida contendo o urânio foi evaporada até secagem e dissolvida em HCl (8M), permanecendo o urânio na forma dos íons complexos $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ e $(\text{UO}_2\text{Cl}_3)^-$, e o ferro residual na forma de íons FeCl_4^- (Figura 38). Para separar o urânio do tório e de outros elementos, efetuou-se a passagem da solução ácida em resina de troca iônica.

Para se obter uma resina trocadora de ânions, devem ser introduzidos grupos funcionais de caráter básico numa matriz polímera. A primeira etapa consiste em efetuar uma reação do copolímero de estireno-divinilbenzeno com éter clorometílico para a formação de um produto intermediário. Realiza-se uma reação entre esse produto e aminas (bases orgânicas derivadas da molécula de NH_3 pela substituição parcial ou total de dos átomos de H por radicais monovalentes derivados de hidrocarbonetos).

A resina empregada nas análises deste estudo foi a Resina Dowex 1-X8, da *Sigma Aldrich*. Sua capacidade de troca é de 1,4 mEq/mL com porosidade variando de 100 a 200 mesh. Sua coluna tem diâmetro de 12mm e comporta um volume de até 20mL. A taxa de fluxo de uma solução nesta coluna é de aproximadamente 0,1 cm/min ou 20 gotas/min (THOMAZINI et al., 2015).

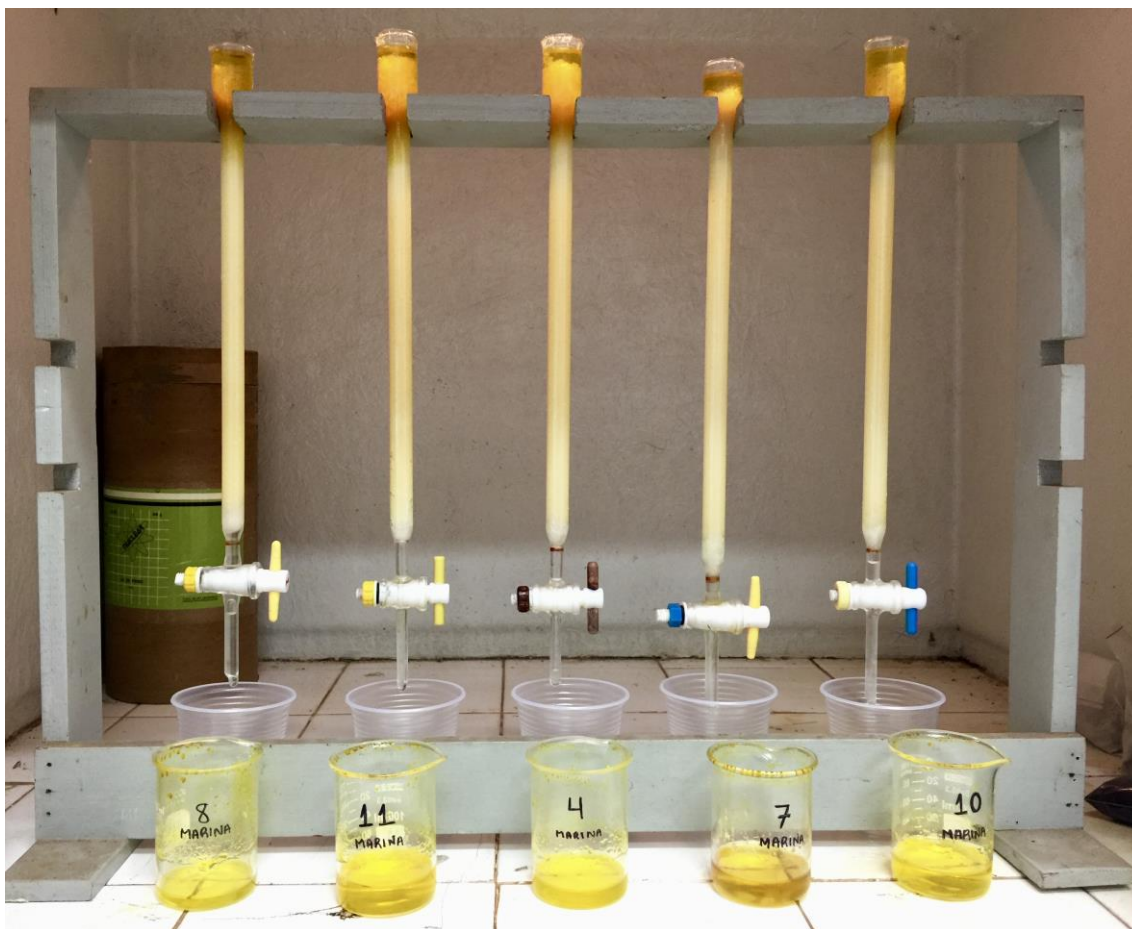
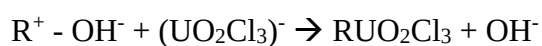
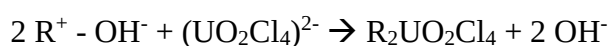


Figura 39 - Amostras sendo filtradas nas colunas com resina.

Na etapa de passagem em resina de troca iônica (Figura 39), o urânio está na forma dos íons complexos $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ e $(\text{UO}_2\text{Cl}_3)^{-}$ numa solução de HCl (8M). Quando se passa a solução através da coluna contendo resina previamente acidificada com HCl 8M, a seguinte reação de troca aniônica ocorre com os íons complexos de cloreto de uranila:



A resina acidificada com HCl 8M retém também o Fe^{3+} que está na forma dos íons complexos FeCl_4^- , mas deixa passar os elementos alcalino-terrosos e o tório. O Fe^{3+} pode ser eluído com HNO_3 7M, o qual permite que o urânio permaneça retido na resina. A separação do tório em relação ao urânio nesta fase do processo é muito importante e necessária, pois, as energias das partículas alfa emitidas ^{234}U e ^{230}Th são muito próximas, favorecendo a interferência no pico do ^{234}U no espectrograma alfa do software caso não ocorra a separação.

Os íons de cloreto de uranila não são estáveis em soluções muito diluídas de ácido clorídrico, sendo eluídos da coluna com HCl 0,1M, solução que é evaporada até a secagem.

A determinação dos isótopos de urânio por espectrometria alfa (Figura 40) requer a utilização de fontes delgadas contendo o material extraído, preparadas a partir da deposição uniforme desse elemento. Embora essas fontes delgadas possam ser preparadas pelo emprego de Tenoil Tri-Fluoracetone (TTA), em muitos casos, a eletrodeposição é preferível por resultar em fontes homogêneas de grandes áreas, que permitem a utilização de maiores quantidades de urânio. No método de evaporação, o urânio pode ser extraído em igual volume de solução 0,25M de TTA diluído em benzeno e solução de HNO_3 0,1M ajustada a pH = 3. Essa técnica produz espectrogramas alfa comparáveis em resolução aos obtidos para as fontes preparadas por eletrodeposição, se a massa de urânio não for maior que 38 μg .

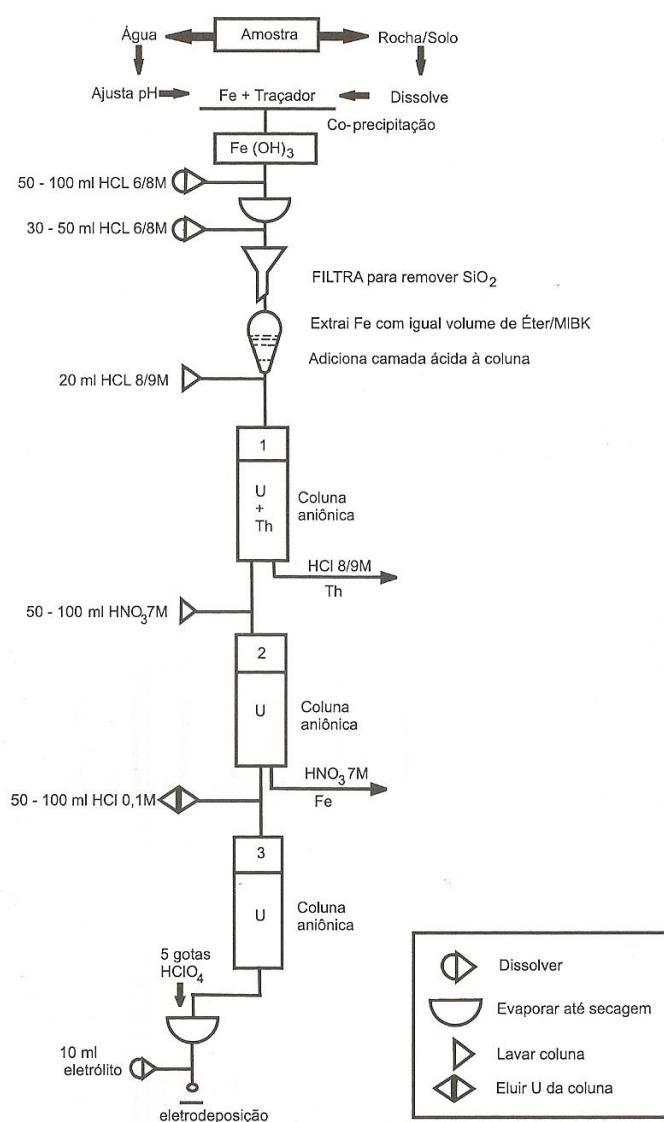


Figura 40 - Diagrama geral do procedimento de extração do urânio. Fonte: Bonotto (2004).

Vários sistemas têm sido descritos para realizar a eletrodeposição de urânio, em que quantidades pequenas (da ordem de nanogramas) foram eletrodepositadas, por exemplo, a partir de álcool isopropílico. Procedimentos para efetuar rápida deposição molecular de maiores quantidades de urânio também foram descritos. Neles o elemento se acumula em depósitos geralmente espessos e semi-aderentes. A deposição eletrolítica do urânio em cátodos de alumínio, aço inoxidável ou platina em meio de oxalato de amônio foi empregada em experimentos que resultaram em rendimentos químicos de extração de 100% a temperaturas entre 80 e 85°C. Já se descreveu também a deposição catódica de urânio em discos polidos de aço inoxidável a partir de um eletrólito de cloreto de amônio, empregando-se um fio de Pt como ânodo e submetendo-se a solução a uma densidade de corrente de 1,2 A/cm².

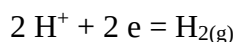
Um sistema de eletrodeposição utilizado para processar amostras na Universidade de Bath, Inglaterra, foi originalmente implantado por Kameli (1980, apud BONOTTO, 2004) e serviu de modelo para a instalação de unidade similar no Labidro, que também se prestou às análises das amostras referentes a este trabalho. A célula de eletrodeposição (Figura 41) consiste em um cilindro de teflon (PTFE – Poli Tetra Flúor Etileno) com uma flange, o qual é mantido fixo a um disco de aço inoxidável (cátodo) por dois parafusos e um anel de latão. Quando os parafusos são apertados não há saída de líquido entre o cilindro de teflon e o disco. O ânodo consiste de um fio de platina de 1mm de diâmetro, disposto no formato de um núcleo quase helicoidal com um diâmetro de 15mm (área superficial de 565mm²). O cátodo é um disco de aço inoxidável de 22,6mm de diâmetro e 0,27mm de espessura. Antes de serem utilizados, os discos devem ser limpos com NaOH 1M quente e, então, com dicloroetileno. Para remover qualquer óxido presente nos discos, efetua-se tratamento com HCl 0,3M e, então, lavagem com água destilada, mantendo-se os discos armazenados em acetona. Durante a eletrólise, ocorre a evolução do hidrogênio, que é efetiva para misturar a solução e, portanto, nenhuma agitação mecânica é necessária.

Os resultados experimentais de Kameli (1980, apud BONOTTO, 2004) permitiram avaliar o efeito das principais variáveis relacionadas com o processo de eletrodeposição, definindo os parâmetros utilizados na análise das amostras. O melhor pH situa-se na faixa de 2,4 a 2,9, e valores maiores que 3 favorecem a hidrólise do íon uranila para $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, o qual não deposita completamente no cátodo. Como valores menores que 2,4 efetuam a dissolução do metal eletrodepositado, optou-se por utilizar esse valor para a realização do processo no Labidro. A concentração do eletrólito $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ não afeta significativamente o rendimento da eletrodeposição, de maneira que valores entre 0,5 e 2M podem ser utilizados, tendo recaído

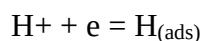
a escolha sobre o último. Quanto à densidade de corrente, realizaram-se testes para valores entre 120 e 298 mA/cm², obtendo-se fonte bastante aderente para o maior valor, ao passo que o menor valor evitou perdas associadas ao escape do eletrólito; por isso decidiu-se pela utilização de valor não muito elevado (cerca de 60-70 mA/cm²), atingido através do emprego de polarização variando entre 250 e 300 mA. O volume do eletrólito não é crítico, tendo sido utilizado o valor de 10 mL, consistentemente empregado nos testes realizados.

Fontes de boa qualidade foram obtidas no intervalo de temperatura de 20 a 80°C, optando-se por realizar a eletrodeposição na temperatura ambiente, em virtude das facilidades operacionais. O rendimento da eletrodeposição não se mostrou afetado pela distância entre o ânodo e o cátodo, variada entre 0,6 e 1,5 cm; assim, para todas as amostras, fixou-se em 1 cm essa distância, mantendo-se o ânodo completamente paralelo ao cátodo. Quanto ao tempo de eletrodeposição, ensaios realizados com 110 µg de urânio natural mostraram que a maior parte se depositou nos primeiros 30 minutos de eletrólise, requerendo a deposição restante cerca de 2 a 5 horas.

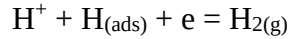
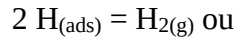
Para a eletrodeposição das amostras, adicionaram 2,5 ml de H₂SO₄ 2M ao resíduo seco obtido após a troca iônica e evaporou-se quase até a secagem, adicionando-se, então, 10 mL do eletrólito (NH₄)₂SO₄ 2M. Depois de se transferir a solução para a célula de eletrodeposição, ajustou-se o pH para 2,4 através de H₂SO₄ ou NH₄OH e a distância ânodo-cátodo para 1 cm (Figura 42). Conduziu-se a eletrólise numa corrente constante de 300 mA, aplicada por uma fonte DC. Nessa condição, a tensão na célula de eletrodeposição é de cerca 5V, sendo o tempo de eletrodeposição correspondente a 3 horas. Imediatamente antes de desligar o circuito, adicionam-se algumas gotas de NH₄OH. Em seguida, remove-se o ânodo, lava-se o disco com água destilada e efetua-se sua secagem sob lâmpada infravermelho. Convém ressaltar que várias reações ocorrem durante a realização do processo. Inicialmente, no meio eletrolítico ácido, verifica-se a evolução do gás hidrogênio no cátodo de aço inoxidável de acordo com esta reação:



A reação se processa usualmente em dois estágios, envolvendo uma etapa intermediária em que íons H⁺ são descarregados e átomos de hidrogênio ficam adsorvidos na superfície do cátodo:



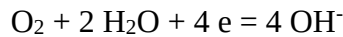
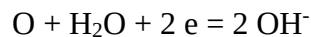
Essa etapa prossegue da seguinte maneira:



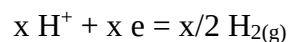
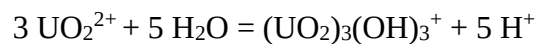
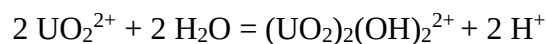
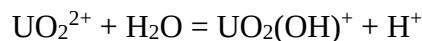
Na ausência de outras substâncias facilmente oxidáveis, a oxidação da água ocorre no ânodo produzindo tantos íons hidrogênio quantos são perdidos no cátodo, isto é:



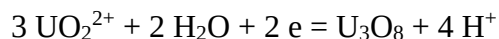
Portanto, se íons facilmente oxidáveis estão ausentes, não ocorre mudança no pH do eletrólito. Nas proximidades do cátodo, o pH aumenta em virtude da rápida evolução do hidrogênio e um filme de hidroxila se forma na interface cátodo/eletrólito pela redução de átomos ou moléculas de hidrogênio em meio básico ou neutro:



Simultaneamente a essas reações catódicas e anódicas, os íons uranila (UO_2^{2+}) são atraídos para o cátodo. Eles são hidrolisados na região básica próxima ao cátodo, conforme ilustram estas reações:



Esses íons complexos são subsequentemente depositados no cátodo, e vários compostos podem ser formados quando são descarregados. Por exemplo, um depósito de U_3O_8 de cor verde-oliva metálica pode ser formado pela reação:



Fontes de cores que variam de amarelo a laranja ou de marrom a cinza também podem ser obtidas, estando possivelmente associadas à formação de diferentes óxidos. Não é possível ocorrer eletrodeposição de urânio metálico a partir de um eletrólito aquoso em razão de seu grande potencial negativo de descarga. Na presença de outras espécies, a mais provável reação no cátodo é aquela na qual o potencial de oxidação tem o menor valor negativo.

A espectrometria alfa dos discos preparados foi realizada empregando um detector semiconductor constituído por um cristal de silício do tipo N e criando nas vizinhanças da superfície do cristal uma junção abrupta a barreira de superfície. Para tanto, utilizaram-se detectores de Si (Au) da ORTEC Mod. BA-026-450-300 (apresenta 450 mm² de área ativa, 300 µm de profundidade de depleção, 25 keV de resolução no pico de 5,48 MeV do ²⁴¹Am, operando sob polarização reversa de 130V) e Mod. A-025-200-100 (possui 200 mm² de área ativa, 100 µm de profundidade de depleção, 25 keV de resolução no pico de 5,48 MeV do ²⁴¹Am, sendo polarizado reversamente por 50V).

Um sistema contendo quatro detectores (Figura 43) foi empregado nas medidas conduzidas no Labidro. Para a leitura e aquisição dos dados foi utilizado o programa Maestro® version 7, um software de emulação multicanal (MCA – *Multichannel Analyzer*) fabricado pela ORTEC® que realiza análises de espectroscopia alfa e gama.

As leituras do software Maestro são dadas em espectros de urânio interpretados da seguinte maneira: da esquerda para a direita, o primeiro pico representa o ²³⁸U, o segundo representa o ²³⁵U, o terceiro representa o ²³⁴U e o último pico é o traçador ²³²U (Figura 44).



Figura 41 - Célula do sistema de eletrodeposição.

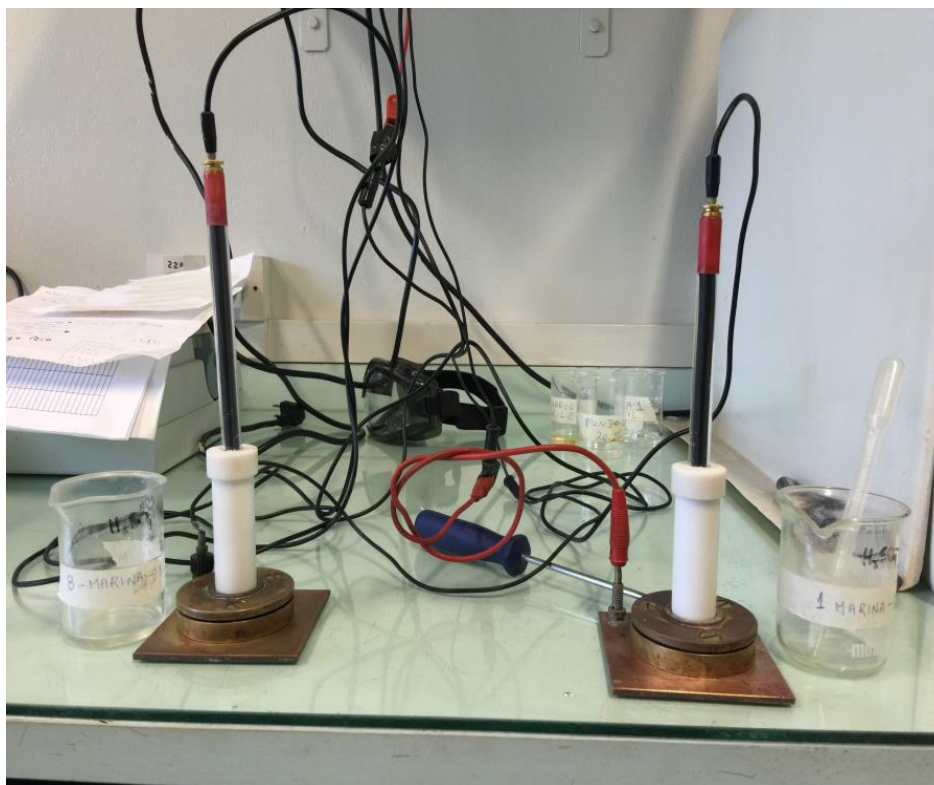


Figura 42 - Sistema de eletrodeposição em funcionamento no Labidro.



Figura 43 - Sistema de detecção da ORTEC com quatro detectores simultâneos (DT-1, DT-2, DT-3 e DT-4).

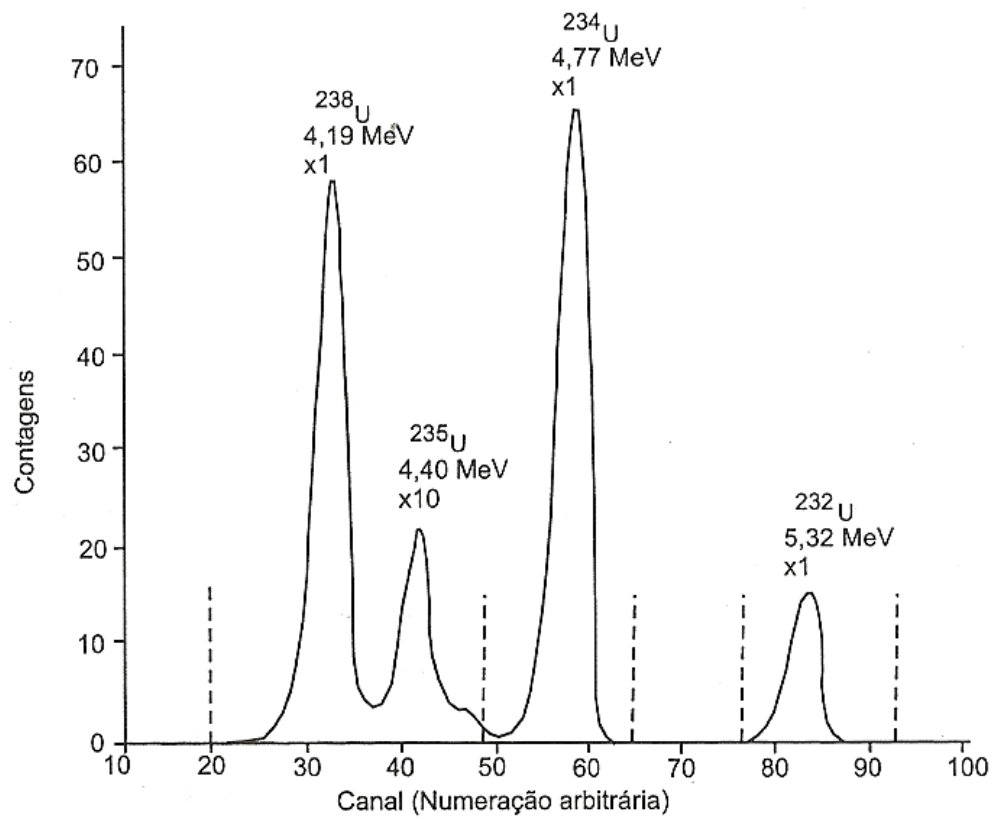


Figura 44 - Espectrogramas alfa típicos de uma amostra processada com adição de traçador ^{232}U . Fonte: Bonotto (2004).

6.6. Espectroscopia por Fluorescência de Raios X com Reflexão Total

Os raios X foram observados pela primeira vez em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen. Ele constatou que um anteparo contendo cristais de platino cianeto de bário situados próximos a um tubo de raios catódicos, envolvido com papel preto, ficou luminescente enquanto uma descarga ocorria (LUIZ et al., 2014). Ao cortar a corrente o fenômeno desapareceu e Röntgen notou que o mesmo acontecia quando se afastava o anteparo em alguns centímetros. Ele então interpôs entre o tubo e o anteparo diversos objetos, e constatou que algo saía do tubo, além dos raios catódicos, capaz de atravessar barreiras opacas à luz comum. A este tipo de radiação desconhecida ele deu o nome provisório de raios X e, por este trabalho que revolucionaria as ciências naturais, Röntgen foi a primeira pessoa a receber o Prêmio Nobel de Física, em 1901 (LUMMERICH, 2019).

As amostras de água coletadas em campo, bem como o material em suspensão retido na filtração das mesmas, foram submetidas a análise de elementos traço pelo método da espectroscopia por fluorescência de raios X com reflexão total – TXRF (*Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy*). Essas análises foram feitas nos laboratórios do Unespetro no espectrômetro S2 Picofox da Bruker, com capacidade de detecção em faixas de ppb e ppm, ideal para análise de elementos vestigiais (Figura 45).



Figura 45 - Amostras de água acondicionadas para análise no Picofox, mostrando que um volume pequeno já é suficiente para detectar até os elementos mais vestigiais.

Quando um feixe de radiação atravessa um determinado meio e atinge uma superfície plana, pode ocorrer a refração, adentrando pelo material, ou a reflexão, sendo refletida pela sua superfície com ângulo de emergência igual ao de incidência. No processo de reflexão total o ângulo de refração tende a zero e o feixe de radiação refratado tangencia a interface entre os

meios 1 e 2 (Figura 46). Com isso, há um ângulo de incidência mínimo, denominado ângulo crítico, a partir do qual a refração não ocorre e toda a radiação incidente sofre reflexão total (COSTA, 2003)

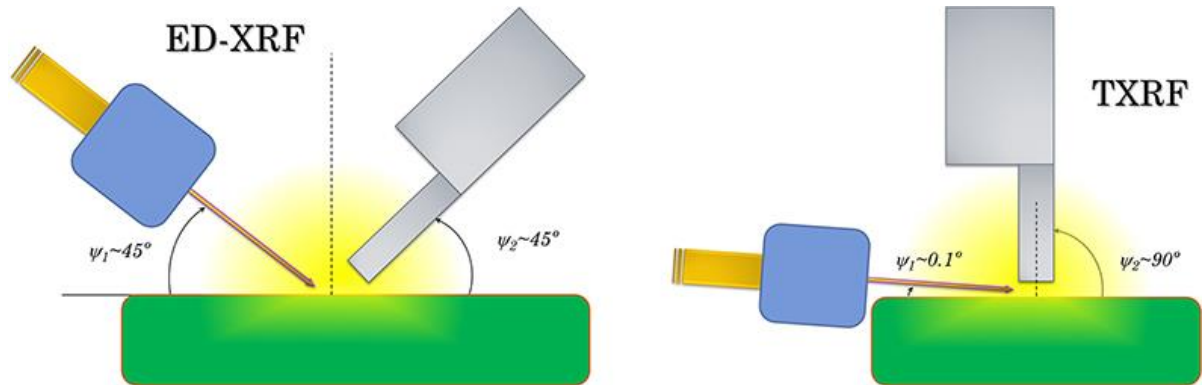


Figura 46 - Diferença no arranjo geométrico de uma análise convencional de ED-XRF e de uma análise de TXRF. Fonte: Fernández-Ruiz (2019).

6.7. Espectrometria de Fluorescência de Raios X em rochas

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite identificar elementos químicos com $Z > 10$ presentes em uma amostra (análise qualitativa), bem como estabelecer a proporção (análise quantitativa) de cada elemento ali presente.

Neste método é utilizada uma fonte de radiação com energia elevada (raios gama ou raios X) que provoca a excitação dos átomos na amostra avaliada. Com isso, o átomo passa do estado “estável” para “excitado” e, ao se tornar estável outra vez, ocorre uma liberação de energia. (OMETTO, 2005).

Quando uma amostra é irradiada por um feixe de raios X, seus átomos emitem raios X característicos conhecidos como raios X "fluorescentes" (Figura 47). Estes raios X fluorescentes possuem comprimento de onda e energia específicos para cada elemento químico e, por este motivo a análise qualitativa pode ser feita pela investigação dos comprimentos de onda dos raios X. Como a intensidade dos raios X fluorescente é função da concentração, a análise quantitativa também é possível pela medição da quantidade de raios X com o comprimento de onda específico de cada elemento (SHIMADZU, 2014).

A Análise Quantitativa é dividida em duas categorias: elementos maiores em forma de seus óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 Total, MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5); e elementos menores ou traços (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb). As análises são executadas em materiais sólidos e por isso foram aplicadas apenas às amostras de rocha coletadas em campo.

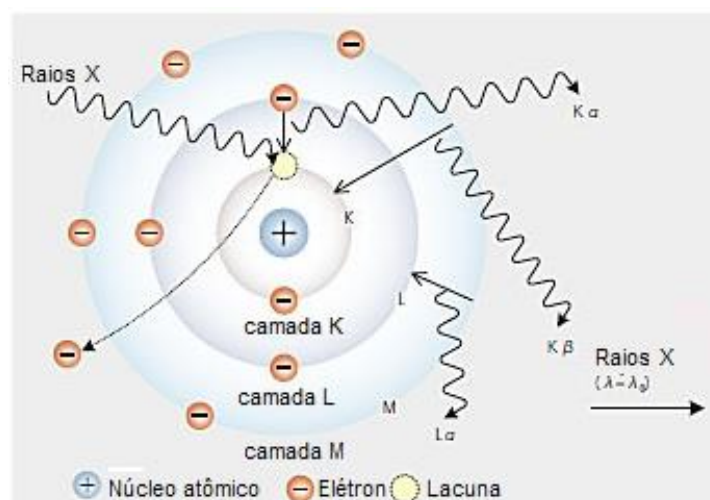


Figura 47 - Princípio básico da fluorescência de raios X onde um átomo irradiado se excita e libera energia sob a forma de um raio X flurescente, com comprimento de onda e energia específicos. Fonte: Shimadzu (2014).

6.8. Difração de Raios X em rochas

As amostras de rochas coletadas em campo foram submetidas a análises de difração de raios-X para Rocha Total e para Elementos Finos no difratômetro D2 Phaser da Bruker nos laboratórios do Unespetro.

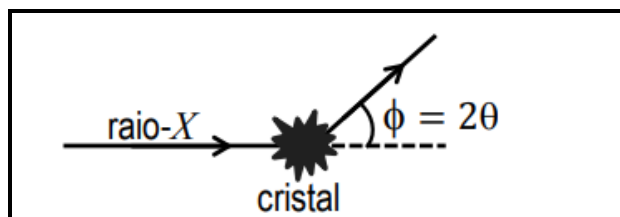


Figura 48 - Esquema ilustrando como o padrão de difração é produzido. O feixe incidente de raio-X é difratado pelo plano cristalográfico de um cristal. Fonte: Assali (2018).

A difração de raios-X é uma técnica que identifica os minerais através de sua estrutura cristalina. Neste tipo de análise, o fenômeno da difração é causado pelo desvio na propagação retilínea de uma onda quando um obstáculo, no caso um mineral, se interpõe ao seu trajeto (Figura 48). Tal desvio resulta de um processo em que raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos do cristal, sem mudanças de comprimento de onda. Este tipo de análise é um dos métodos mais difundidos para a identificação e classificação de minerais de argila (ROVERI, 2010).

Em 1913, W.H. Bragg e Sir W.L. Bragg deduziram uma equação para explicar as razões pelas quais as faces clivadas de cristais refletem raios-X em certos ângulos de incidência. Eles notaram que ao incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, picos intensos de radiação eram observados para direções e comprimentos de onda bem específicos (ASSALI, 2018).

A expressão matemática da lei de Bragg é: $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$, onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, d é a distância entre os planos paralelos sucessivos na estrutura cristalina, e θ é o ângulo de incidência e difração de um feixe de raios X relativamente a um dado plano atômico. Cada mineral apresenta uma estrutura cristalina única e cada estrutura cristalina produz um padrão de difração característico, portanto, para interpretar os resultados é necessário recorrer a um banco de dados e comparar os padrões produzidos com estruturas conhecidas e previamente analisadas.

O resultado desta análise é um difratograma, um tipo de gráfico cujas variáveis são o ângulo 2θ e a intensidade dos picos difratados (eixo vertical) (Figura 49). Os picos do

difratograma são produzidos quando, para um dado valor de θ , um dado plano atômico possui distância interplanar (d) que satisfaz a lei de Bragg. As alturas dos picos são proporcionais às intensidades dos efeitos da difração (CPMTC, 2018).

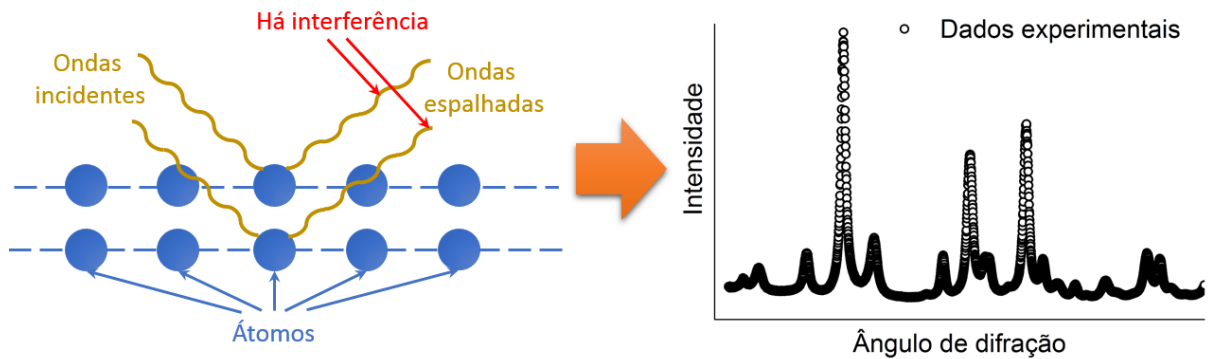


Figura 49 - Ilustração simplificada da difração de raios X e o padrão de difração gerado pela interferência entre as ondas espalhadas pelos átomos que compõem o material analisado. Fonte: Ichikawa (2017).

Para a caracterização completa de uma rocha o método se inicia com a análise denominada ‘Rocha Total’, que tem a função de proporcionar conhecimento sobre a mineralogia da amostra. Em seguida, é feita uma segunda análise para determinar os minerais de argila, presentes na fração fina do material (abaixo de $2\ \mu\text{m}$). Para a análise de fração fina deve-se desagregar a amostra de rocha em almofariz e separá-la através de sedimentação em proveta. Foram feitas análises de Rocha Total para as três amostras de rocha coletadas em campo (MLRQ-1, MLRQ-2 e MLRQ-3) e análises de Fração Fina para as amostras MLRQ-1 e MLRQ-2, já que a amostra MLRQ-3 não apresentou minerais em fração argila.

Três tipos de varredura são possíveis em uma análise por difração de raios X: a varredura sob condição natural, a varredura saturada com etilenoglicol para determinar minerais expansivos e a varredura aquecida até 500°C , que busca mudanças ocorridas durante aquecimento. Foram feitas varreduras sob condição natural para as três amostras coletadas em campo (MLRQ-1, MLRQ-2 e MLRQ-3) e uma varredura saturada com etilenoglicol para a amostra MLRQ-2.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após o trabalho de campo realizado em 2018 foram coletadas 13 amostras de água (numeradas de 1 a 13 e representadas nos gráficos de correlação pela cor azul) e 3 amostras de rocha (MLRQ-1, MLRQ-2 e MLRQ-3). Elas foram submetidas a diversas análises cujos resultados estão apresentados a seguir. Outras 13 amostras de água (numeradas de 14 a 26 e representadas nos gráficos de correlação pela cor vermelha) coletadas em 2014 durante um campo na mesma região do Complexo Termal de Caldas Novas foram consideradas para análises comparativas. Nos gráficos de correlação gerados para a tese, os ícones de triângulos representam as amostras coletadas em Rio Quente e os ícones de círculo fazem referência às amostras coletadas em Caldas Novas. A Tabela 1 apresenta informações importantes acerca da coleta das águas termais, tais como localização, data, hora e tipo de água coletada.

Tabela 1 - Dados de coleta das amostras de águas em campo.

Amostra	Campanha	Município	Local	Hora	Tipo de água
1	10/05/2018	Rio Quente	Mina 1	10:45	Subterrânea
2	10/05/2018	Rio Quente	Mina 2	09:38	Subterrânea
3	10/05/2018	Rio Quente	Mina 3	09:50	Subterrânea
4	10/05/2018	Rio Quente	Mina 4	09:57	Subterrânea
5	10/05/2018	Rio Quente	Mina 5	10:21	Subterrânea
6	10/05/2018	Rio Quente	Mina 6	12:02	Subterrânea
7	10/05/2018	Rio Quente	Nascente RQ	11:06	Superficial
8	10/05/2018	Rio Quente	Calha RQ	11:26	Subterrânea
9	10/05/2018	Rio Quente	Camping Esplanada	13:00	Subterrânea
10	10/05/2018	Caldas Novas	Parque da Lagoa Quente	16:16	Subterrânea
11	10/05/2018	Caldas Novas	Parque da Lagoa Quente	16:17	Subterrânea
12	10/05/2018	Caldas Novas	Rio Pirapitinga	16:20	Superficial
13	10/05/2018	Caldas Novas	Lagoa Quente	16:23	Subterrânea
14	27/11/2014	Caldas Novas	Pousada Costa Machado	08:30	Subterrânea
15	27/11/2014	Caldas Novas	Pousada Costa Machado	08:40	Chuva
16	27/11/2014	Caldas Novas	CTC Hotel	11:00	Subterrânea
17	27/11/2014	Caldas Novas	CTC Hotel	11:30	Subterrânea
18	27/11/2014	Caldas Novas	Lagoa Quente Flat Hotel	15:00	Subterrânea
19	27/11/2014	Caldas Novas	Parque da Lagoa Quente	15:20	Subterrânea
20	27/11/2014	Caldas Novas	Parque da Lagoa Quente	15:30	Subterrânea
21	27/11/2014	Caldas Novas	Parque da Lagoa Quente	15:45	Subterrânea
22	27/11/2014	Caldas Novas	Parque da Lagoa Quente	16:00	Subterrânea
23	27/11/2014	Caldas Novas	Rio Pirapitinga	16:30	Superficial
24	27/11/2014	Caldas Novas	Fonte Sulfurosa	17:00	Subterrânea
25	27/11/2014	Rio Quente	Camping Esplanada	11:00	Subterrânea
26	27/11/2014	Rio Quente	Rio Quente	11:15	Superficial

Continuação						
20	48,0	220	179	7,89	4,99	158,32
21	40,8	200	190	8,02	5,76	175,65
22	48,1	210	196	7,66	5,3	170,76
23	24,8	41	203	7,51	6,57	33,48
24	28,6	190	0	7,82	4,23	106,41
25	33,6	44	150	7,36	5,83	45,82
26	32,7	48	114	7,65	5,90	43,27

Diante da disponibilidade de tais dados é possível correlacionar diferentes fatores para entender os processos físico-químicos que ocorreram nestas águas e empregar este conhecimento na avaliação de sua qualidade.

Segundo o Código de Águas Minerais (Decreto-Lei nº 7.841, de 08 de agosto de 1945, Capítulo VIII, Art. 36) as águas podem ser classificadas nas seguintes categorias de acordo com sua temperatura:

- I. Frias, quando sua temperatura for inferior a 25°C.
- II. Hipotermais, quando sua temperatura estiver entre 25 e 33°C.
- III. Mesotermais, quando sua temperatura estiver entre 33 e 36°C.
- IV. Isotermais, quando sua temperatura estiver entre 36 e 38°C.
- V. Hipertermais, quando sua temperatura for superior a 38°C.

Com base nesta classificação, podemos concluir que as amostras 15 e 23 são frias, as amostras 7, 9, 12, 13, 24 e 26 são hipotermais, a amostra 25 é mesotermal, as amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 8 são isotermais, e as amostras 10, 11, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21 e 22 são hipertermais.

Nos gráficos a seguir estão ilustradas as correlações mais significativas encontradas para as amostras coletadas. Foi atribuída a cor azul para as amostras coletadas em 2018 e a cor vermelha para as amostras coletadas em 2014. As amostras representadas por esferas fazem referência às águas coletadas em Caldas Novas, enquanto que os triângulos representam as águas de Rio Quente. Para todos os gráficos de correlação criados neste trabalho foram calculados o valor “r” da Correlação de Pearson e a probabilidade P-value para verificar o valor da significância de cada caso.

A temperatura influencia diretamente parâmetros físico-químicas das águas como a condutividade elétrica (Figura 50). Este parâmetro é a capacidade de uma água em conduzir corrente elétrica a partir da disponibilidade de íons em solução. Altas temperaturas promovem uma maior disponibilidade de íons nas águas pois aceleram a velocidade das reações intempéricas. Dessa forma, quanto mais cátions e ânions disponíveis em solução maior a capacidade de uma água em conduzir corrente elétrica e, portanto, maior a condutividade elétrica. Assim, podemos estabelecer uma correlação positiva entre condutividade elétrica e os sólidos totais dissolvidos (STD), como pode ser observado na Figura 51.

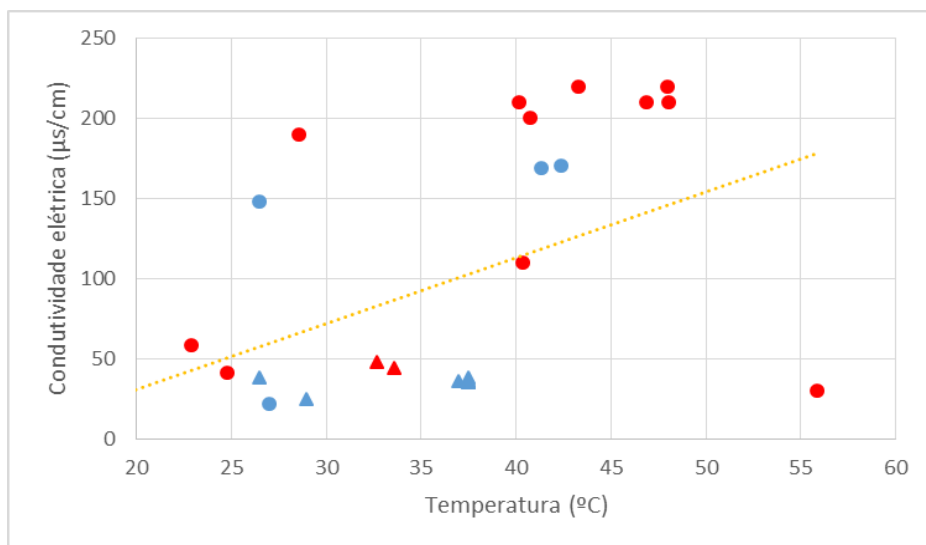


Figura 50 - Correlação positiva moderada entre a temperatura das águas e sua condutividade elétrica. (Correlação de Pearson = 0,42; P-value = 0,0307 – significativo estatisticamente).

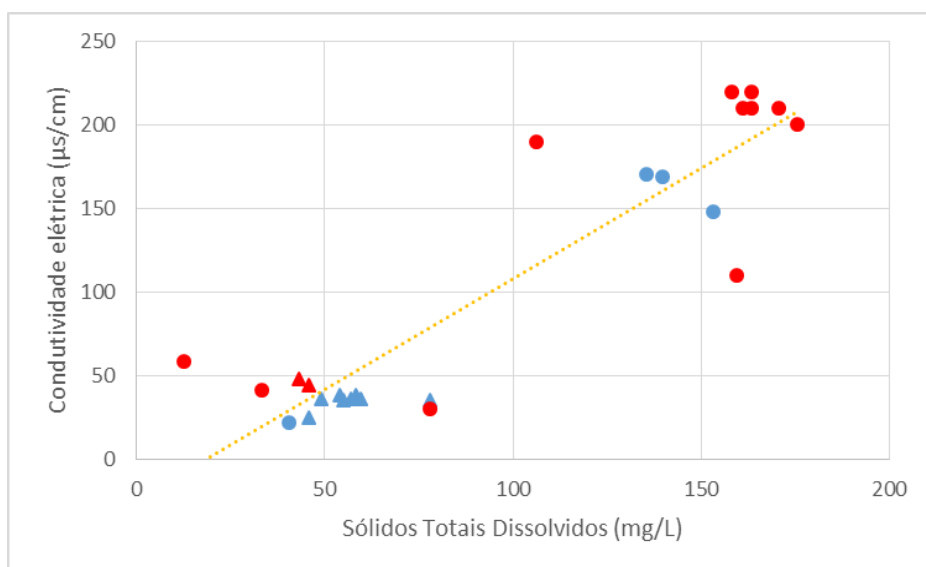


Figura 51 - Correlação positiva forte entre o teor de sólidos dissolvidos e a condutividades elétrica das águas. (Correlação de Pearson = 0,91; P-value = 0,0001 – extremamente significativo estatisticamente).

Um fator que controla a condutividade elétrica nos corpos de água é a formação geológica da área em questão. Entretanto, altos índices de condutividade podem ser ocasionados por efluentes de áreas residenciais/industriais, águas de drenagem de sistemas de irrigação e escoamento superficial de áreas agrícolas, principalmente em regiões áridas e semi-áridas, onde a evapotranspiração excessiva causa o acúmulo de sais (EMBRAPA, 2001). Este não parece ser o caso das amostras coletadas já que todas mantiveram seus valores em níveis aceitáveis de sólidos totais dissolvidos de acordo com o padrão de potabilidade nacional, que estipula concentrações menores que 1000 mg/L (Portaria 518/2004 – Ministério da Saúde).

Ao correlacionar os dados de temperatura com os de oxigênio dissolvido, uma relação inversa foi obtida (Figura 52), indicando que o aumento da temperatura causa uma diminuição na concentração de oxigênio dissolvido nas águas analisadas. Esta correlação era esperada pois vários estudos (Bonotto, 2003; CETESB, 2021; Fiorucci & Benedetti Filho, 2005) já demonstraram que águas com temperaturas mais altas tem menor capacidade de dissolver o oxigênio. Sua concentração nas águas é controlada por vários fatores, sendo o mais importante deles a temperatura. Fiorucci & Benedetti Filho (2005), estimam que a quantidade de oxigênio que se dissolve a 0°C é mais do que o dobro da que se dissolve a 35°C.

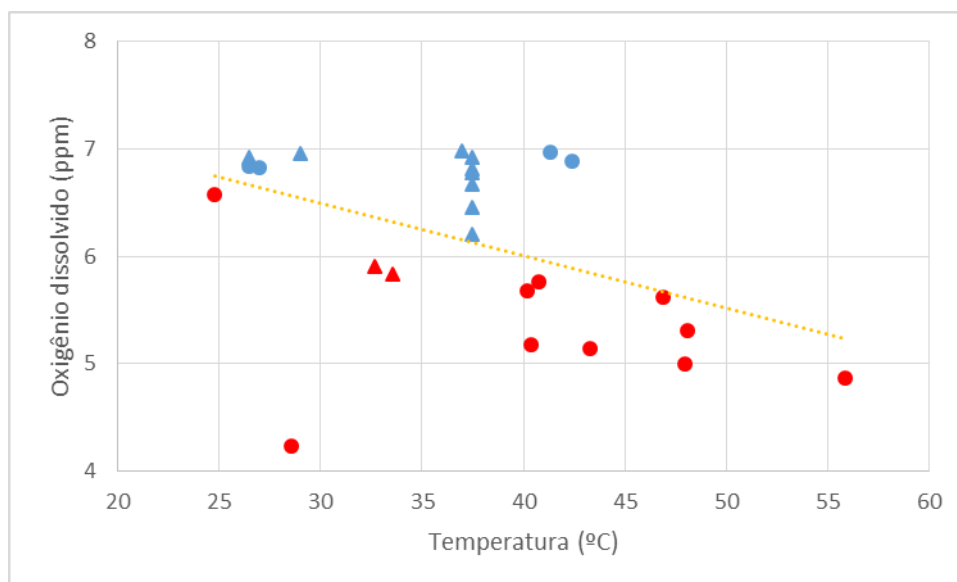


Figura 52 - Correlação negativa moderada entre a temperatura das águas e seu teor de oxigênio dissolvido. (Correlação de Pearson = -0,46; P-value = 0,0179 – significativo estatisticamente).

Embora insignificante quando comparada à temperatura, a presença de elevadas concentrações de sais dissolvidos na água pode, mesmo que em pequena intensidade, influenciar o teor de oxigênio dissolvido na água. Por esta razão, a salinidade é a principal

causa do menor valor de oxigênio dissolvido em águas salgadas, em relação ao mesmo valor em águas doces em condições idênticas de temperatura e pressão atmosférica. Assim, na Figura 53 pode-se observar esta correlação negativa entre o teor de oxigênio dissolvido e a salinidade, representada pelos sólidos totais dissolvidos, nas amostras coletadas. Cabe ressaltar que fatores biológicos como a fotossíntese, a respiração e a decomposição também são muito importantes, especialmente nas águas superficiais. Estes fatores biológicos podem ajudar a explicar a dispersão dos dados observados no gráfico.

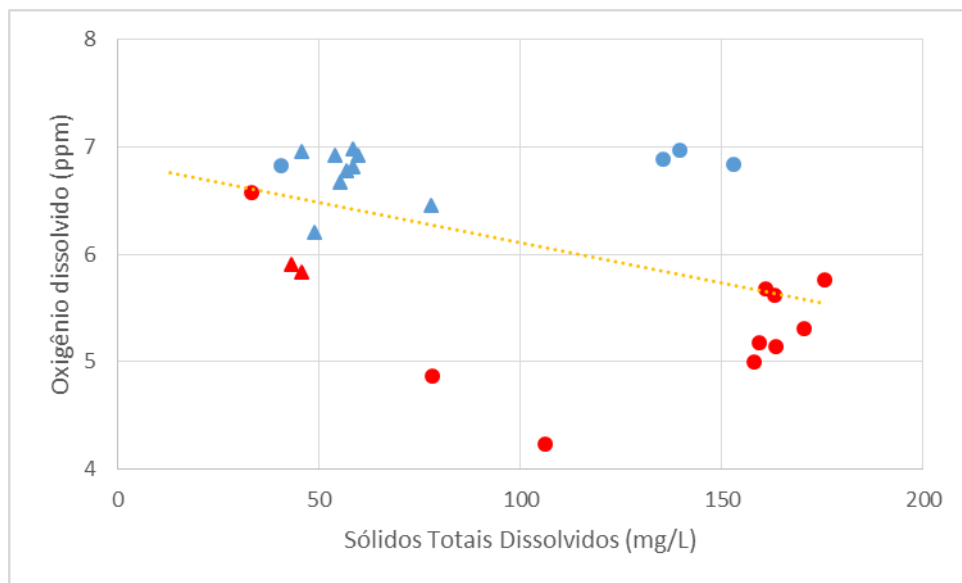


Figura 53 - Relação negativa moderada entre os sólidos totais dissolvidos e o teor de oxigênio dissolvido. (Correlação de Pearson = -0,48; P-value = 0,0128 – significativo estatisticamente).

Um outro parâmetro muito importante em estudos hidrogeológicos é a Pressão Geostática pois, em aquíferos de extensão regional, como no caso do Complexo Termal de Caldas Novas, muitas variáveis acabam sendo introduzidas no sistema e podem afetar a evolução hidroquímica, determinando um comportamento diferenciado para íons maiores e afetando a mobilização do radônio e dos isótopos de urânio. A pressão geostática refere-se à pressão exercida por uma coluna de terreno compreendida desde o topo do aquífero até a superfície do solo e pode ser calculada pela seguinte expressão $P = P_a + \rho gh$, onde:

- **P**: pressão geostática;
- **P_a**: pressão atmosférica no local;
- **ρ**: densidade média das rochas do terreno;
- **g**: aceleração da gravidade;
- **h**: profundidade do topo do aquífero;

Na região de Caldas Novas o terreno é composto pelas rochas dos Grupos Areado, Araxá e Paranoá onde, em suma, predominam os seguintes tipos litológicos: conglomerados, xistos, quartzitos, siltitos, lamitos e mármore. Na Figura 54 constam dados sumarizados por Sharma (1997), os quais possibilitam estimar um valor médio de $2,54 \text{ g/cm}^3$ para a densidade das rochas neste terreno.

Rock type or mineral	Density (wet) ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)
Sand	1.6–2
Moraine	1.5–2
Sandstones (Mesozoic)	2.15–2.4
Sandstones (Paleozoic and older)	2.35–2.65
Quartzite	2.60–2.70
Limestone (compact)	2.5–2.75
Shales (younger)	2.1–2.6 (2.4) ^a
Shales (older)	2.65–2.75 (2.7)
Gneiss	2.6–2.9 (2.7)
Basalt	2.7–3.3 (2.98)
Diabase	2.8–3.1 (2.96)
Serpentine	2.5–2.7 (2.6)
Gypsum	2.3
Anhydrite	2.9
Rocksalt	2.1–2.4 (2.2)
Zincblende	4.0
Chromite	4.5–4.8
Pyrite	4.9–5.2
Hematite	5.1
Magnetite	4.9–5.2 (5.1)
Galena	7.4–7.6
Granite	2.52–2.81 (2.67)
Granodiorite	2.67–2.79 (2.72)
Syenite	2.63–2.90 (2.76)
Quartzdiorite	2.68–2.96 (2.81)
Gabbro	2.85–3.12 (2.98)
Peridotite	3.15–3.28 (3.23)
Dunite	3.20–3.31 (3.28)
Eclogite	3.34–3.45 (3.39)

Note:
^a Figures in parentheses are taken to be average values.

Figura 54 - Densidade de rochas e minerais de acordo com Sharma (1997).

Para o cálculo da pressão atmosférica local em Caldas Novas foi utilizado o valor médio da altitude em relação ao nível do mar. Este valor foi estimado com o auxílio do mapa topográfico da Figura 55. Todos os pontos de coleta de amostras se encontram na cota aproximada de 700 m de altitude, tendo sido este o valor utilizado no cálculo da pressão atmosférica local que, segundo a Figura 56 extraída de Bonotto (2003), para uma altitude de 693m a pressão atmosférica local é 699 mmHg.

Para encontrar a variável da profundidade (h) das amostras coletadas foi utilizada uma segunda fórmula proposta por Teissedre & Barner em 1981. Os autores determinaram uma relação linear entre temperatura (T em °C) e a profundidade (P em metros) do topo do

aquífero expressa pela equação $T = 0,0282P + 22$. Assim, com base na temperatura das amostras coletadas foram encontradas as profundidades e, por consequência, a pressão geostática nos aquíferos (Tabela 3):

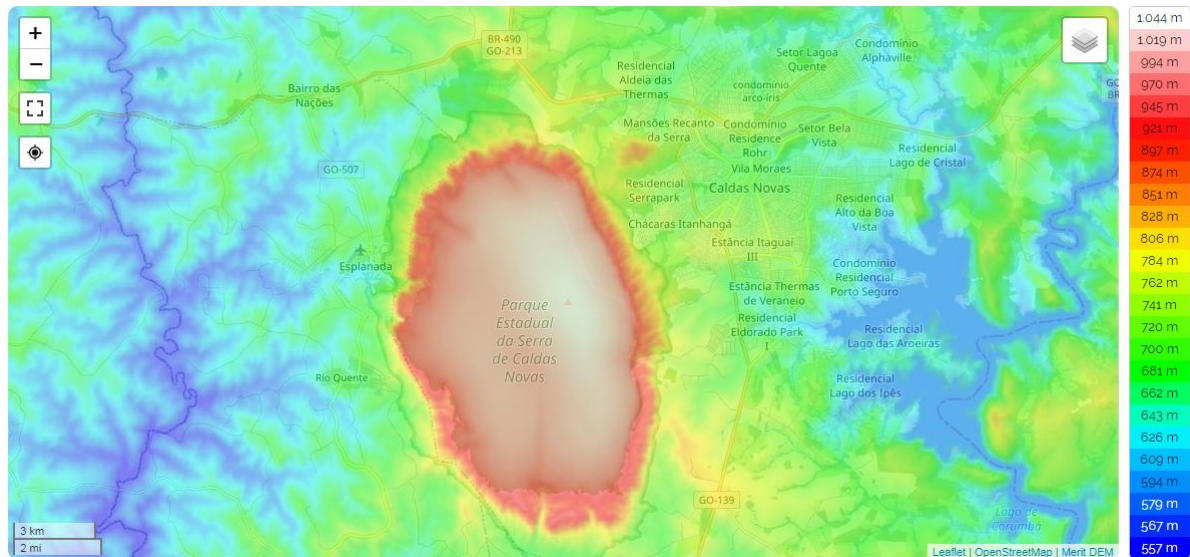


Figura 55 - Mapa topográfico da região de Caldas Novas e Rio Quente. Disponível em: <https://pt-br.topographic-map.com/maps/g55b/Caldas-Novas/>

Altitude (m)	Pressão (mmHg)	Fator de correção
0	760	1,00
165	745	0,98
333	730	0,96
514	714	0,94
693	699	0,92
873	684	0,90
1.036	669	0,88
1.244	654	0,86
1.450	638	0,84
1.647	623	0,82
1.849	608	0,80
2.056	593	0,78
2.268	578	0,76
2.501	562	0,74
2.725	547	0,72
2.955	532	0,70

Figura 56 – Fator de correção da pressão atmosférica de acordo com a altitude. Extraído de Bonotto (2004).

Tabela 3 - Variáveis utilizadas para o cálculo da pressão geostática local.

Amostra	Temperatura (°C)	Profundidade (m)	Pressão Geostática (bar)
1	37,5	549,64	137,7
2	37,5	549,64	137,7
3	37,5	549,64	137,7
4	37,5	549,64	137,7
5	37,5	549,64	137,7
6	37,5	549,64	137,7
10	42,4	723,40	181,0
11	41,3	684,40	171,3
13	26,5	159,57	40,6
14	40,2	645,39	161,6
16	40,4	652,48	163,3
17	55,9	1202,13	300,1
18	43,3	755,32	188,9
19	46,9	882,98	220,7
20	48,0	921,98	230,4
21	40,8	666,67	166,9
22	48,1	925,53	231,3
24	28,6	234,04	59,2

Na Figura 57 outra tendência negativa fica evidente quando correlacionamos o teor de oxigênio dissolvido com a pressão geostática, um parâmetro cujo cálculo será demonstrado logo a seguir. Isso se deve ao fato de que a solubilidade do oxigênio é proporcional à pressão parcial de O_2 , assim pode-se inferir que a uma dada temperatura a solubilidade do oxigênio na água decresce com o aumento da altitude, pois com o aumento da altitude há uma diminuição da pressão atmosférica e o oxigênio, sendo um dos componentes do ar, terá sua pressão parcial também reduzida. Como a composição do ar seco em termos de O_2 é praticamente constante em altitudes modestas, poderíamos dizer que a diminuição da pressão parcial de O_2 será praticamente proporcional à diminuição da pressão atmosférica (FIORUCCI & BENEDETTI FILHO, 2005).

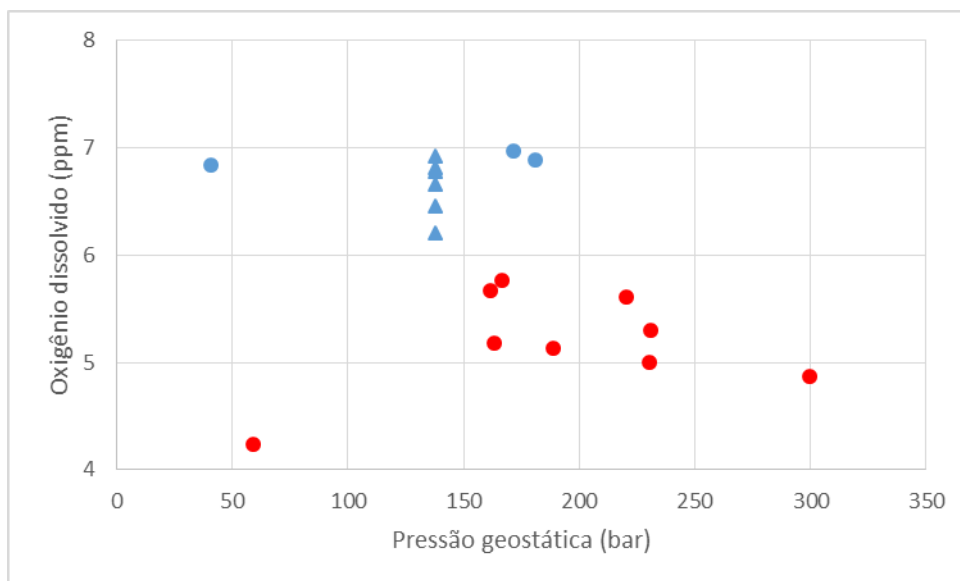


Figura 57 - Relação entre a pressão geostática e o teor de oxigênio dissolvido. (Correlação de Pearson = -0,35; P-value = 0,1600 – não significativo estatisticamente).

Ao se correlacionar grandezas como pH e Eh com a pressão geostática correlações muito fracas foram obtidas. Na Figura 58 vemos que os valores de pH tendem a se tornar ligeiramente mais alcalinos (correlação de Pearson = 0,18) conforme a pressão geostática aumenta, condição em que o aquífero ficaria progressivamente mais confinado. Já os valores de Eh (Figura 59) tendem a cair discretamente (correlação de Pearson = -0,14) nas regiões mais confinadas dos aquíferos, que seriam os ambientes são mais redutores. Devido aos baixos valores obtidos para a Correlação de Pearson, acredita-se que não há uma linearidade entre estes parâmetros.

Entretanto, uma correlação positiva que seria esperada para a concentração de Na^+ e a pressão geostática (Figura 60) não se confirmou. Apesar do aumento no confinamento do a concentração de Na^+ , ao invés de aumentar, diminuiu para valores próximos a zero. Uma possível razão para este comportamento é que o arcabouço geológico onde o Complexo Termal de Caldas Novas está inserido é naturalmente pobre em minerais sódicos. Esta hipótese é corroborada pelos resultados obtidos nas análises de Lâminas Petrográficas, Fluorescência e Difração de Raios-X.

Analogamente ao resultado obtido para a relação entre Na^+ e pressão geostática, vemos que os ânions principais que estavam presentes nas amostras coletadas também não apresentaram correlações estatisticamente significativas (Figura 61).

Dados acerca da concentração de sulfato se mantiveram praticamente constantes em todas as amostras, com exceção da amostra proveniente da Fonte Sulfurosa. A tendência geral do

gráfico face à oscilação da pressão geostática não foi estatisticamente significativa (Correlação de Pearson = -0,37; P-value = 0,1347).

Dados das concentrações de cloreto (Correlação de Pearson = -0,21; P-value = 0,4094) e fluoreto (Correlação de Pearson = -0,24; P-value = 0,3388) não se alteraram significativamente com o aumento da pressão geostática, mantendo baixos valores para a maioria das amostras, com exceção da amostra 1 coletada em Rio Quente que apresentou as maiores concentrações de ambos os ânions.

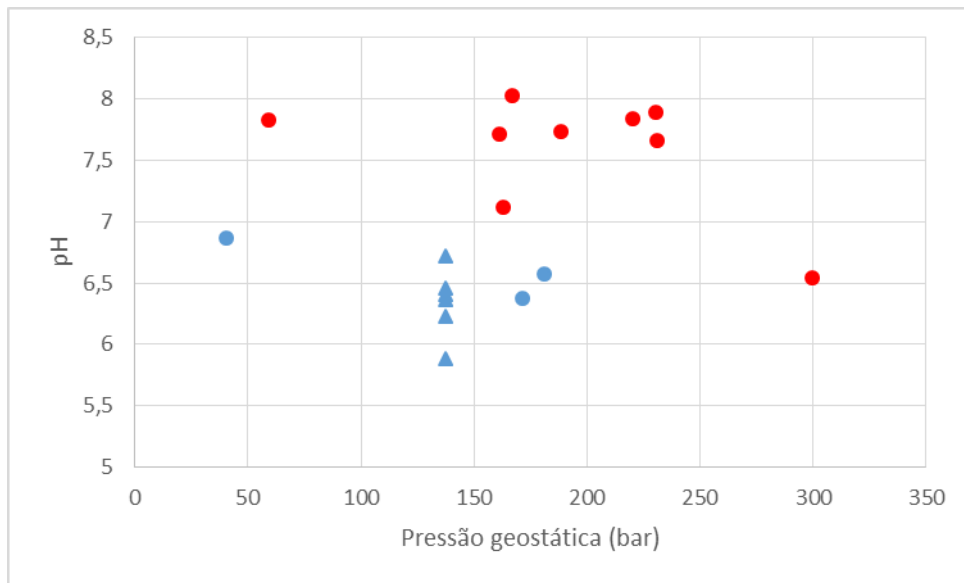


Figura 58 – Relação entre o pH e a pressão geostática. (Correlação de Pearson = 0,18; P-value = 0,4765 – não significativo estatisticamente).

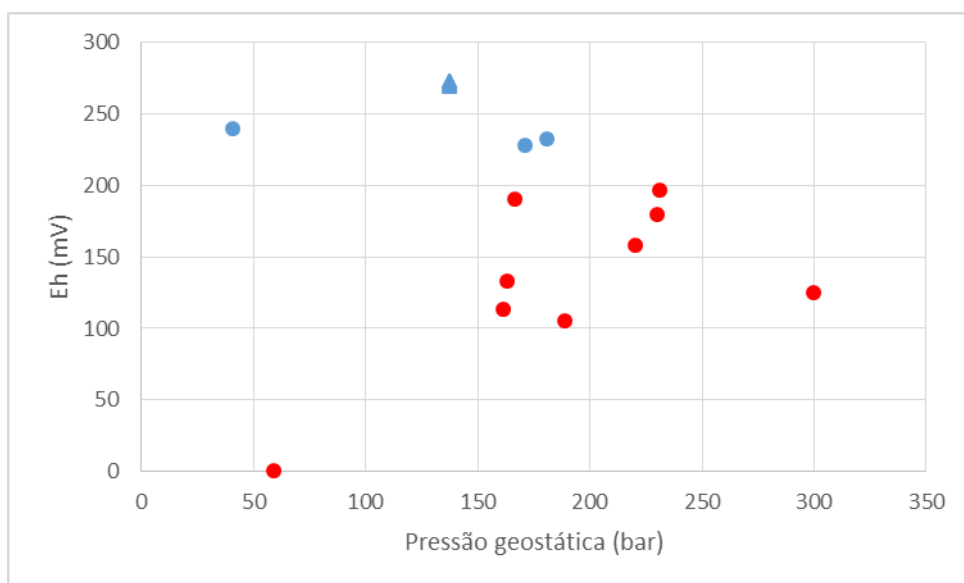


Figura 59 – Relação entre Eh e pressão geostática. (Correlação de Pearson = -0,14; P-value = 0,5884 – não significativo estatisticamente).

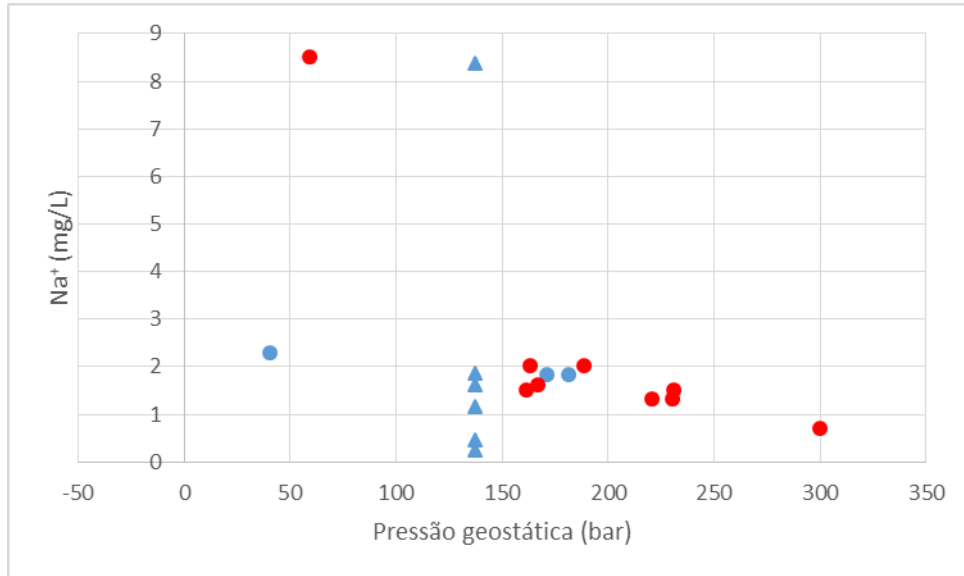


Figura 60 – Relação entre Na⁺ e a pressão geostática. (Correlação de Pearson = -0,44; P-value = 0,0647 – não muito significativo estatisticamente).

Os íons bicarbonato estavam mais concentrados em amostras coletadas de regiões com maior pressão geostática, porém, não foi obtido um valor estatisticamente significativo para esta relação (Correlação de Pearson = 0,33; P-value = 0,1805). Todas as amostras de águas coletadas para o presente trabalho são classificadas como bicarbonatadas, mostrando que a predominância do íon bicarbonato é notória mesmo nas amostras provenientes de zonas mais confinadas. A única exceção foi a amostra 1 que apresentou concentrações anômalas de Na e Cl, alterando o caráter predominantemente bicarbonatado para misto. Esta variação pontual na composição da amostra 1 pode estar mais ligada a peculiaridades no momento da coleta, do que com o confinamento do aquífero em si.

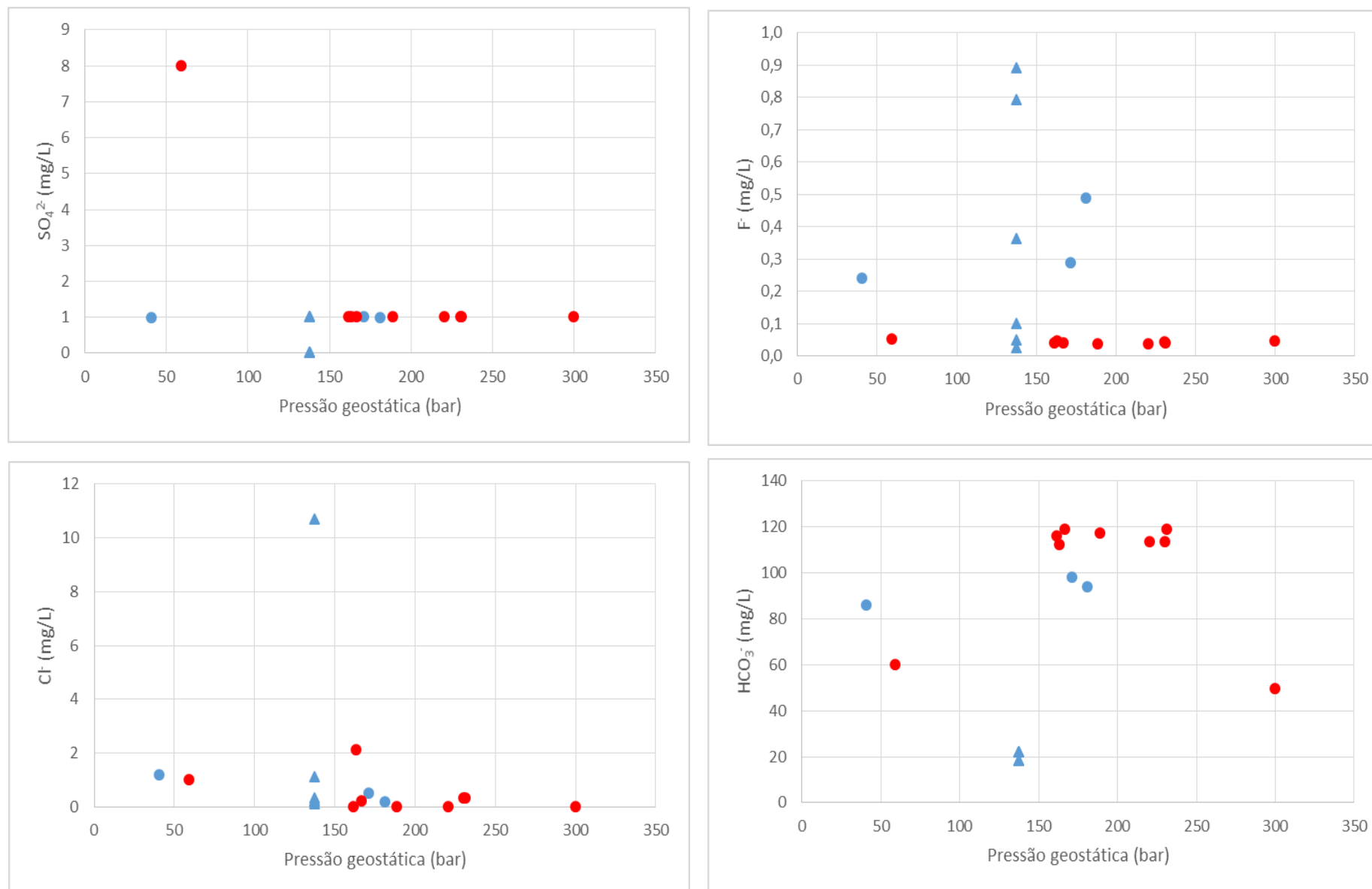
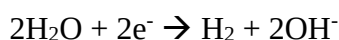


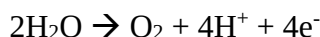
Figura 61 - Comportamento dos ânions principais com relação à pressão geostática.

Desde que Marcel Pourbaix apresentou pela primeira vez os diagramas de Eh vs. pH em seu “Atlas do Equilíbrio Eletroquímico em Soluções Aquosas” em 1966, eles tem sido extremamente populares em todas as áreas da ciência relacionadas à química de águas. Todos os diagramas de Eh-pH são construídos sob a suposição de que o sistema está em equilíbrio com água ou pelo menos com seus três componentes essenciais, H(+1), O(-2) e e(-1) (HUANG, 2016). Os diagramas de Pourbaix são divididos em diferentes áreas onde cada uma representa uma espécie predominante localmente. O Eh representa o potencial de oxi-redução com base no potencial padrão de hidrogênio, enquanto o pH representa a atividade do íon hidrogênio (H⁺).

Pourbaix (1974) desenhou em seus diagramas (Figura 62) linhas paralelas denominadas *a* e *b*, que representam, respectivamente, as condições de equilíbrio da redução da água para hidrogênio gasoso e a oxidação da água para oxigênio gasoso. Na área abaixo da linha *a*, a pressão de equilíbrio de hidrogênio está acima de 1 atm, e a água sob pressão atmosférica tende a ser reduzida com a evolução do hidrogênio se tornando alcalina de acordo com a seguinte reação:



Na área acima da linha *b*, a pressão de equilíbrio de oxigênio está acima de 1 atm, e a água sob pressão atmosférica tende a ser oxidada com a evolução de oxigênio se tornando ácida de acordo com a reação:



Entre as linhas *a* e *b*, as pressões de equilíbrio de hidrogênio e oxigênio estão ambas abaixo de 1 atm. A região inserida entre essas duas linhas é portanto chamada de *domínio termodinamicamente estável* da água sob pressão de 1 atm, significando portanto que, a água será termodinamicamente estável neste intervalo. Isto vale não apenas para água pura mas também para a água presente em toda e qualquer solução aquosa (POURBAIX, 1974).

Na Figura 63, podemos notar que Pourbaix distinguiu em seu diagrama quatro quadrantes principais com base nos valores de Eh e pH. A linha vertical de pH = 7 desenhada separa o domínio em que ocorre a predominância de íons H⁺ sobre íons OH⁻ (soluções ácidas) do domínio onde ocorre predominância de íons OH⁻ sobre íons H⁺ (soluções alcalinas). Já na linha horizontal de neutralidade da água em termos de oxidação-redução, os potenciais de

oxidação dos ambientes naturais onde o pH está próximo a 7, deveriam situar-se entre -0,41 e 0,82 volt (SZIKSZAY, 1993). Assim, conseguimos distinguir quatro quadrantes principais com classificações majoritárias das águas, no canto superior esquerdo as águas ácidas e oxidantes, no canto superior direito as águas alcalinas e oxidantes, no canto inferior esquerdo as águas ácidas e redutoras, e no canto inferior direito as águas alcalinas e redutoras.

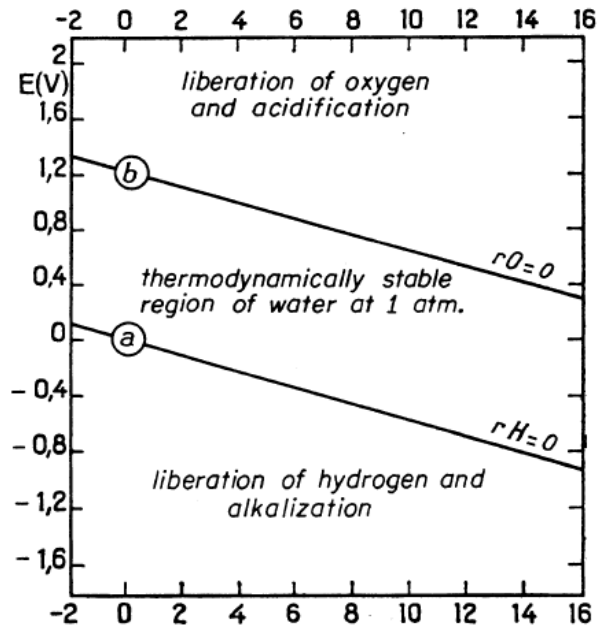


Figura 62 - Domínio da estabilidade termodinâmica da água sob 1 atm de pressão.

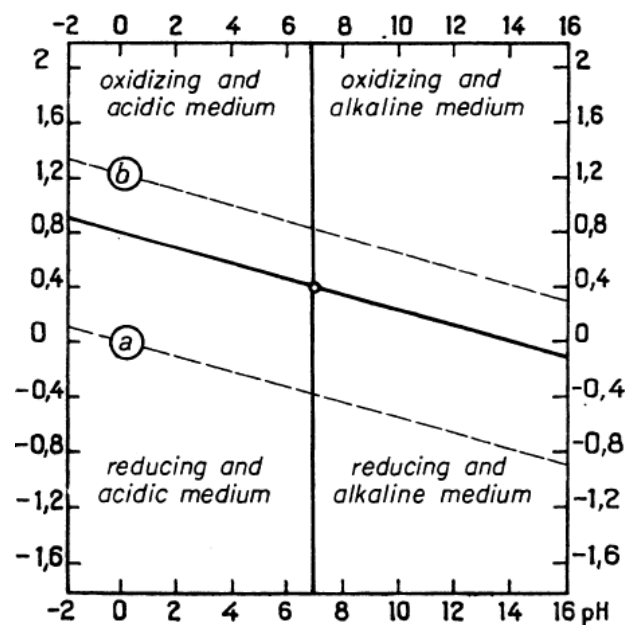


Figura 63 - Delimitações dos meios ácido, alcalino, oxidante e redutor no diagrama de Pourbaix.

Segundo Bonotto (2004) e Baas Becking *et al.* (1960), uma tendência observada é que dados que possuem baixos valores de Eh são os mais comuns em pH alto, ao ponto que altos valores de Eh são obtidos principalmente em pH baixo. Portanto, as características mais comumente encontradas são de sistemas oxidantes ácidos e redutores básicos (Figura 64).

O mesmo se confirma na Figura 65, que mostra a relação entre Eh e pH em um diagrama de dispersão simples no qual é possível observar uma forte correlação negativa. Conforme os valores de pH aumentam de 1 a 2 unidades, e o meio aquoso vai se tornando progressivamente mais alcalino, os valores de Eh caem para até um terço do valor inicial.

No diagrama de Pourbaix da Figura 66 vemos que todas as 26 amostras estão inseridas no domínio termodinamicamente estável da água. Dessas amostras, 14 pertencem a sistemas transicionais com tendências levemente oxidantes, característica típica de águas de chuva e de rios, e eram compostas em sua maioria pelas águas coletadas na campanha de 2018 em Rio Quente. As demais 12 amostras, pertencem a sistemas transicionais leve a moderadamente redutores, características típicas de águas subterrâneas, compostas em sua maioria pelas amostras coletadas na campanha de 2014 em Caldas Novas. As mesmas águas dividem-se em pHs de maioria ácida (15 amostras) e minoria alcalina (11 amostras). Baas Becking *et al.* (1960) aponta que águas subterrâneas são tipicamente redutoras e básicas por conta da saturação de CaCO_3 . Silva (1983) denota ainda que parâmetros como o pH tendem a aumentar conforme o aumento do confinamento do aquífero, o que se justificaria pelo aumento progressivo na concentração de sódio nas águas.

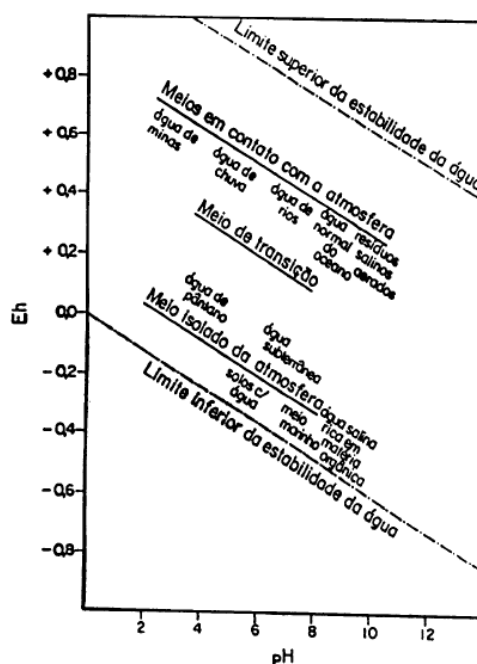


Figura 64 - Posição aproximada de alguns meios naturais caracterizados por Eh e pH. (GARRELS & CHRIST, 1965).

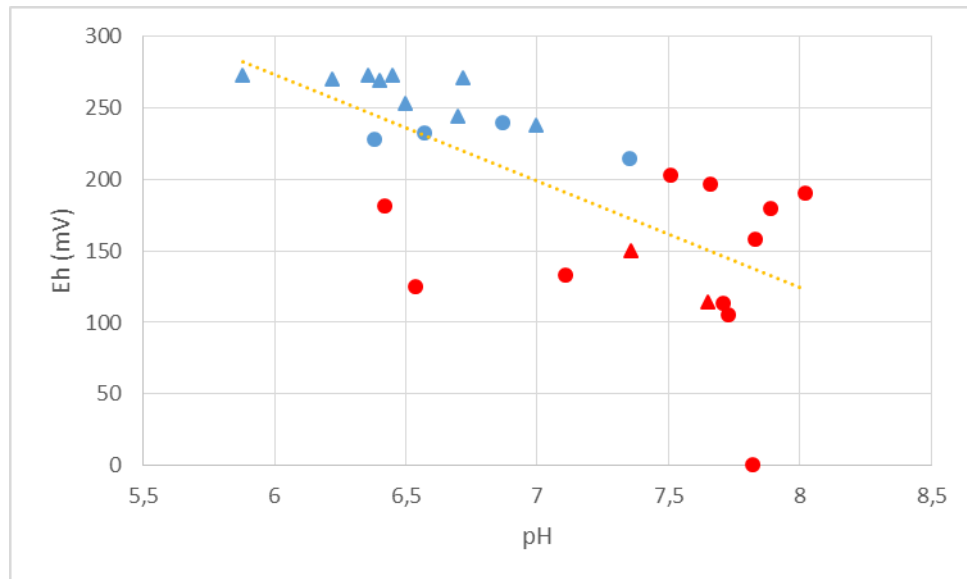


Figura 65 - Correlação forte entre ph e Eh das águas coletadas. (Correlação de Pearson = -0,68; P-value = 0,0001 – extremamente significativo estatisticamente).

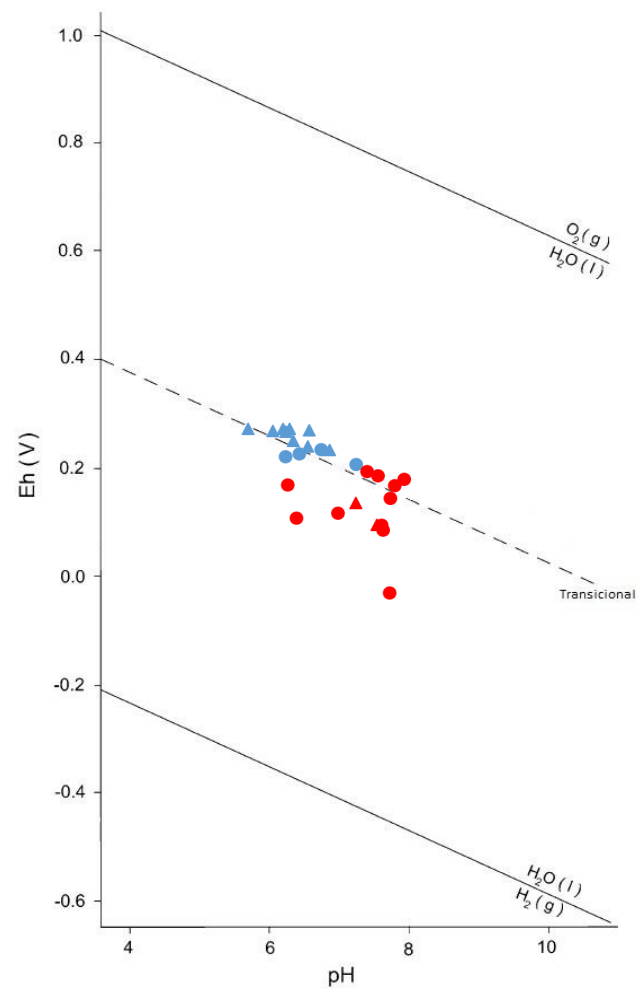


Figura 66 - Diagrama de Pourbaix das águas coletadas.

7.2. Análise química dos elementos maiores nas águas

A química de uma água é, possivelmente, um dos parâmetros mais relevantes que se pode analisar em hidrogeologia, pois nela cabem inúmeras interpretações. É possível, por exemplo, estabelecer um paralelismo entre o quimismo de águas subterrâneas e tipos litológicos de uma determinada área. Entretanto, algumas relações podem não parecer muito claras já que diversos elementos químicos não vem diretamente das rochas. O bicarbonato, por exemplo, é o ânion mais comum em águas naturais e deriva em grande parte do CO₂ atmosférico que é liberado em zonas de recarga de aquíferos pela atividade bioquímica (GASTMANS, 2005).

No ciclo geológico, os elementos menos móveis nas condições normais da superfície terrestre, bem como o Fe, Al e Si, tendem a se concentrar nos produtos residuais da alteração, ou seja, são a matéria-prima formadora dos solos (TOLEDO *et al.*, 2009). Já os elementos químicos mais solúveis encontrados nos minerais primários das rochas serão predominantemente eliminados pelas soluções de alteração, por lixiviação, e acabarão por alcançar os oceanos, ficando principalmente em solução (caso do Na) ou participando de precipitações químicas ou bioquímicas nos fundos oceânicos (Ca e Mg). Destes, apenas o K apresenta a particularidade de participar mais ativamente do ciclo da vida sobre os continentes, por meio de uma etapa de adsorção nos argilominerais supérgeos, até sua utilização pelas plantas.

A tabela 4 mostra os resultados das concentrações de elementos maiores nas amostras de água coletadas. Além dos teores de cátions e ânions mais comuns em águas também constam dados de Tanino/Lignina para indicar possível presença de compostos orgânicos dissolvidos devido à influência de vegetação.

Na tabela 5 os teores de Ca e Mg solúveis foram usados para calcular a dureza nas águas do Complexo Termal de Caldas Novas, seguindo o padrão da Figura 67 de Custódio & Llamas (1983). Das 26 águas coletadas, as amostras de 1 a 12, 15, 17, 23 a 26 foram classificadas como brandas; as amostras 14, 16, 18 a 22 foram classificadas como pouco duras; e a amostra 13, coletada diretamente da Lagoa Quente (Caldas Novas), foi a única classificada como dura. Concentrações de cálcio até 100mg/L são comuns em água naturais, especialmente em águas subterrâneas. O magnésio geralmente está presente em águas subterrâneas em concentrações abaixo de 50mg/L atribuindo-se, portanto, ao cálcio a dureza predominante (WHO, 2011). As águas em Caldas Novas não atingem concentrações

superiores a 26mg/L de cálcio e 10,4mg/L de magnésio, valores considerados baixos para águas subterrâneas porém condizentes com os de águas oligominerais.

DUREZA	CONCENTRAÇÃO DE CaCO_3 (mg L^{-1})
Branda	até 50
Pouco dura	entre 50 e 100
Dura	entre 100 e 200
Muito dura	acima de 200

Fonte: CUSTÓDIA & LLAMAS, 1983.

Figura 67 - Padrões da dureza das águas.

Tabela 4 – Concentração em mg/L dos elementos químicos maiores em águas.

Amostra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe Total	Cl ⁻	SO ₄ ²⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	Tan/Lig	F ⁻
1	8,37	14,93	2,5	0,2	0,040	10,7	0	0,3	0,58	0	18	18,8	0	0,79
2	0,23	1,29	1,3	1,4	0,037	1,1	1	0,3	0,65	0	22	14,8	0	0,36
3	0,46	1,06	7,3	3,4	0,050	0,2	1	1,2	0,58	0	22	15,8	0,1	0,89
4	1,15	1,17	7,6	2,7	0,190	0,3	0	1,0	0,66	0	18	16,2	0,2	0,02
5	1,84	1,41	6,8	2,7	0,221	0,2	0	1,1	0,63	0	22	16,3	0,2	0,10
6	1,61	1,25	8,9	1,9	0,174	0,1	1	0,4	0,64	0	18	15,5	0,4	0,05
7	1,61	0,82	5,8	2,3	0,940	0,3	1	0,4	0,30	0	14	11,2	0,1	0,52
8	1,61	1,13	9,0	3,2	0,038	0,3	0	0,8	0,63	0	20	15,1	0	0,11
9	0,69	0,86	4,6	2,4	0,049	0,6	1	1,0	0,65	0	26	15,2	0	0,09
10	1,84	3,01	2,1	7,4	0,187	0,2	1	0,2	0,01	0	94	21,6	0	0,49
11	1,84	2,89	1,9	8,0	0,209	0,5	1	0,7	0,04	0	98	20,8	0	0,29
12	1,15	0,55	2,7	1,3	0,976	0,4	0	0,4	0	0	18	5,7	0	0,17
13	2,30	2,58	26,0	10,0	0,077	1,2	1	0,4	0,01	0	86	21,6	0	0,24
14	1,5	2,0	18,5	10,2	0,007	0	1	0,3	0,01	0	116	6,0	0	0,04
15	0,1	1,3	0,4	0,1	0,001	0	0	1,4	0,01	0	5	1,7	0	0,02
16	2,0	2,2	20,2	10,4	0,001	2,1	1	1,7	0,08	0	112	6,7	0	0,05
17	0,7	1,6	7,3	4,2	0,004	0	1	1,2	0,52	0	50	8,6	0	0,04
18	2,0	2,4	21,8	7,5	0,006	0	1	1,1	0,01	0	117	9,9	0	0,04
19	1,3	2,3	21,6	7,5	0,004	0	1	1,1	0,02	0	113	13,9	0	0,04
20	1,3	2,3	21,8	7,6	0,010	0,3	1	1,1	0,05	0	113	8,4	0	0,04
21	1,6	2,0	22,0	7,5	0,005	0,2	1	1,1	0	0	119	19,0	0	0,04
22	1,5	1,9	21,9	7,7	0,001	0,3	1	1,1	0,02	0	119	16,2	0	0,04
23	1,7	1,1	1,7	0,7	0,008	0,3	1	1,4	0,01	0	17	5,5	0,1	0,03
24	8,5	1,7	11,2	0,9	0,001	1	8	1,1	0,02	0	60	10,6	0	0,05
25	0,3	0,7	3,1	1,8	0,001	0	1	1,1	0,59	0	25	7,5	0	0,04
26	0,7	0,7	3,6	1,9	0,019	0	1	1,3	0,60	0	26	6,0	0	0,05

Tabela 5 - Dureza das águas analisadas baseado nas concentrações de cálcio e magnésio das amostras.

Amostra	Ca ²⁺ (mg/L)		Ca como CaCO ₃		Mg ²⁺ (mg/L)		Mg como MgCO ₃		Mg como CaCO ₃		Concentração de CaCO ₃ (mg/L)	Dureza
1	2,5		6,25		0,2		0,69		0,82		7,07	Branda
2	1,3		3,25		1,4		4,83		5,74		8,99	Branda
3	7,3		18,25		3,4		11,72		13,92		32,17	Branda
4	7,6		19,0		2,7		9,31		11,06		30,06	Branda
5	6,8		17,0		2,7		9,31		11,06		28,06	Branda
6	8,9		22,25		1,9		6,55		7,78		30,03	Branda
7	5,8	÷ 0,400	14,5	+	2,3	÷ 0,290	7,93	÷ 0,842	9,42	=	23,92	Branda
8	9,0		22,5		3,2		11,03		13,1		35,60	Branda
9	4,6		11,5		2,4		8,28		9,83		21,33	Branda
10	2,1		5,25		7,4		25,52		30,31		35,56	Branda
11	1,9		4,75		8,0		27,59		32,77		37,52	Branda
12	2,7		6,75		1,3		4,48		5,32		12,07	Branda
13	26,0		65,0		10,0		34,48		40,95		105,95	Dura

Continua.

Continuação.

Amostra	Ca ²⁺ (mg/L)		Ca como CaCO ₃		Mg ²⁺ (mg/L)		Mg como MgCO ₃		Mg como CaCO ₃		Concentração de CaCO ₃ (mg/L)	Dureza
14	18,5		46,25		10,2		35,17		41,77		88,02	Pouco Dura
15	0,4		1,0		0,1		0,34		0,40		1,40	Branda
16	20,2		50,5		10,4		35,86		42,59		93,09	Pouco Dura
17	7,3		18,25		4,2		14,48		17,20		35,45	Branda
18	21,8		54,5		7,5		25,86		30,71		85,21	Pouco Dura
19	21,6		54,0		7,5		25,86		30,71		84,71	Pouco Dura
20	21,8		54,5		7,6		26,20		31,11		85,61	Pouco Dura
21	22,0		55,0		7,5		25,86		30,71		85,71	Pouco Dura
22	21,9		54,75		7,7		26,55		31,53		86,28	Pouco Dura
23	1,7		4,25		0,7		2,41		2,86		7,11	Branda
24	11,2		28,0		0,9		3,10		3,68		31,68	Branda
25	3,1		7,75		1,8		6,20		7,36		15,11	Branda
26	3,6		9,0		1,9		6,55		7,78		16,78	Branda

7.3. Diagramas Hidroquímicos

Com os resultados obtidas nas análises químicas de elementos maiores em águas foi possível gerar diferentes gráficos. O objetivo destes gráficos é classificar quimicamente as águas e verificar um paralelismo entre elas e os tipos litológicos dos aquíferos. Isto porque sempre é esperada alguma correlação entre a composição química da água subterrânea e das rochas através das quais ela percola (GASTMANS *et al.*, 2005).

O primeiro diagrama gerado (Figura 68) foi um Diagrama de Piper. Podemos observar que as águas coletadas são majoritariamente cálcicas, à parte das amostras 2, 10 e 11 que são magnesianas, das amostras 1 e 15 que são sódicas, e da amostra 23 que é mista. No diagrama ternário de ânions vemos que todas as águas são bicarbonatadas, com a única exceção da amostra 1, cuja concentração atípica de cloreto a classifica como mista. A classificação final do Diagrama de Piper demonstra que as águas do Complexo Termal de Caldas Novas são hegemonicamente Bicarbonatadas Cálcicas a Magnesianas, e pontualmente Bicarbonatadas Sódicas (amostras 1 e 15).

A Figura 69 mostra o segundo gráfico gerado com os dados amostrais, um Diagrama de Schoeller-Berkaloff. A escala logarítmica deste gráfico permite, além de classificar as águas, quantificar os elementos maiores dissolvidos. Assim, observa-se que dentre os cátions analisados o cálcio desponta com as maiores concentrações, seguido pelas concentrações de magnésio e por fim pelas concentrações de sódio, com exceção da amostra 1 onde vemos que o pico $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ é mais alto que os picos de Ca^{++} e Mg^{++} . Dentre os ânions essa quantificação fica ainda mais evidente pois o pico de íons bicarbonato/carbonato é visivelmente maior para todas as amostras.

Nas Figuras 70 a 74 estão compilados os Diagramas de Stiff de todas as amostras coletadas. Estes diagramas são muito úteis para fazer comparações visuais rápidas pois exibem uma forma poligonal que distingue facilmente águas de composições diferentes. Essa forma é criada a partir de quatro eixos horizontais paralelos que se estendem em ambos os lados de um eixo zero vertical, onde cátions são traçados no lado esquerdo e ânions são traçados no lado direito. Diagramas de Stiff podem ajudar a visualizar águas ionicamente relacionadas, a partir das quais seria possível determinar uma direção de fluxo ou, em situações onde o fluxo já é conhecido, podem auxiliar mostrando mudanças na composição iônica ao longo do espaço ou do tempo (STIFF, 1951).

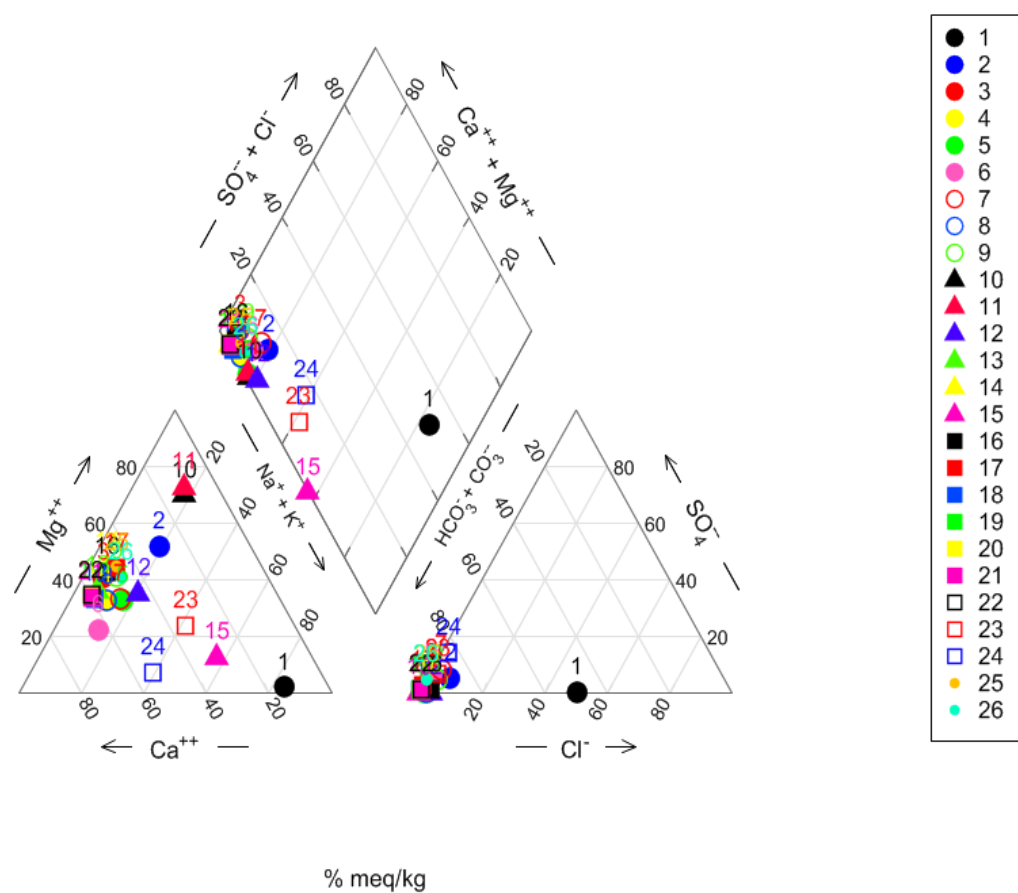


Figura 68 - Diagrama de Piper das amostras de água coletadas.

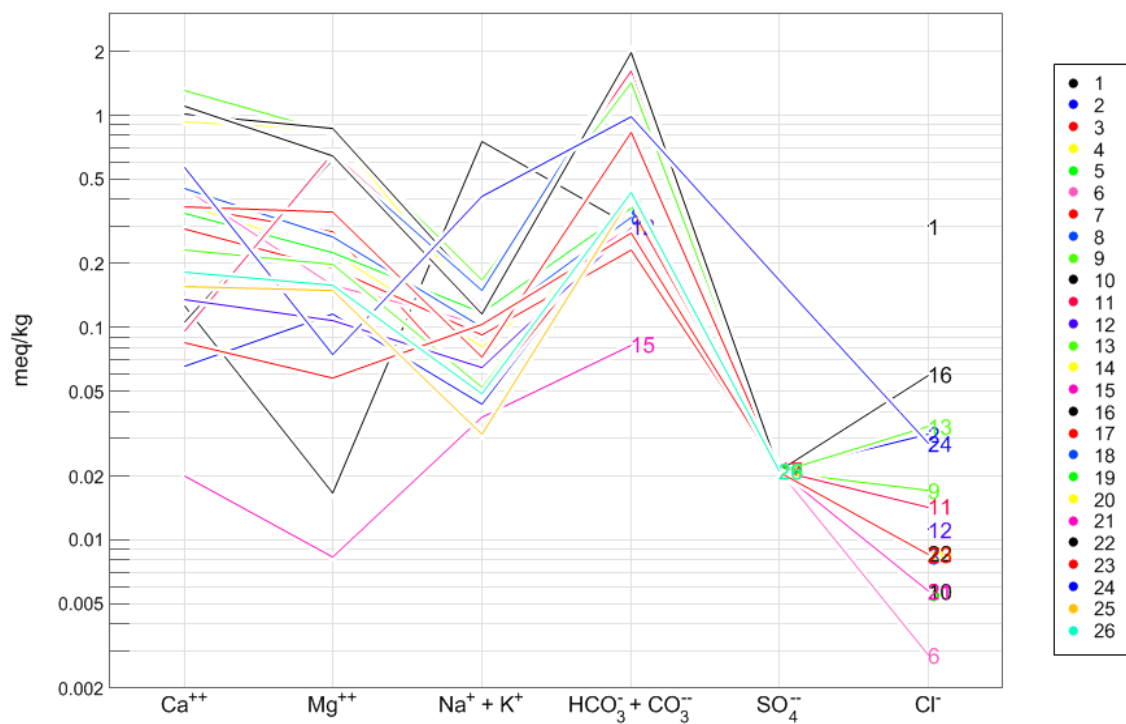


Figura 69 - Diagrama de Schoeller-Berkaloff das amostras de água coletadas.

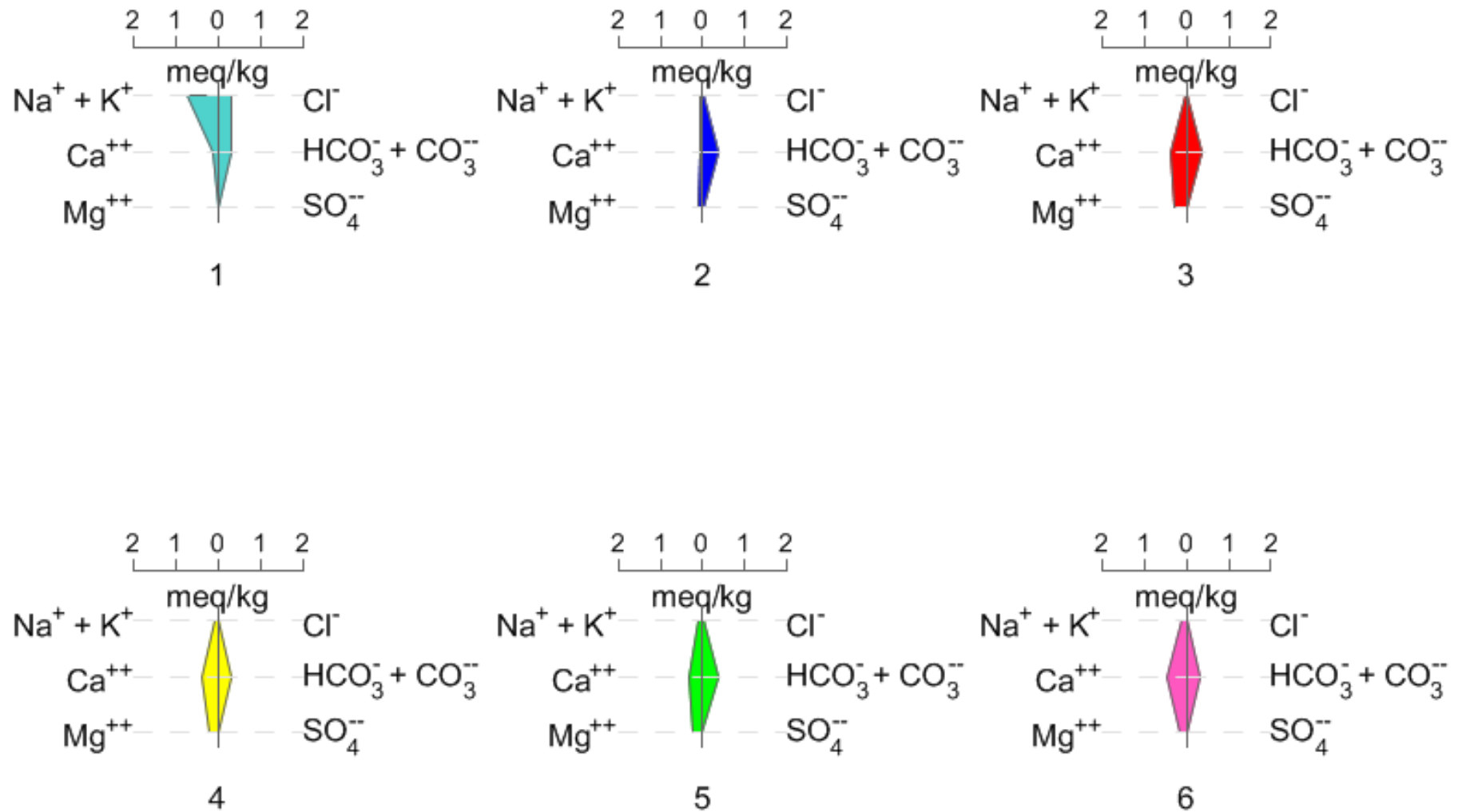


Figura 70 - Diagramas de Stiff para as amostras 1 a 6.

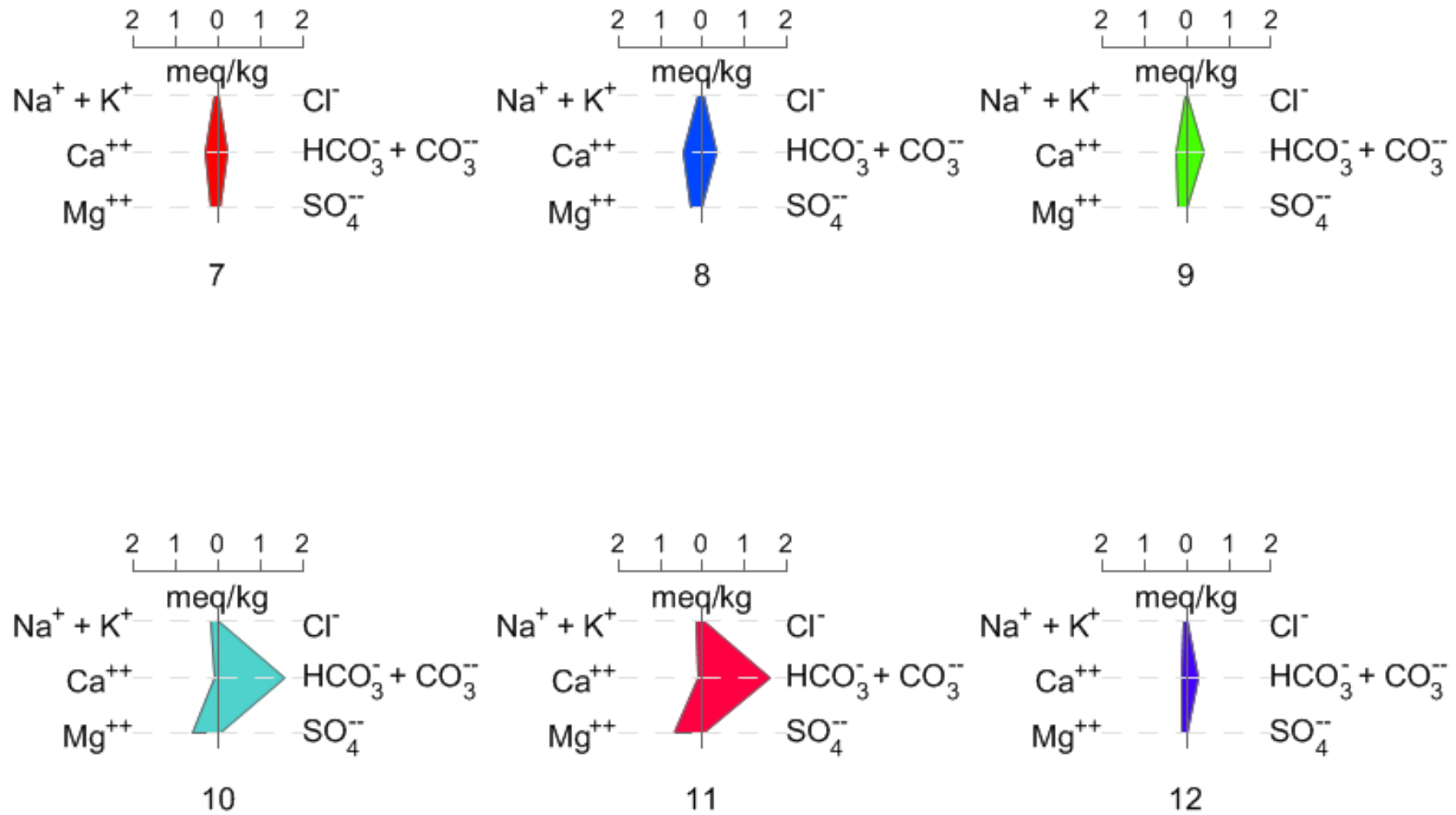


Figura 71 - Diagramas de Stiff para as amostras 7 a 12.

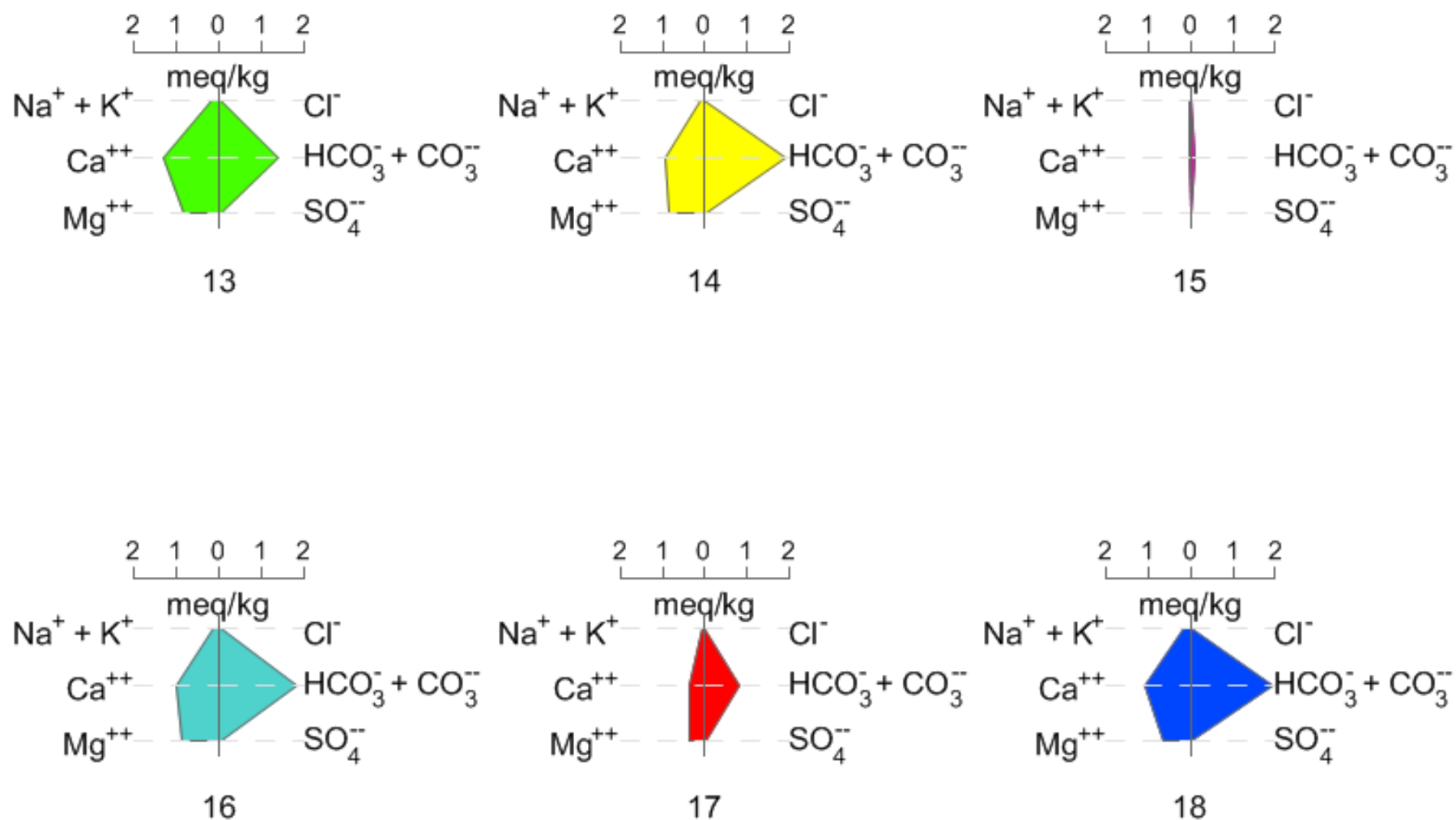


Figura 72 - Diagramas de Stiff das amostras 13 a 18.

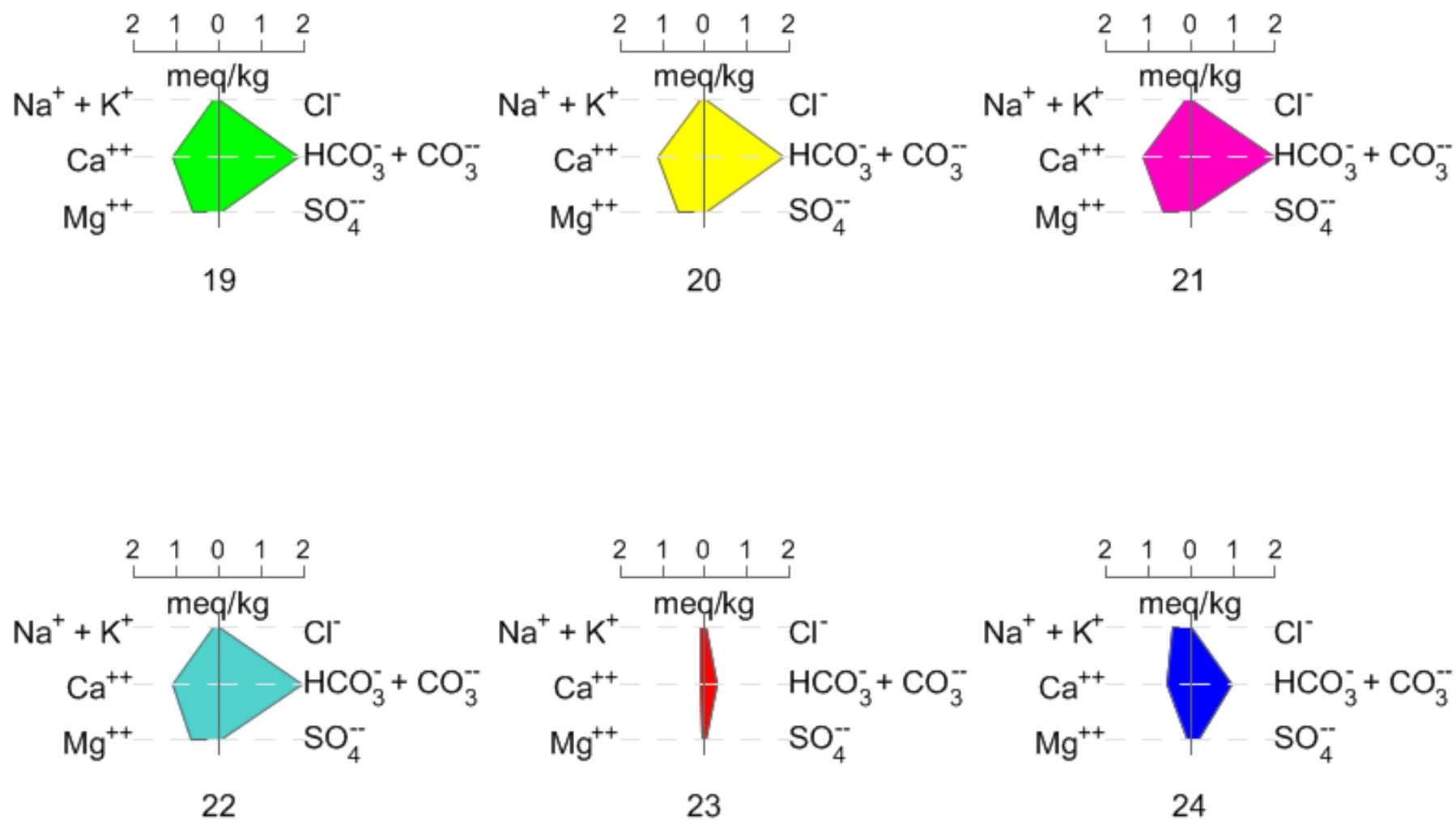


Figura 73 - Diagramas de Stiff para as amostras 19 a 24.

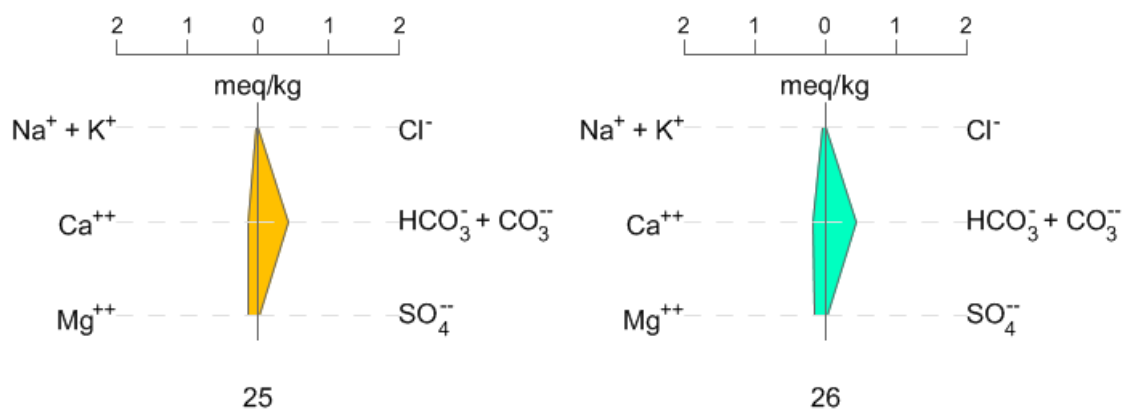


Figura 74 - Diagramas de Stiff para as amostras 25 e 26.

Analizando os diagramas de Stiff, a primeira coisa que se nota são os baixos teores de sais dissolvidos nas águas coletadas em Rio Quente. Nas amostras 1 a 9, 25 e 26 os polígonos exibem aspecto alongado e se mantêm muito próximos ao eixo vertical, resultado de águas pouco mineralizadas (Figura 75). Já as amostras 10 a 24, coletadas na cidade de Caldas Novas (Figuras 76 e 77), possuem polígonos muito similares entre si e bem mais amplos justamente porque as concentrações em sais são maiores, fazendo com que as formas se distanciem mais do eixo vertical. As amostras 12, 15 e 23 exibem formatos alongados por se tratarem respectivamente de uma amostra de água de chuva e duas amostras do Rio Pirapitinga, sendo bem menos mineralizadas do que as águas termais subterrâneas. Essa baixa mineralização nas amostras de Rio Quente pode ter relação direta com a temperatura das águas pois, mesmo tendo sido classificadas anteriormente como isotérmicas (36 a 38°C), essas temperaturas ainda são inferiores às de Caldas Novas, de onde todas as amostras hipertermais (>38°C) foram coletadas. As altas temperaturas aceleram a velocidade das reações químicas, promovendo maior dissolução mineral e liberando mais íons nas águas em menos tempo. Outra possibilidade para a baixa mineralização dessas águas estaria relacionada à profundidade e ao tempo de residência. Estima-se que o tempo de residência médio de uma água subterrânea seja 200 anos se estiver a menos de 800m da superfície, e 10.000 anos se estiver acima dessa profundidade (CETESB, 2016). Quanto mais profundo um aquífero, maior o tempo que uma partícula de água leva para viajar da área de recarga para a área de descarga, período no qual a água dissolve lentamente as rochas, tornando-se rica em minerais. Na região de Caldas Novas, baixas profundidades também significam baixo grau geotérmico, que por sua vez significam baixas temperaturas, já que estamos lidando com uma estância hidrotermal totalmente sem vínculos com magmatismo.

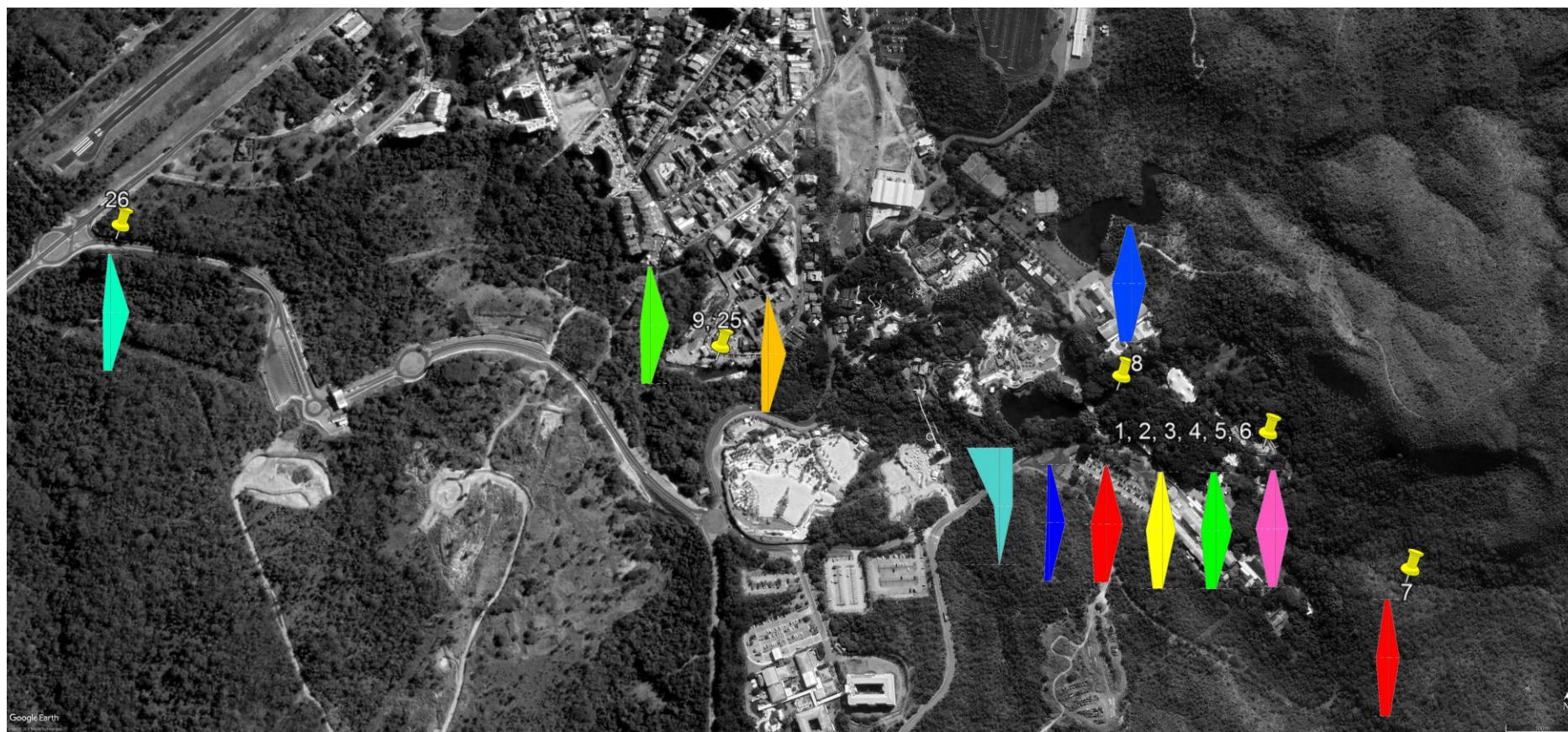


Figura 75 - Mapa dos pontos de coleta em Rio Quente e seus respectivos diagramas de Stiff.

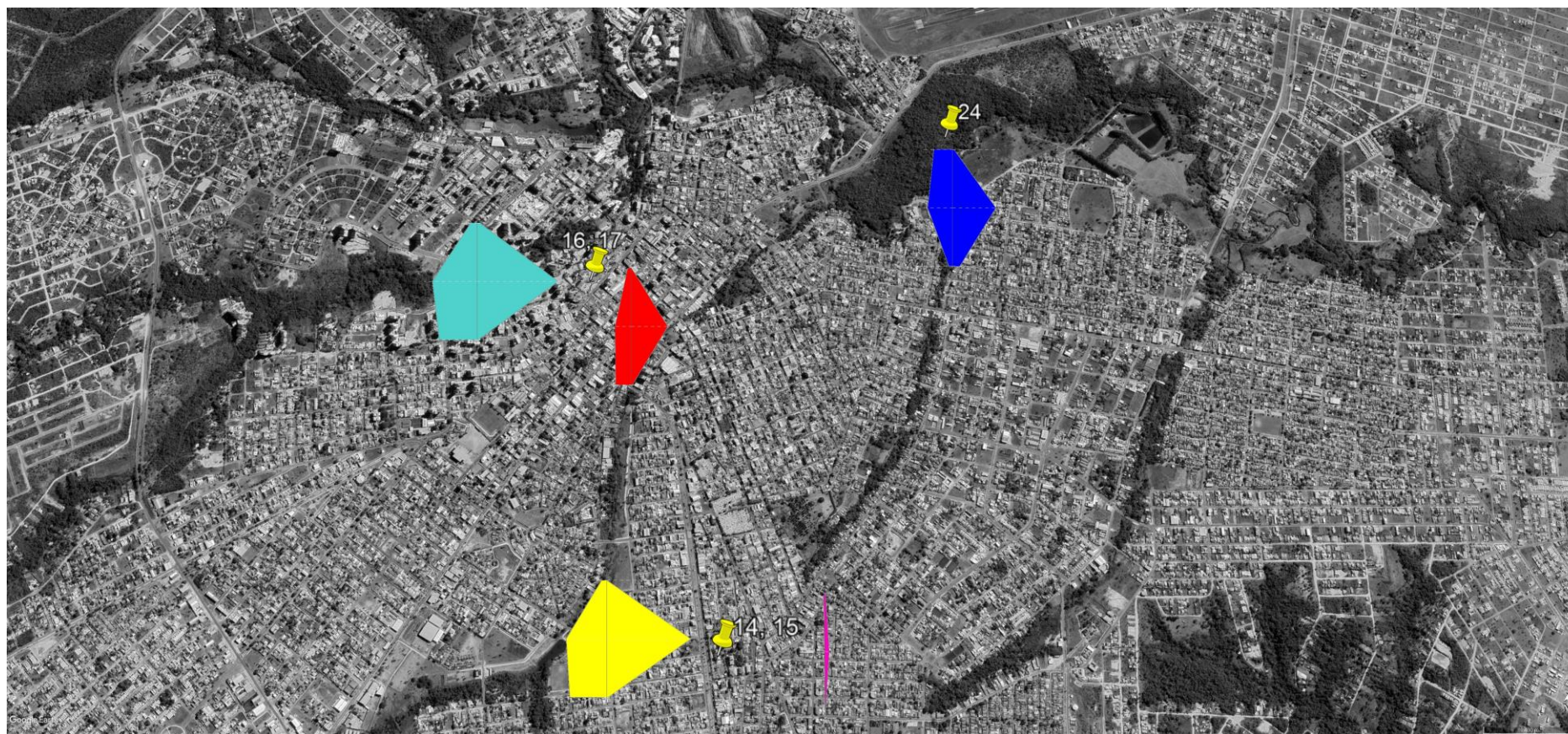


Figura 76 - Mapa dos pontos de coleta no centro urbano de Caldas Novas e seus respectivos diagramas de Stiff.

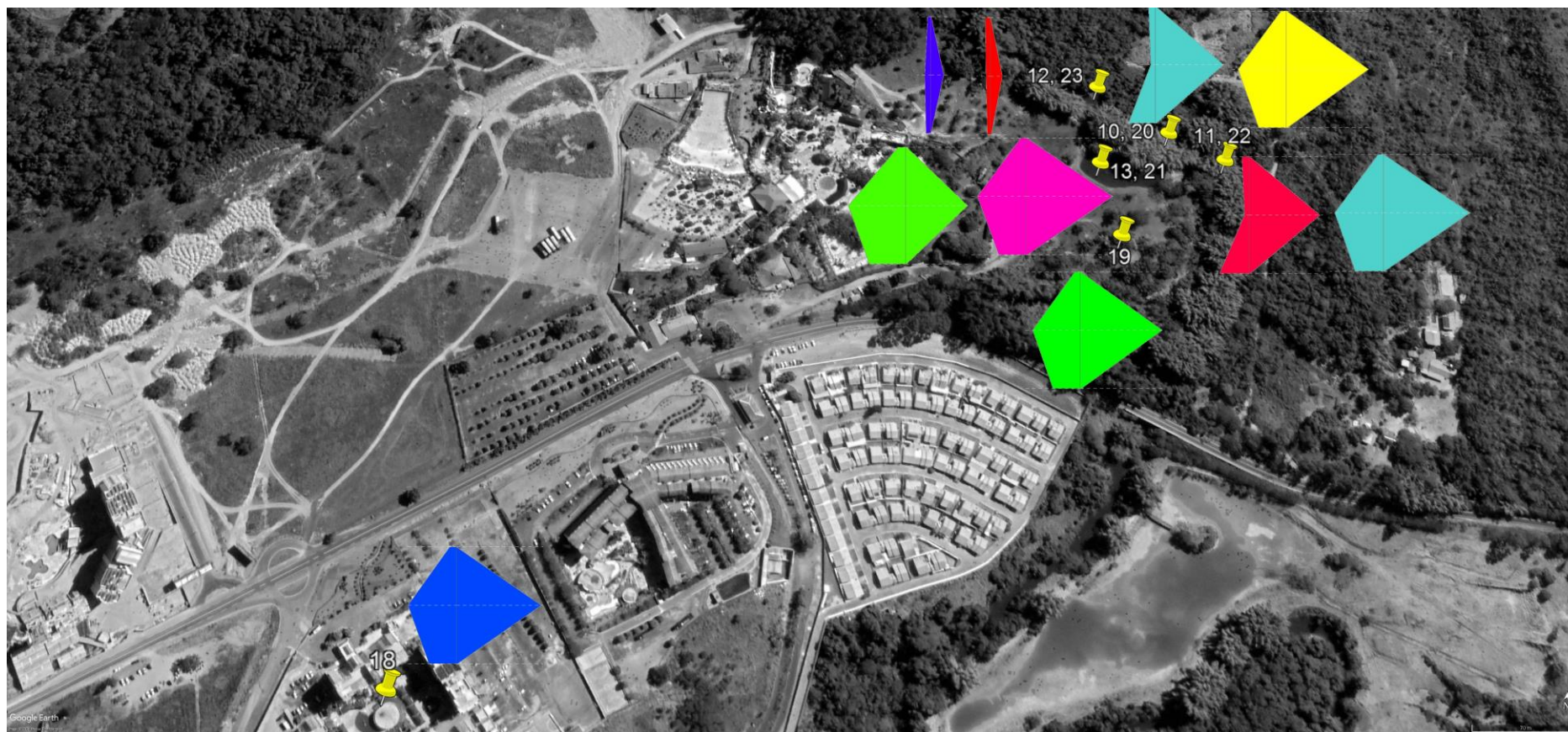


Figura 77 - Mapa dos pontos de coleta na área nordeste da cidade de Caldas Novas, na região do Parque da Lagoa Quente, e seus respectivos diagramas de Stiff.

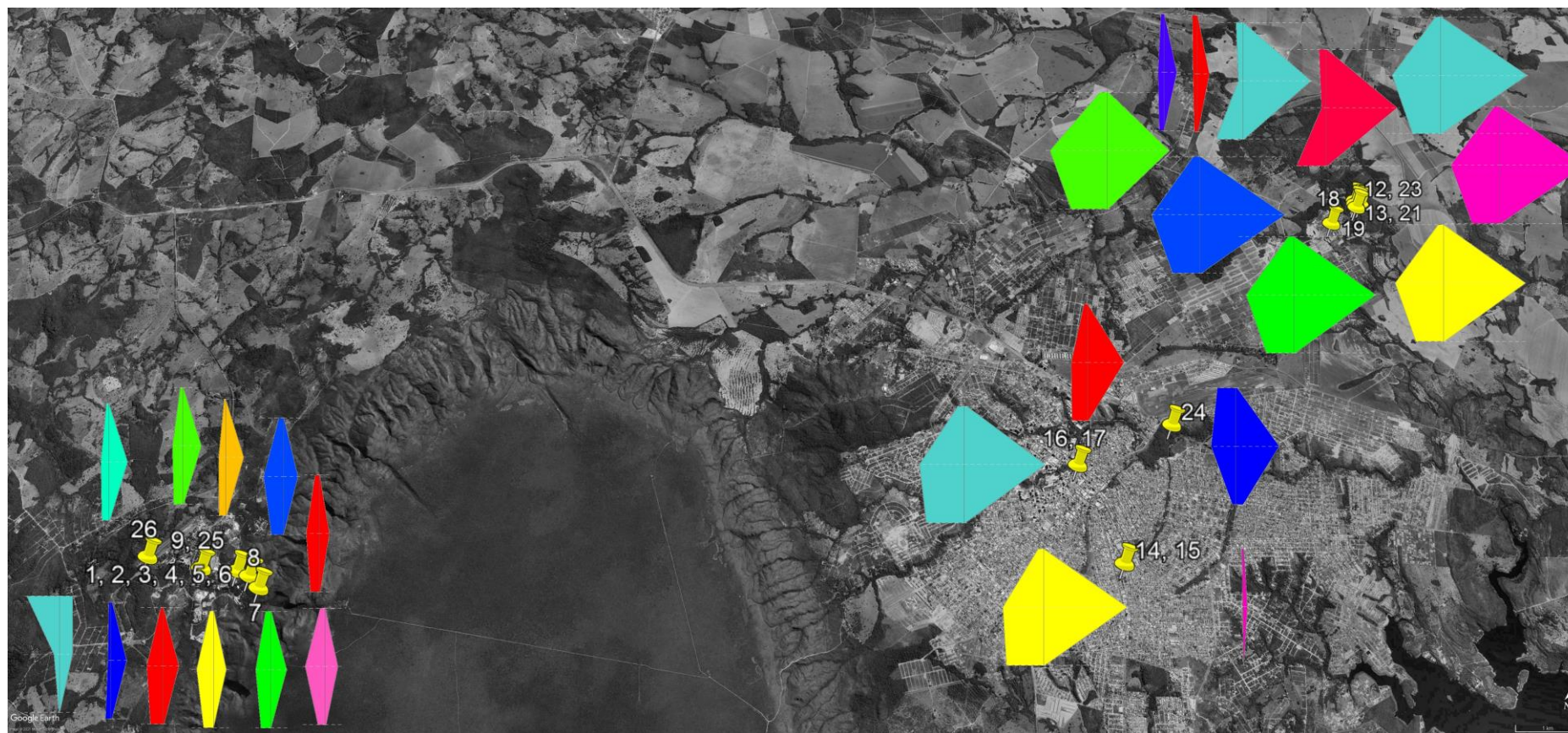


Figura 78 - Mapa contendo todos os pontos de coleta e seus respectivos diagramas de Stiff.

7.4. Evolução Geoquímica

O conceito de evolução geoquímica (Figura 79) diz respeito a uma sequência idealizada por Chebotarev (1955) que propõe que as águas subterrâneas tendem a evoluir quimicamente em direção à composição da água do mar. À medida que elas se movem pelas linhas de fluxo das zonas de recarga em direção às de descarga, sua composição química é alterada pela ação de uma ampla variedade de processos geoquímicos.

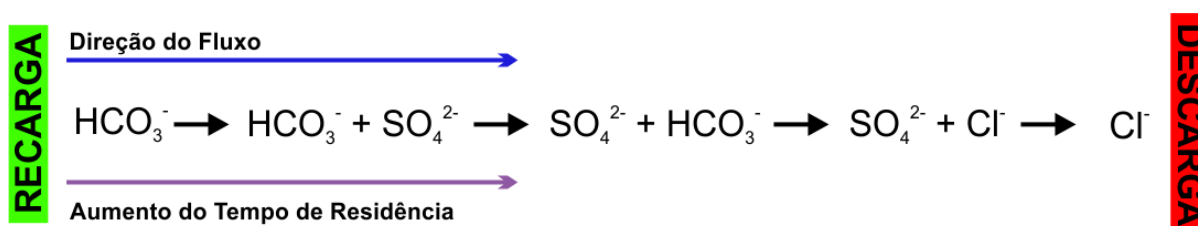


Figura 79 - Sequência de evolução geoquímica das águas subterrâneas proposta por Chebotarev em 1955, adaptada de Quaggio et al. (2020).

Freeze & Cherry (1979) explicam que durante o percurso da água subterrânea na zona saturada, normalmente há um aumento nas concentrações de sólidos totais dissolvidos e em grande parte dos íons maiores. Em áreas de recarga, a água subterrânea mais rasa apresenta menores teores de sólidos dissolvidos quando comparada àquela situada a maiores profundidades no mesmo aquífero, ou àquelas das áreas de descarga. Essa mudança surge quando a água se move das zonas rasas de infiltração ativa, atravessando zonas intermediárias e ingressando em locais onde o fluxo é muito lento e a água, mais antiga (Figura 80).

O modelo de Chebotarev pode ser aplicado em grandes bacias sedimentares, separando os estratos geológicos em três zonas principais, que correlacionam, de modo geral, com a profundidade:

- Zona superior - caracterizada por águas de rápida circulação que fluem pelas rochas relativamente bem lixiviadas, com predomínio de HCO_3^- e baixos teores de sólidos totais dissolvidos;
- Zona intermediária - águas de circulação mais lenta e maiores teores de sólidos totais dissolvidos. O sulfato é o ânion que normalmente predomina nesta zona;
- Zona inferior - o fluxo da água é muito lento. Minerais altamente solúveis são comuns nesta zona porque pouquíssimo fluxo de água ocorreu. Altas concentrações de Cl^- e de sólidos totais dissolvidos são características dessa zona.

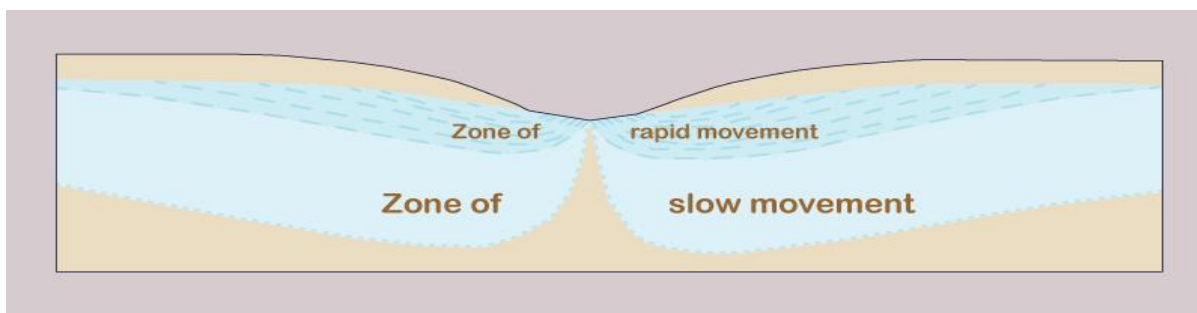


Figura 80 - Velocidade relativa do movimento de águas subterrâneas. Extraído de Fuller (1911).

A evolução dos ânions na água depende de dois fatores principais: disponibilidade mineral e solubilidade mineral. O íon bicarbonato presente em águas subterrâneas é derivado do gás carbônico do solo, e de reações de dissolução de calcita/dolomita. Como estes minerais ocorrem em quase todas as bacias sedimentares e se dissolvem facilmente na presença de CO_2 , o HCO_3^- , é quase que invariavelmente, o ânion dominante em áreas de recarga (FREEZE & CHERRY, 1979).

Quase toda a água que se infiltra em sistemas de fluxo de água subterrânea precisa atravessar o solo. Este exerce forte influência na composição química da água pois possui a capacidade de gerar quantidades relativamente elevadas de ácidos. Um dos ácidos mais importantes produzidos no solo é o H_2CO_3 , produto da reação entre CO_2 e H_2O . O gás carbônico é produzido pela degradação da matéria orgânica e respiração das raízes das plantas. Ao infiltrar-se no solo, a água rica em gás carbônico comumente encontra com minerais que são solúveis sob a influência do H_2CO_3 , e este ácido acaba sendo consumido pelas reações da água com esses minerais. À medida que o H_2CO_3 é consumido, a oxidação da matéria orgânica e a respiração das plantas pelas raízes tornam-se em fontes de suprimento constante de CO_2 para o solo. O CO_2 , então, reage com a água para produzir mais H_2CO_3 . A partir da infiltração de mais água no solo, oriunda dos eventos de recarga, os processos bioquímicos e hidroquímicos são capazes, portanto, de fornecer fontes contínuas de acidez para promover as reações entre os minerais e a água.

Os minerais portadores de sulfatos mais comuns são o gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a anidrita (CaSO_4). Esses minerais se dissolvem prontamente em contato com a água e são considerados mais solúveis que a calcita e a dolomita, e menos solúveis que halita (NaCl) e silvita (KCl). Freeze & Cherry (1979) explicam que a razão pela qual a água subterrânea precisa atravessar grandes terrenos sedimentares até que sulfatos comecem a se tornar os ânions dominantes é porque minerais como gipso e anidrita raramente estão presentes em quantidades significantes no arcabouço geológico, sendo quase sempre minerais traço. Em

muitas regiões do aquífero esses minerais sequer estiveram presentes ou foram previamente removidos pelo fluxo de água. Assim, embora sejam descritos estágios de evolução geoquímica para bicarbonatos e sulfatos, baseados principalmente em termos de solubilidade, o processo de evolução geoquímica também é controlado pela disponibilidade de certos minerais ao longo do fluxo de águas subterrâneas.

Os autores descrevem ainda que nos sistemas de fluxos profundos a água subterrânea evolui quimicamente ultrapassando o estágio onde o SO_4^{2-} é o ânion principal, para uma salmoura rica em Cl^- . Isso ocorre caso a água subterrânea reaja com minerais altamente solúveis como halita ou silvita que, em bacias sedimentares profundas, podem surgir como uma camada de sal originalmente depositada durante a evaporação de bacias marinhas fechadas ou restritas, há muitos milhões de anos atrás. A ocorrência de Cl^- como um ânion predominante somente a maiores profundidades ou próximo às áreas distais da bacia pode ser atribuída, de maneira geral, à escassez desses minerais ao longo do fluxo de água subterrânea. Por sua vez, nas áreas proximais da bacia, se a água subterrânea que não percorreu uma grande distância entrar em contato com quantidades abundantes de halita, ela evoluirá diretamente para a fase Cl^- , independentemente dos outros minerais presentes no sistema. Em camadas de siltitos, xistos ou calcários, onde este íon está presente em quantidades traço, a taxa de enriquecimento em Cl^- no aquífero é controlada, em grande parte, pelo processo de difusão, no qual o cloreto move-se a partir dos pequenos espaços porosos, zonas mortas de fluxo e, no caso de camadas fraturadas, da matriz do meio poroso para os poros maiores ou conjunto de fraturas, onde a maior parte do fluxo de água subterrânea ocorre.

No mais, esta sequência de evolução dos ânions e a tendência de aumento dos valores de sólidos totais dissolvidos ao longo do fluxo de água subterrânea são generalizações que podem fornecer informações significativas sobre o histórico do fluxo de água de um determinado local. Porém, de acordo com Freeze & Cherry (1979), é importante frisar que em alguns sistemas de fluxo a água subterrânea não necessariamente ultrapassará o estágio do HCO_3^- ou SO_4^{2-} . Os autores denotam inclusive que não é incomum que, em algumas áreas sedimentares, ocorram inversões na sequência dos ânions principais.

Nas Figuras 81 e 82 estão agrupados gráficos de correlação que mostram como cada um dos cátions maiores (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) se comportam face às variações de condutividade elétrica e pH no aquífero.

Ambos os gráficos Na vs. Condutividade elétrica e Na vs. pH não apresentaram correlações estatisticamente significativas (Correlação de Pearson = 0,18; P-value = 0,3874 e Correlação de Pearson = 0,07; P-value = 0,7295, respectivamente). O aumento na

concentração de sódio não foi relevante a ponto de contribuir com o aumento da condutividade elétrica da solução. Na correlação entre sódio e pH, vemos que a concentração se manteve praticamente constante conforme as águas transicionaram de ácidas para alcalinas, sendo possível destacar apenas que houve um predomínio de amostras de Rio Quente em pHs abaixo de 7 e um predomínio de amostras de Caldas Novas em pHs acima de 7. Em ambos os gráficos, a amostra 1, coletada do Parque das Fontes, e a amostra 25, coletada da fonte sulfurosa, foram uma exceção à regra.

O comportamento das correlações de sódio deveria se relacionar com a evolução geoquímica destas águas, aumentando à medida que o pH se torna progressivamente mais alcalino com o confinamento do aquífero, devido à interrupção do aporte de águas carregadas de H_2CO_3 . Nestas regiões mais confinadas é comum haver o predomínio dos cátions de sódio sobre os cátions de cálcio, resultante da precipitação de calcita neste ambiente mais redutor, juntamente com a troca catiônica do sódio pelo cálcio na matriz aquífera em profundidade (BERTOLO et al., 2007). Apesar disso, o teor de sódio ainda não superou o teor de cálcio nos aquíferos do Complexo Termal de Caldas Novas, mesmo nas regiões mais confinadas.

Os gráficos Ca vs. Condutividade elétrica e Ca vs. pH ambos apresentam correlações positivas fortes (Correlação de Pearson = 0,73; P-value = 0,00001 e Correlação de Pearson = 0,57; P-value = 0,0024 respectivamente). Pode-se observar que conforme aumenta a concentração de Ca^{2+} nas águas aumentam também os valores de condutividade, deixando evidente o quanto este cátion contribui com este parâmetro. Na correlação entre cálcio e pH vemos que suas concentrações tendem a ser maiores em ambientes mais alcalinos. Segundo Bertolo et al. (2007), ambientes alcalinos refletem águas mais profundas que tendem a ser mais cálcicas pois os minerais ricos em cálcio e magnésio (anortita, piroxênios, anfibólios) são intemperizados mais rapidamente que os minerais sódicos e potássicos (albita e feldspato potássico), de acordo com a série de Goldich (Figura 83). Como são poucos os minerais sódicos presentes no arcabouço geológico do Complexo Termal de Caldas Novas, os íons de cálcio acabam sendo sempre superiores aos de sódio, independente do pH.

O gráfico Mg vs. Condutividade elétrica apresentou uma correlação positiva forte (Correlação de Pearson = 0,76; P-value = 0,00001) enquanto o gráfico Mg vs. pH não apresentou uma correlação estatisticamente significativa (Correlação de Pearson = 0,34; P-value = 0,0876). Exibindo um comportamento análogo ao do cálcio, os íons de magnésio estavam presentes em maiores quantidades nas águas mais condutivas e também em ambientes mais alcalinos. Íons Mg^{2+} são comuns em zonas de recarga e intermediárias de aquíferos. Existe um vasto número de minerais que contém magnésio e muitos deles são

altamente solúveis, como é o caso da dolomita $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$. Este mineral em questão não foi encontrado nas análises de rocha por difração de raios-X porém, muitos outros minerais magnesianos foram detectados nas amostras coletadas, em sua maioria filossilicatos resultantes da alteração de minerais máficos (olivinas, piroxênios, anfibólios), tais como o talco, a biotita, a illita, a lizardita, a sepiolita e a palygorskita. As reações de intemperismo que levaram à formação destes minerais acabam sendo responsáveis por um aporte considerável de íons Mg^{2+} em solução, conferindo a estas águas o caráter calco-magnesiano, visto anteriormente nos diagramas hidroquímicos, independente dos valores de pH.

Os gráficos de K vs. Condutividade elétrica e K vs. pH mostram que este íon não obteve resultados estatisticamente significativas ao ser correlacionado com estes parâmetros físico-químicos (Correlação de Pearson = 0,04; P-value = 0,8407 e Correlação de Pearson = -0,16; P-value = 0,4357 respectivamente). A concentração de K praticamente se manteve constante diante do aumento da condutividade, e teve uma discreta queda face ao aumento do pH. Dentre os cátions maiores, é comum que o potássio apresente a contribuição menos expressiva de todas pois seus minerais levam muito mais tempo para sofrer intemperismo e liberar K^+ nas águas. Segundo a série de Goldich (Figura 83), muscovitas e feldspatos alcalinos são altamente estáveis, só sendo menos resistentes ao intemperismo do que o quartzo. Por terem se formado em temperaturas mais baixas, já nos estágios finais de cristalização do magma, as condições de temperatura e pressão na superfície não são estressantes para estes minerais, conferindo a eles alta resistência. O principal motivo pelo qual os minerais potássicos são cristalizados por último está diretamente relacionado ao seu grande raio iônico, que dificulta a entrada no retículo cristalino e faz com que este elemento sobre no magma residual. O contrário acontece com elementos formadores de minerais máficos ferromagnesianos como olivinas e piroxênios que são os primeiros a se cristalizarem no magma e os primeiros a se intemperizarem sob condições atmosféricas.

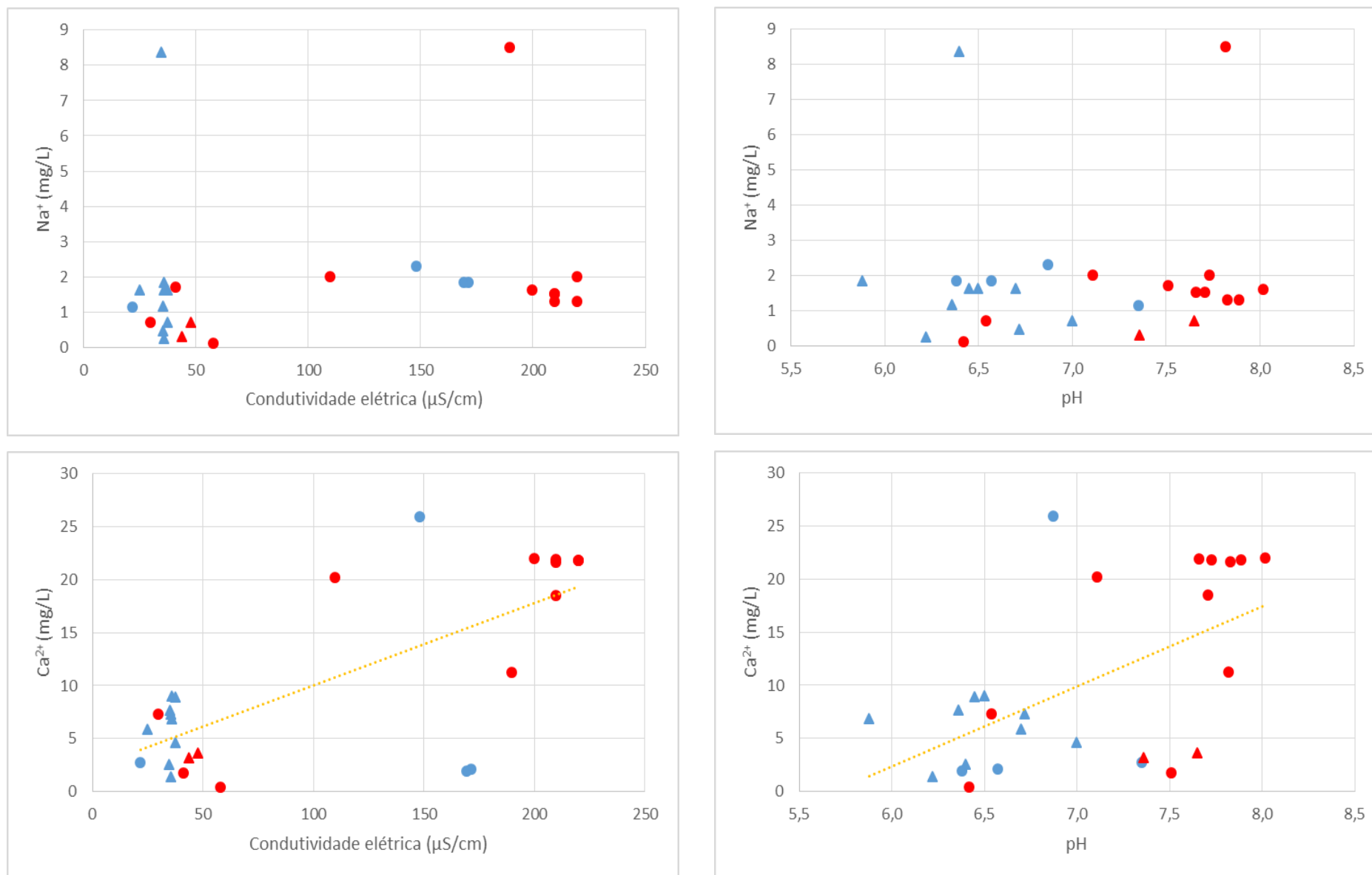


Figura 81 - Relação entre cátions maiores Na^+ e Ca^{2+} com condutividade elétrica e pH.

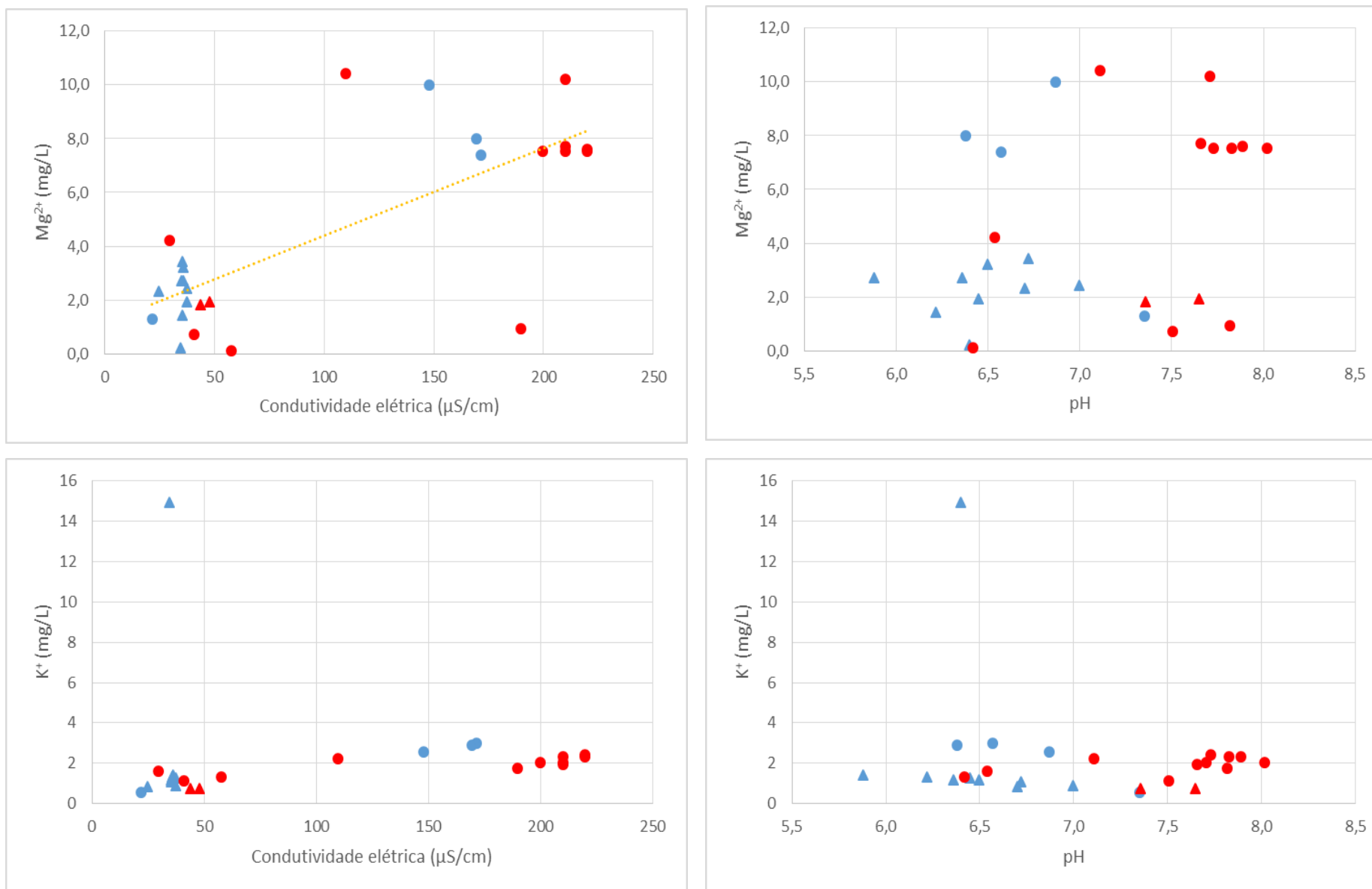


Figura 82 - Relação entre cátions maiores Mg^{2+} e K^+ com condutividade elétrica e pH.

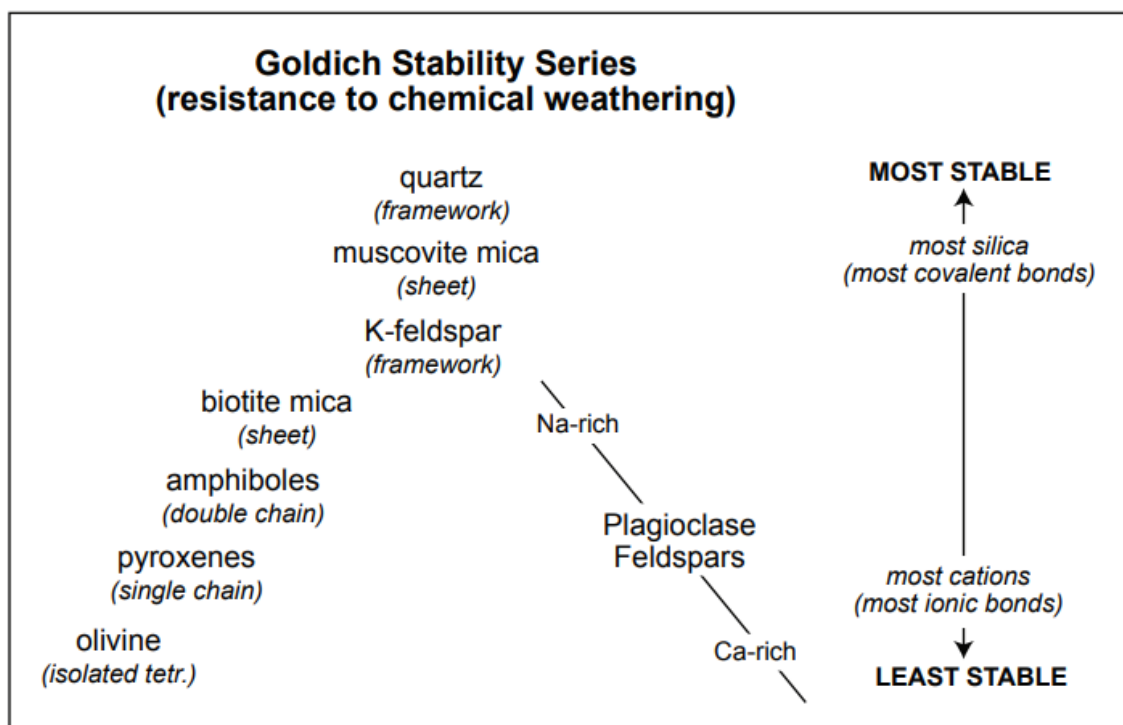


Figura 83 - Série de Goldich para a resistência de minerais ao intemperismo químico.

Na Figura 84 podemos observar a relação entre a razão Na/Ca nas águas e a condutividade elétrica (Correlação de Pearson = -0,15; P-value = 0,4779). Podemos interpretar este gráfico da seguinte maneira, valores de Na/Ca iguais a 1 revelam concentrações iguais de Na e Ca, valores maiores que 1 indicam que a concentração de Na é superior à de Ca, e valores menores que 1 indicam que a concentração de Ca é maior que a de Na. Com exceção de uma amostra, todas as águas coletadas apresentam concentrações do cátion Ca^{2+} superiores ao Na^+ , independente do grau de mineralização e, consequentemente, condutividade destas.

Na Figura 85 vemos que a razão Na/Ca não apresentou uma correlação significativa estatisticamente com o pH (Correlação de Pearson = -0,23; P-value = 0,2551). O aumento de pH reflete um aumento progressivo de Ca sobre o Na, ou seja, quanto mais alcalinas as águas se tornam, mais cátions de cálcio se fazem presentes. Sabe-se que em pH alcalino a tendência, segundo os princípios de evolução geoquímica, seria de encontrarmos valores maiores de Na em relação a Ca, especialmente porque este último se precipitaria sob a forma de carbonato de cálcio. Entretanto, devemos levar em consideração que as águas analisadas fazem parte de um complexo termal, ou seja, em temperaturas maiores as condições de saturação para a calcita se alteram. Freeze & Cherry (1979), ao construir os gráficos da Figura 86, pontuaram que se a temperatura for maior, as linhas de saturação serão mais baixas (menor saturação); por sua

vez, o decréscimo da temperatura implica em linhas mais altas (maior saturação) devido ao aumento da solubilidade.

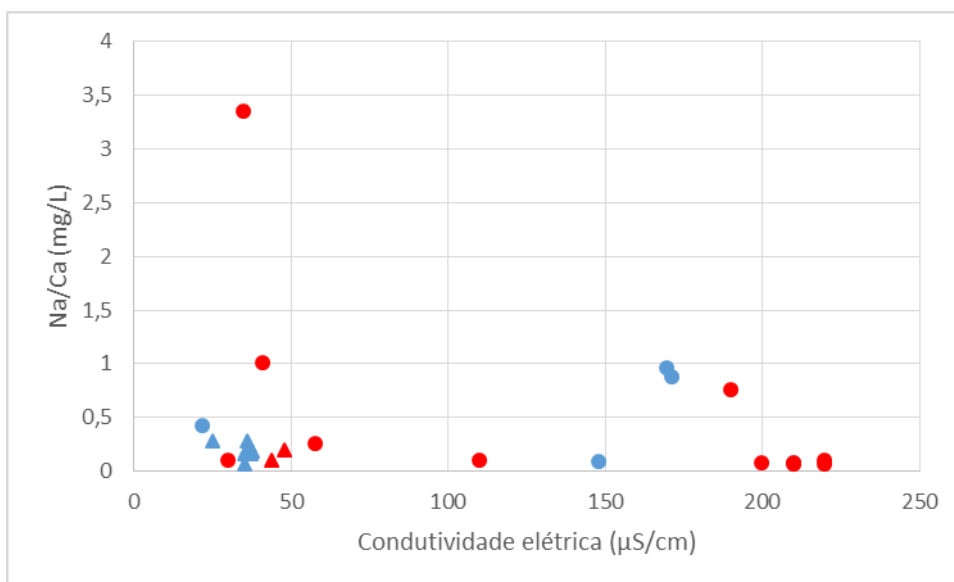


Figura 84 - Relação entre a razão Na/Ca e a condutividade elétrica. (Correlação de Pearson = -0,15; P-value = 0,4779).

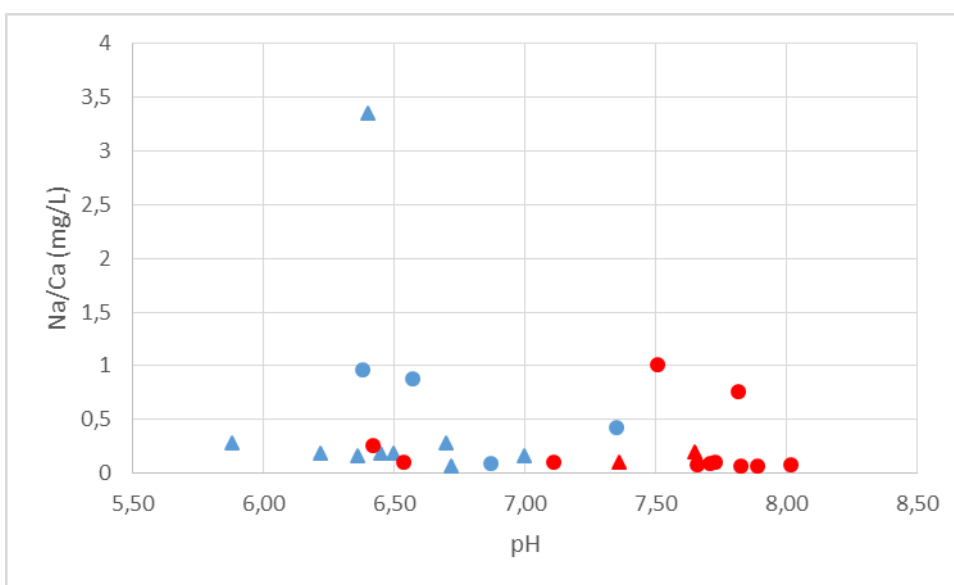


Figura 85 - Relação entre a razão Na/Ca e o pH. (Correlação de Pearson = -0,23; P-value = 0,2551).

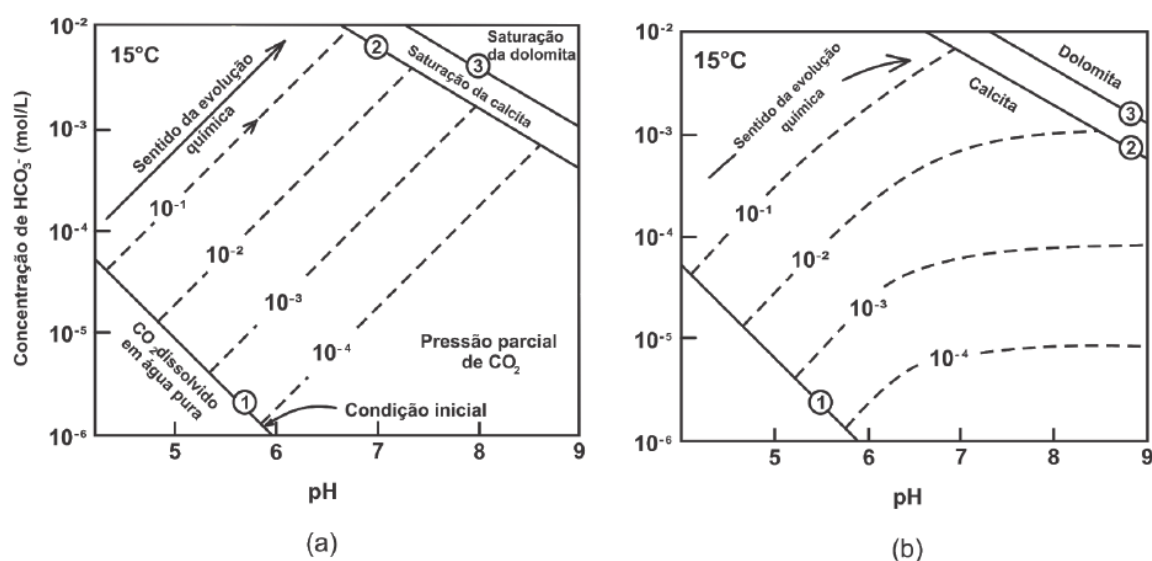


Figura 86 - Caminhos da evolução geoquímica para a dissolução da calcita em água a 15°C. (a) Dissolução em sistema aberto; (b) dissolução em sistema fechado. A linha (1) representa a condição inicial para água rica em CO₂; a linha (2) indica a saturação da calcita; a linha (3) representa a saturação da dolomita em condições semelhantes à saturação da calcita.

Esta solubilidade retrógrada da calcita em função da temperatura (Figura 87) é uma consequência direta da entalpia negativa (ΔH°_r) apresentada pela reação global de dissolução do mineral (RENARD et al., 2005), que resulta em $\Delta H^\circ_r = -2.299,6$ cal/mol, a 25°C e 1 atm.

Solubilidade da calcita	1 bar	10 bar	20 bar	40 bar	50 bar	100 bar
0 °C	1,34	2,46	—	—	—	—
10 °C	1,11	2,15	—	—	—	—
20 °C	,91	1,88	2,33	2,81	—	—
25 °C	,82	1,75	2,16	2,62	2,85	—
30 °C	,72	1,63	2,01	2,44	2,62	—
40 °C	,55	1,39	1,73	2,08	2,22	2,51
50 °C	,43	1,17	1,46	1,74	1,86	2,15
60 °C	,36	,97	1,22	1,44	1,56	1,80
70 °C	,30	,79	,99	1,20	1,30	1,49
80 °C	,26	,66	,83	1,01	1,08	1,24
90 °C	,23	,58	,70	,85	,90	1,04
100 °C	,20	,52	,61	,71	,77	,88
105 °C	,19	,49	,53	,66	,71	,81

Figura 87 - Solubilidade da calcita (g/L) em várias temperaturas (°C) e pressões parciais de CO₂(bar). Adaptado de Cosmo (2013).

O gráfico da Figura 88, que correlaciona a concentração de Si e a Condutividade elétrica (Correlação de Pearson = 0,16; P-value = 0,4481), não se apresentou significativo

estatisticamente. Apesar de alguns silicatos estarem entre os minerais mais resistentes à dissolução, o silício ainda assim faz parte dos principais constituintes inorgânicos dissolvidos em águas. No gráfico é possível notar que as águas mais condutivas, e portanto mais mineralizadas, contém pouco a mais de Si dissolvido. Porém, para um aumento da ordem de 4 vezes na condutividade este acréscimo de Si acaba sendo inexpressivo.

Um aspecto que se destacou visualmente no gráfico da Figura 88 foi a distinção entre dois grupos de amostras, um grupo menos mineralizado (Condutividade < 50 μ S) composto pelas águas de Rio Quente, e outro grupo mais mineralizado (Condutividade até 220 μ S) composto pelas águas coletadas em Caldas Novas. Essa diferenciação mostra claramente como as águas de um mesmo complexo hidrotermal podem ter origens em fluxos subterrâneos diferentes, serem controladas por regimes de temperatura diferentes, os quais irão lhes conferir características físicas e químicas diferentes.

Na Figura 89 podemos observar correlação entre a concentração de Si e o pH (Correlação de Pearson = -0,36; O-value = 0,0731) que não foi muito significativa estatisticamente. Poderíamos esperar que a solubilidade da sílica se mantivesse constante no intervalo de pH de 6 a 8, ou ainda que houvesse um leve aumento em sua concentração, porém, vemos que a tendência geral foi de uma diminuição da concentração de sílica dissolvida conforme o pH se torna mais alcalino. A Figura 90 a seguir, elaborada por Krauskopf em 1956, nos mostra a curva de solubilidade da sílica amorfa em função do pH a 25°C. Em valores de pH acima de 6 a solubilidade começa a aumentar ligeiramente, para depois crescer dramaticamente em pH acima de 8.

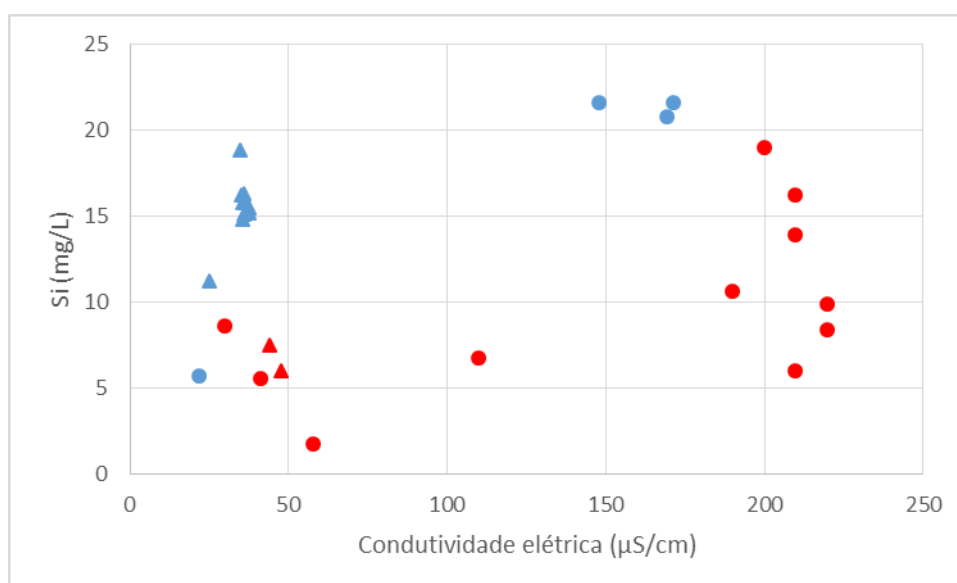


Figura 88 - Relação entre a concentração de Si dissolvido e a condutividade elétrica. (Correlação de Pearson = 0,16; P-value = 0,4481).

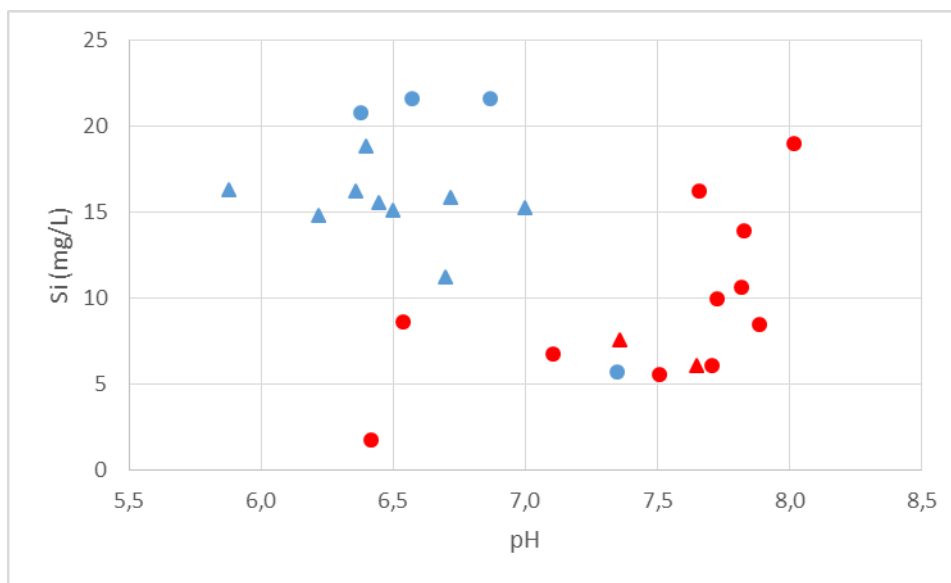


Figura 89 - Relação entre Si dissolvido e o pH. (Correlação de Pearson = -0,36; P-value = 0,0731).

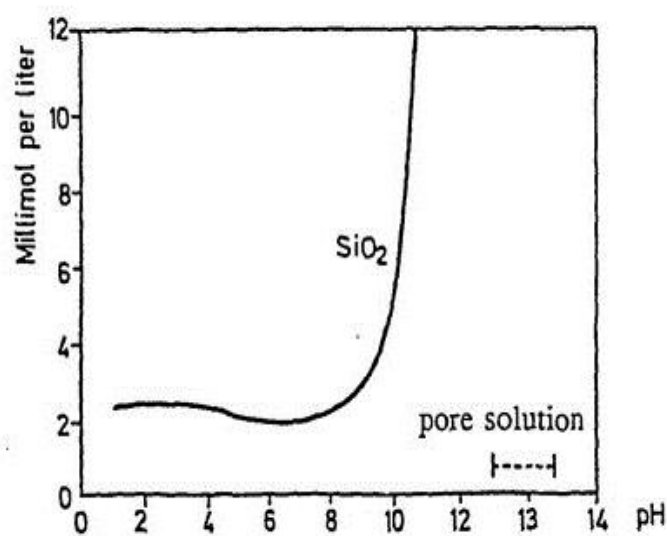


Figura 90 - Curva de solubilidade da sílica a 25°C e 1 atm elaborada por Krauskopf (1956).

Na Figura 91 está ilustrado um Diagrama de Gibbs, uma representação gráfica que sintetiza a evolução química de águas superficiais. J.R. Gibbs (1970) estudou como três processos principais alteram a química de águas superficiais, sendo eles: a evaporação, a precipitação e a interação água-rocha.

A estrutura deste diagrama é formada pelas razão Na/Ca no eixo X e pelo total de sólidos dissolvidos (salinidade) no eixo Y. Um padrão analisado dos corpos d'água ao redor

do mundo moldou um contorno de bumerangue neste diagrama. Rios e lagos tem maiores concentrações de Ca e HCO_3 em comparação com Na e Cl, a maior parte deles também tem salinidade baixa a moderada, o que faz com que sejam plotados no centro do bumerangue. Rios e lagos cujas composições químicas plotam perto das pontas do bumerangue são regidos ou pela evaporação (canto direito superior) ou porque a água é passa por uma diluição devido à alta proporção de chuvas recentes que ainda não tiveram tempo de contato suficiente com os minerais para promover mudanças geoquímicas (canto inferior direito) (MARANDI & SHAND, 2018). Ambas as explicações podem levar a altas concentrações de Na e Cl, seja pela evaporação que saliniza (“evapo-concentra” e desloca a química da água para cima e para a direita do gráfico), seja pela presença de chuva recente abundante (ou neve derretida, a depender da localidade), que tende a diminuir a salinidade, deslocando a química da água para baixo e para a direita. Os autores reiteram que a utilização do diagrama de Gibbs para águas subterrâneas pode ser feita, porém, deve-se considerar que estas águas fazem parte de um contexto muito mais amplo, já que seus processos hidrogeoquímicos diferem significativamente dos processos que atuam em águas superficiais, não levando em conta parâmetros como tempo de residência mais longos, ambientes geoquímicos mais variados, condições redox, etc. Usar apenas interpretações ligadas aos diagrama de Gibbs para definir processos geoquímicos de águas subterrâneas podem simplificar demais a complexidade de sistemas aquíferos e ignorar processos importantes. Assim, ao falar do diagrama elaborado neste trabalho será dada uma ênfase maior às amostras de água superficial e de chuva.

Como pode ser observado no diagrama (a) da Figura 91, no centro do bumerangue, próximas ao limite do domínio de precipitação, estão plotadas as amostras 1 e 23. A amostra 1, coletada de uma das nascentes do Parque das Fontes na Pousada do Rio Quente, apresentou teores maiores de sódio dentre as amostras coletadas, o que justifica sua posição mais à direita do eixo X. A amostra 23, coletada do Rio Pirapitinga durante o período de cheias, tem sua química sustentada pela interação água-rocha porém, quase passando para o campo de domínio da precipitação em razão das chuvas recentes que diluíram sua composição. A amostra 12 também foi coletada no Rio Pirapitinga, porém durante o período de estiagem, e acabou plotando fora do bumerangue. A amostra 7, coletada de uma nascente de água superficial dentro das dependências da Pousada do Rio Quente, também plotou fora do contorno de bumerangue. A amostra 15, com o menor teor de sólidos totais dissolvidos, corresponde à água de chuva, o que justifica sua baixa salinidade.

As amostras 10, 11 e 24 são as únicas águas subterrâneas que plotaram dentro do domínio da interação água-rocha. Todas são termais e, coincidentemente, foram coletadas

próximas de rios. As amostras 10 e 11, localizadas dentro do Parque da Lagoa Quente, correspondem aos poços nomeados de P2D e P1E, respectivamente, que jorram a poucos metros do Rio Pirapitinga. São poços razoavelmente quentes, variando entre 43 e 70°C a depender da época do ano, sendo inclusive conhecidos localmente como “Poço Cozinha Ovos”. A amostra 24 corresponde à fonte sulfurosa, uma nascente de água termal com odor de enxofre que surge também próxima ao Rio Pirapitinga, mas em uma localidade mais próxima ao centro da cidade. A proximidade dessas três amostras a um mesmo rio pode justificar sua posição no diagrama dentro do domínio da interação água-rocha. Em outras palavras, uma possível mistura entre essas águas termais, naturalmente pouco mineralizadas, com a composição química do rio pode ter contribuído com um aporte de sedimentos que elevou sua salinidade e as plotou dentro do campo da interação água-rocha.

No diagrama (b) da Figura 91 todas as amostras de água plotaram fora do bumerangue, com exceção da amostra 1, coletada dentro do Parque das Fontes na Pousada do Rio Quente. Como foi discutido anteriormente, essa amostra possui níveis de cloreto completamente fora do padrão das demais águas coletadas em todo o Complexo Termal de Caldas Novas. Este resultado é, de certa forma, intrigante visto que o grupo de amostras 1 a 6 foi coletado diretamente de poços com acesso restrito ao público, cuja coleta só foi possível mediante autorização do parque e com acompanhamento de funcionários autorizados. O zelo atribuído à conservação dessas fontes é porque se tratam de minas onde a água termal surge naturalmente do chão e abastecem todo o balneário. São fontes muito puras, que não passaram por tratamento prévio ou tiveram qualquer contato antrópico. Sem sofrer a influência externa de rios ou de outras fontes de contaminação, visto que uma situação de vulnerabilidade de aquífero teria comprometido a composição das outras minas também, é possível afirmar que esta anomalia se trate de uma ocorrência pontual de dissolução de minerais cloretados.

O relatório de sustentabilidade emitido pelo Grupo Rio Quente Resorts em 2020 explica que as águas tratadas pelo parque são submetidas a um processo denominado Geclor, um tratamento com cloro produzido no local, sem uso de aditivos químicos e geração de resíduos perigosos. Este é um processo utilizado em Rio Quente desde 2017, exceto no Parque das Fontes, de onde foram coletadas as amostras 1 a 6, onde as águas são naturais. As demais piscinas possuem sistema de recirculação e o tratamento da água de piscina envolve em sua rotina as etapas de filtração e cloração. Assim, pode-se concluir que não houveram possíveis contaminações por cloreto no caso da amostra 1.

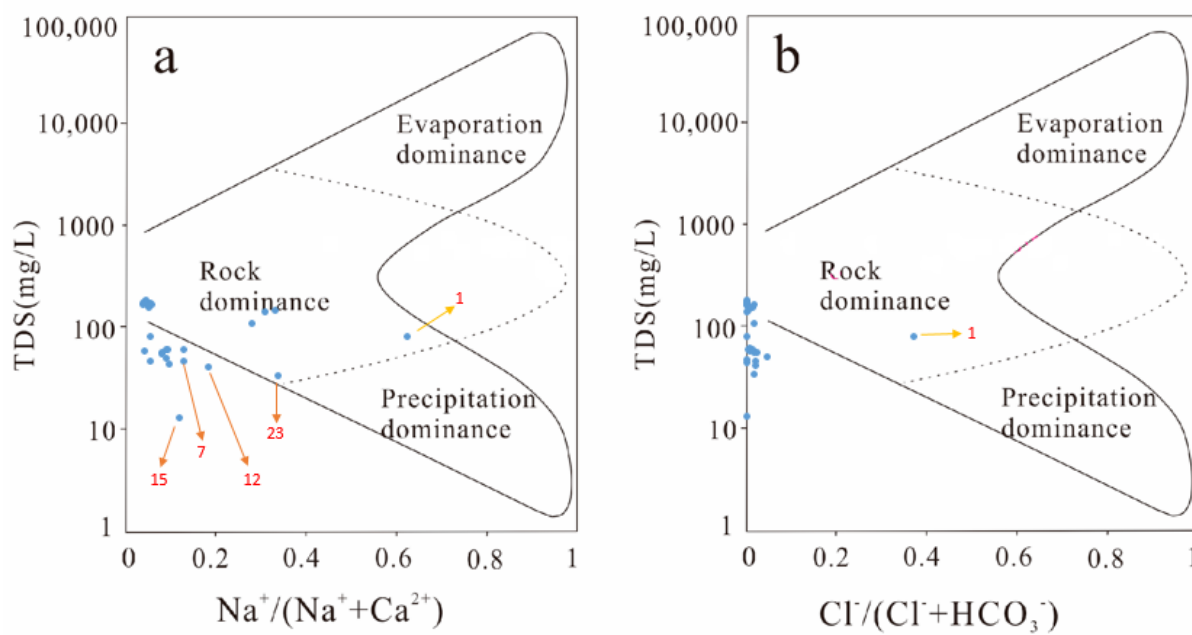


Figura 91 - Diagrama de Gibbs elaborado para as águas coletadas neste trabalho (a) correlacionando a razão $\text{Na}/(\text{Na} + \text{Ca})$ com os sólidos totais dissolvidos e (b) a razão $\text{Cl}/(\text{Cl} + \text{HCO}_3^-)$ com os sólidos totais dissolvidos.

7.5. Análise Química dos Elementos Menores nas Águas

Nos últimos anos, avanços importantes foram feitos nos estudos de elementos menores em água. Anteriormente considerada como uma área de curiosidade química e de pouca aplicação prática, hoje em dia a análise de elementos menores é parte integral na investigação de águas. Por convenção, chamamos de elementos menores ou traços aqueles dissolvidos em quantidades que não excedam 1 miligrama por litro em águas naturais (DURUM & HAFFTY, 1961).

A maior parcela dos constituintes dissolvidos em águas consiste de produtos solúveis oriundos do intemperismo químico e da formação de solos. Assim, os fatores que controlam o intemperismo químico controlam igualmente a quantidade de elementos traços em solução. Dentre os fatores que afetam a liberação destes elementos e sua estabilidade em solução estão: solubilidade do elemento químico, pH do ambiente, características de adsorção do material sólido, hidratação, coprecipitação, dispersão coloidal e complexos.

Uma fonte importante, porém pouco citada, de elementos menores em águas é a vegetação. Muitas plantas concentram seletivamente elementos menores e maiores que passam a ficar disponíveis no momento em que o vegetal é decomposto e seus restos passam a se movimentar pelo ciclo hidrológico. A decomposição e solubilização da matéria orgânica forma complexos com metais, como podemos citar no caso da estabilidade do íon férrico em ambientes pantanosos por exemplo.

Na tabela 6 consta a relação dos elementos menores dissolvidos nas águas medidos pelo equipamento Picofox. Os traços referem-se a valores abaixo do limite de detecção do aparelho. Constituídos em sua maioria por metais, esses elementos podem estar associados a uma série de corpos alóctones de rochas metaultramáficas que ocorrem na região, como serpentinitos, clorita xistos e talco xistos com lentes de cromita podiforme (Série de metaultramafitos tipo Morro Feio) (LACERDA FILHO *et al.* 1999).

Embora pouco notáveis, a CPRM tem jazimentos de titânio (rutilo), ouro, cromo e manganês cadastrados no município de Caldas Novas. Mesmo jazidas de diamante estão registradas ao longo do Rio Corumbá e seus afluentes (GONZAGA & TOMPKINS, 1991), mostrando que rochas ultrabásicas como os kimberlitos estão presentes na região.

Tabela 6 - Relação dos elementos menores (em mg/L) encontrados nas águas pelo equipamento Picofox, com destaque em vermelho para os elementos acima do VMP.

Amostras	P	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Pb	Bi	Th	U	Ti	Br	Ba
1	2,576	0,005	0,040	0,002	0,005	0,018	—	0,001	—	0,003	0,004	—	—	0,142	—	—	—
2	2,488	0,003	0,037	0,002	0,003	0,012	—	—	—	0,012	0,007	—	—	0,004	0,024	0,004	—
3	2,079	—	0,050	—	0,004	0,023	—	—	—	0,007	0,012	—	—	—	0,017	0,004	—
4	2,576	0,007	0,190	0,012	0,039	0,059	0,004	—	—	0,015	0,001	0,001	0,001	0,003	0,066	—	—
5	2,114	0,007	0,221	0,003	0,007	0,020	—	—	—	0,012	0,006	—	—	—	0,040	0,004	—
6	2,885	0,006	0,174	0,001	0,005	0,023	0,001	0,001	0,002	0,012	0,007	0,002	—	0,004	—	—	—
7	3,452	0,008	0,940	0,001	0,007	0,015	—	—	0,001	0,009	0,012	—	—	0,002	0,013	0,006	—
8	2,924	0,003	0,038	0,002	0,041	0,034	—	—	0,001	0,016	0,011	0,001	—	0,001	—	0,001	—
9	—	0,004	0,049	0,005	0,008	0,026	—	0,001	0,003	0,013	0,007	—	—	0,006	—	0,001	0,058
10	2,789	—	0,187	0,001	0,003	0,012	0,004	—	0,008	0,048	0,009	0,002	—	—	—	—	0,182
11	3,020	0,004	0,209	—	0,007	0,016	—	—	0,006	0,050	0,011	—	—	—	0,065	0,006	—
12	1,661	0,011	0,976	—	0,013	0,022	0,002	0,001	—	0,007	0,001	0,001	—	—	0,028	0,001	—
13	1,390	—	0,077	0,001	0,002	0,006	—	—	—	0,020	0,003	—	—	—	—	0,001	0,120
14	4,210	0,050	0,999	0,002	0,053	0,053	0,004	0,002	0,009	0,070	0,001	—	—	—	0,051	0,009	—
15	1,969	0,014	0,384	0,004	0,040	0,093	—	—	0,012	0,053	0,010	—	—	0,004	0,050	0,014	—
16	—	—	0,127	0,005	0,088	0,047	0,003	0,001	0,006	0,418	0,007	—	0,002	—	—	0,012	0,133
17	3,182	—	0,046	0,004	0,065	0,032	—	—	0,001	0,027	0,014	—	—	—	—	0,003	0,150
18	—	0,004	0,154	—	0,025	0,042	0,001	—	0,005	0,062	0,006	—	—	0,003	—	0,014	0,229
19	—	—	0,646	0,003	0,157	0,072	—	—	0,010	0,072	0,013	—	—	—	—	0,013	0,175
20	—	0,018	0,403	0,005	0,115	0,100	0,003	—	—	0,129	0,002	—	—	0,003	0,127	0,055	—
21	—	0,027	0,725	0,004	0,612	0,562	0,002	—	—	0,144	0,048	—	—	—	0,354	0,041	—
22	—	0,007	0,162	0,001	0,024	0,068	—	—	—	0,025	0,004	—	—	—	—	0,004	0,112
23	2,493	0,011	0,117	0,003	0,064	0,089	0,003	—	0,002	0,019	0,044	—	0,002	0,005	—	0,005	0,124
24	2,656	0,022	0,453	0,001	0,042	0,048	0,004	—	0,006	0,077	0,010	0,002	0,001	0,005	—	0,012	—
25	2,987	0,008	0,12	—	0,023	0,056	0,001	—	—	0,019	0,006	—	—	0,003	—	0,012	0,062
26	—	0,041	0,916	—	0,082	0,076	—	—	0,012	0,069	0,011	0,002	—	—	0,097	0,023	—

Tabela 7 – Relação dos elementos menores encontrados nos sólidos em suspensão, retidos em filtro “Cellulose Nitrate Filter – Sartorius Stedim Biotech” (pore size: 0,45µm).

Filtro	P	K	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb	Bi	Th	U	Br	Ba
1	8,452	17,596	-	18,586	0,074	0,293	10,493	-	-	0,130	0,336	0,002	0,005	0,031	0,110	18,006
2	8,686	11,399	-	2,730	0,045	0,166	5,598	0,012	0,046	0,138	0,083	-	-	-	0,131	10,068
3	6,494	5,255	-	2,805	0,024	0,098	4,312	-	0,023	0,054	0,059	0,001	0,002	-	0,060	8,059
4	-	8,169	-	2,039	0,070	0,141	5,036	-	0,036	0,074	0,125	-	0,012	-	0,048	8,939
5	5,837	5,971	-	1,106	0,017	0,086	4,417	-	-	0,055	0,053	-	-	-	0,044	7,917
6	6,682	6,332	-	1,259	0,018	0,083	4,115	0,003	0,033	0,058	0,073	0,002	-	-	0,070	7,320
7	6,128	30,718	-	85,857	0,070	0,290	25,756	0,022	0,234	0,271	0,302	0,003	-	0,016	0,024	44,94
8	-	4,786	0,025	1,381	0,023	0,079	1,446	0,002	0,025	0,014	0,065	0,002	0,009	-	0,031	2,480
9	11,631	10,979	-	5,208	0,025	0,095	10,655	-	0,059	0,113	0,086	-	-	-	0,045	20,044
10	8,728	-	0,051	10,816	0,033	0,127	2,055	-	0,076	0,050	0,084	-	0,008	-	0,027	5,078
11	7,930	-	-	10,667	0,021	0,125	4,218	-	0,073	0,042	0,106	0,001	0,003	0,010	0,026	8,464
12	-	13,721	0,221	69,364	0,060	0,237	10,321	0,017	0,140	0,149	0,159	-	-	0,018	0,049	16,900
13	-	9,522	0,119	12,733	0,030	0,117	5,056	0,018	-	0,098	0,123	-	0,009	-	0,028	9,748

Tabela 8 – Relação dos elementos menores encontrados nos sólidos em suspensão, retidos em pré-filtro “Microfiltro Fibra de Vidro GF-3 – Macherey-Nagel” (pore size: 0,28mm).

Pré-Filtro	K	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Pb	Bi	Th	U	Ti	Br	Ba	Cr	Zr
1	-	-	41,57	0,26	0,26	579,70	0,25	-	0,47	3,53	1,12	0,21	-	-	-	0,14	76,22	-	-
2	-	-	9,30	0,04	0,10	111,91	0,00	0,01	0,03	0,68	0,40	0,04	-	1,48	-	0,02	40,66	-	-
3	-	-	28,95	0,25	0,27	897,96	0,40	-	0,53	5,17	1,46	0,36	-	-	-	0,26	348,38	-	-
4	-	-	4,44	0,04	0,04	139,49	0,00	0,01	0,02	0,91	0,38	0,03	-	1,57	-	0,02	50,50	-	-
5	-	-	18,45	0,14	0,20	485,74	0,13	-	0,92	2,82	0,99	0,18	-	0,10	-	0,12	74,16	-	-
6	-	-	46,99	0,29	0,26	928,13	0,42	-	1,52	5,55	1,81	0,40	-	-	-	0,21	360,92	-	-
7	-	0,72	52,62	0,18	0,32	640,95	-	-	-	1,23	1,61	0,18	-	0,45	-	0,25	92,13	-	186,92
8	-	0,56	37,11	0,23	0,31	689,47	0,31	-	0,59	3,24	1,24	0,28	-	0,05	-	0,16	62,70	-	-
9	-	-	58,62	0,44	0,41	759,33	0,35	-	0,79	5,14	1,22	0,28	-	-	-	0,13	234,61	-	-
10	-	-	41,65	0,06	0,13	131,33	-	0,01	0,04	0,75	0,40	0,03	-	1,26	-	0,02	66,91	-	-
11	80,71	-	193,94	0,30	0,54	442,61	0,29	-	0,68	2,73	0,74	0,12	0,02	-	-	0,09	157,19	-	-
12	-	5,36	617,47	0,61	1,64	952,26	0,39	-	0,64	0,22	1,26	0,28	-	0,12	42,49	0,07	-	1,77	318,44
13	-	4,55	220,14	1,73	1,02	1305,09	0,78	-	1,08	7,53	1,90	0,38	-	0,02	-	0,29	339,62	-	-

Continuação					
Elemento (mg/kg)	Bismuto	Tório	Urânio	Titânio	Bromo
Crosta Continental	0,085	8,5	1,7	4.010	1
Crosta C. Superior	0,123	10,3	2,5	3.117	1,6
Rochas ultramáficas	0,01	0,05	0,02	3.000	1
Basalto - Dorsal Oceânica	0,01	0,3	0,1	9.000	-
Gabro, Basalto	0,05	2,2	0,5	10.000	1
Granito, Granodiorito	0,2	15	4	3.000	2
Arenito, Quartzito	0,05	5	1,3	1.500	0,3
Grauvaca	-	9	2	4.316	-
Folhelho, Xisto	0,25	12	3,2	6.000	6
Calcário	0,1	2	1	400	6
Carvão	-	2	2	1000	20
Solos	0,3	9,4	2,7	4.000	10
Oceanos (mg/L)	0,00002	0,000001	0,0032	0,001	67,3
Rios (mg/L)	0,000005	<0,0001	0,00004	0,003	0,03
Minerais Típicos	Bismutinita (Bi ₂ S ₃), Bismita (Bi ₂ O ₃)	Torita (ThSiO ₄), Monazita [(Ce,La,Nd,Th)(PO ₄ ,SiO ₄)], Torianita (ThO ₂)	Uraninita/Pechblenda (UO ₂), Brannerita [(U,Ca,Ce)(Ti,Fe) ₂ O ₆], Carnotita [K ₂ (UO ₂) ₂ (VO ₄) ₂ .3H ₂ O]	Ilmenita (FeTiO ₃), Rutilo (TiO ₂), Esfeno (CaTiSiO ₅)	Bromargirita (AgBr), Carnalita [KMg(Cl,Br) ₃ .6H ₂ O]
Possíveis Minerais Hospedeiros	Apatita, galena, esfalerita, calcopirita	Zircão, esfeno, epidoto, allanita, xenótimo, uraninita	Zircão, apatita, allanita, monazita, minerais da série Nb-Ta	Piroxênios, anfibólios, micas, granadas	Anfibólios, biotita, apatita, eudialita, sodalita

A Tabela 6 mostra os elementos menores dissolvidos que foram encontrados com maior frequência nas águas analisadas. Outros elementos menores encontrados, mas em menor quantidade, estão apresentados no Apêndice A, onde constam os resultados completos das análises do Picofox. As tabelas 7 e 8 mostram resultados da análise das amostras 1 a 13 para elementos menores presentes nos sólidos em suspensão, retidos em dois tamanhos diferentes de filtro. A tabela 9 exhibe os teores médios de diversos elementos menores encontrados em diversos tipos de rocha, em solos e nas águas.

Alguns dos elementos encontrados, tais como As, Ba, Pb, Cu e Se são classificados como elementos inorgânicos nocivos à saúde. Já os elementos Fe, Mn, Ni, e Zn (somados a parâmetros discutidos anteriormente como Na, Cloreto, Sulfato, Fluoreto, STD, Condutividade, pH, Dureza) são elementos que comprometem as propriedades organolépticas das águas e, portanto, devem estar presentes até determinados limites. Já os elementos P, Rb, Sr, Bi, Th, Ti, e Br não apresentam limites de consumo pela legislação vigente. No Apêndice B foi elaborada uma tabela com os valores máximos permitidos estipulados pelo Ministério da Saúde, pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e pela Comissão Européia.

7.5.1. Arsênio

É um elemento que está presente em mais de 200 minerais, sendo encontrado principalmente sob a forma de sulfetos. Seus minerais típicos são a arsenopirita (FeSAs) e o realgar (AsS). Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: os feldspatos, a magnetita, a ilmenita, a pirita, a galena, a blenda e a apatita (Reimann & Caritat, 1998). As associações naturais do arsênio são com: o ouro (Au-As) e a prata (Ag-As) nos filões hidrotermais; o cobre, o níquel, o cobalto, o ferro e a prata em jazigos de sulfuretos maciços de cobre e níquel; o urânio em alguns depósitos de urânio (U-As); o cobre, o vanádio, o urânio e a prata em depósitos sedimentares de cobre e ocorre ainda em rochas ricas em fosfatos. Por ocorrer associado a vários tipos de mineralizações, o arsênio é um importante indicador em trabalhos de prospecção mineral de ouro, de prata, de chumbo e de zinco (Reimann & Caritat, 1998).

O arsênio presente no solo forma complexos insolúveis com óxidos de ferro, alumínio e magnésio e, nessa forma, apresenta pouca mobilidade. No entanto, o arsênio pode ser liberado da fase sólida sob condições redutoras, resultando em formas de arsênio com mobilidade, as quais podem lixiviar para a água subterrânea ou escoar para águas superficiais. O arsênio (V)

geralmente é a espécie mais comum em águas superficiais bem oxigenadas; já sob condições de redução, como aquelas encontradas em sedimentos de lagos profundos ou água subterrânea, a forma predominante é arsênio (III). Um aumento do pH pode elevar a concentração do arsênio dissolvido na água (CETESB, 2021).

Os compostos de As orgânico são mais comuns em lagos e em locais poluídos por herbicidas arseníferos ou com elevada atividade biológica (IRGOLIC, 1994). Em rios e nas águas subterrâneas predominam as formas inorgânicas de arsênio, sendo que as espécies presentes na água são determinadas pelas condições de pH e Eh. Em condições semelhantes às das águas subterrâneas e superficiais, nas quais encontra-se $Eh > 100$ mV e pH entre 5-8, ocorre o predomínio de As(III) que passa a As(V) à medida que o meio se torna mais oxidante (VINK, 1996), enquanto em águas superficiais é mais comum o As(V) (IRGOLIC, 1994). Em águas subterrâneas, o As(III) pode atingir concentrações superiores às concentrações de As(V), como ocorre nas águas subterrâneas de Bengala Ocidental, na Índia, que são consumidas por cerca de 30 milhões de pessoas, e em Taiwan, onde águas contaminadas também são utilizadas para consumo humano (BORBA et al., 2009).

O arsênio foi encontrado em 12 de 26 amostras de água, em todas elas abaixo do Valor Máximo Permitido (0,010 mg/L). Três dessas amostras foram coletadas em Rio Quente, duas delas sob influência de pH ácido e uma de pH neutro, enquanto as outras nove amostras foram coletadas em Caldas Novas, onde o pH das águas, de uma forma geral, transiciona de neutro para alcalino (entre 7 e 8), o que pode ter favorecido a dissolução e concentração do arsênio a um limite detectável. Dentre as amostras coletadas em Caldas Novas duas são de água superficial, ambas provenientes do Rio Pirapitinga. Nas análises de sólidos em suspensão, o arsênio foi encontrado em 6 de 13 filtros mais finos, e em 11 de 13 filtros mais grossos, em teores que não ultrapassaram 0,78 mg/L. De acordo com o Mapa da Geodiversidade do Estado de Goiás e do Distrito Federal (Figura 92) a presença de arsênio em águas nessa região pode ter se originado de depósitos de Metais Ferrosos e Metais Nobres (Ouro, Prata, Grupo da Platina) aos quais o elemento comumente ocorre associado. Esses depósitos de interesse econômico ocorrem muito próximos à Serra de Caldas, o que pode ter contribuído para a aparição do arsênio em águas subterrâneas da região. A tabela 9 mostra os teores médios de arsênio encontrado em diferentes rochas e no solo, dos quais xistos e argilitos apresentam as maiores concentrações do elemento.

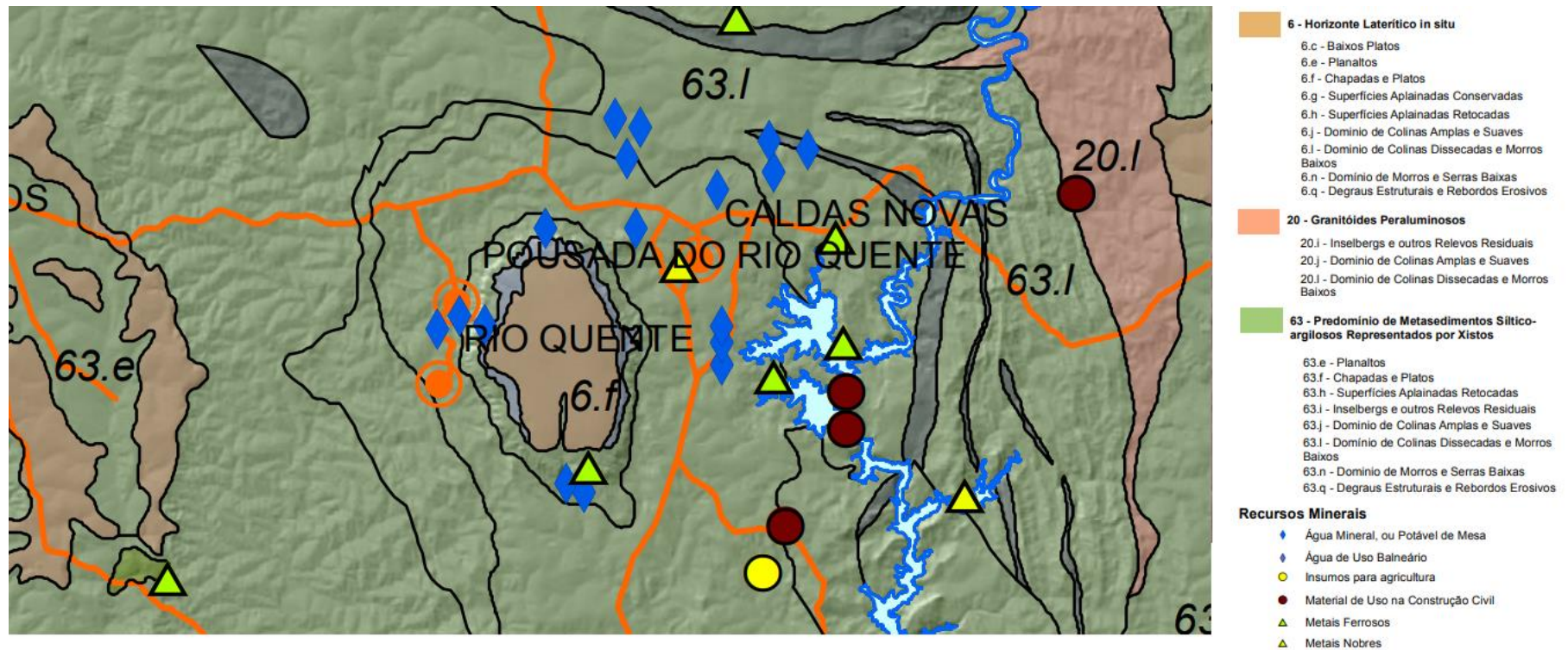


Figura 92 - Recorte do “Mapa da Geodiversidade do Estado de Goiás e do Distrito Federal” com destaque para a região de Caldas Novas (GO). (CPRM, 2013)

7.5.2. Bário

O bário ocorre na natureza somente na forma combinada e as principais são a barita (BaSO_4), que pode ser encontrada em rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares, e a witherita (Ba_2CO_3) que é um mineral raro com pouca importância econômica (LUZ & BALTAR, 2008). No Brasil, as principais ocorrências estão localizadas nos Estados da Bahia, Minas Gerais, Goiás, Paraná e São Paulo. Apenas as ocorrências da Bahia têm importância econômica, as reservas de Goiás são pequenas e apresentam dificuldades de beneficiamento (BRAZ, 2002). Nos depósitos do tipo veio, geralmente, a barita ocorre em rochas calcárias, associada a sulfetos de chumbo e zinco. Em algumas ocorrências, o estrôncio pode substituir o bário na estrutura cristalina da barita, devido à similaridade dos raios iônicos existente entre os dois metais no estado bivalente (LUZ & BALTAR, 2008).

O bário ocorre naturalmente na maioria das águas superficiais e sua concentração depende do teor de bário lixiviado das rochas. A água potável contém concentrações $< 100 \mu\text{g/L}$ de bário e o metal pode estar presente na água subterrânea (CETESB, 2013).

Traços de bário foram encontrado em 10 amostras de água, todas com concentração abaixo do Valor Máximo Permitido ($0,7 \text{ mg/L}$). Duas dessas amostras foram coletadas em Rio Quente e oito em Caldas Novas, sendo uma dessas de água superficial. Uma das possibilidades é que sua presença nas águas esteja associada aos calcários da região que, ao serem lixiviados, contribuíram com o aporte de bário para as águas.

Nos sólidos em suspensão ele estava presente em quase todas as amostras, porém os teores foram dezenas a centenas de vezes maior que o encontrado nas águas. Nos filtros com poros menores os teores variaram entre $2,48$ a $44,94 \text{ mg/L}$, já nos filtros com poros maiores os teores aumentaram para valores até $360,92 \text{ mg/L}$, o que não é condizente com a geologia local. Antes de tirar conclusões sobre estes valores seria aconselhável fazer novos testes para identificar eventuais fatores analíticos na aquisição de dados.

7.5.3. Chumbo

O chumbo é um metal encontrado em pequenas quantidades na crosta terrestre, geralmente associado a minérios, principalmente aos que contêm zinco. Os minerais típicos do chumbo são a galena (PbS), a anglesita (PbSO_4) e a cerussita (PbCO_3). Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: os feldspatos-K, os plagioclásios, as micas, o zircão e a magnetita (Reimann & Caritat, 1998). Suas associações naturais são os depósitos de

chumbo (Ag-Zn-Cd-Cu-Pb), os depósitos de sulfuretos (Ag-Zn-Cd-Cu-Ba-Sr-V-Cr-Mn-Fe-Ga-In-Ta-Ge-Sn-As-Sb-Bi-SeHg-Te-Pb), os depósitos do tipo *Mississippi Valley* (Zn-Pb-Cd); com o flúor nos minerais primários de silicatos e com a prata em ocorrências de metais preciosos. O teor de chumbo nos solos residuais e nos sedimentos de corrente é um bom guia de ocorrências ricas em chumbo, sendo particularmente útil na prospecção de ocorrências com galena argentífera (Reimann & Caritat, 1998).

O chumbo pode estar presente na água de torneira pela dissolução a partir de fontes naturais, por dissolução em tubulações, soldas, acessórios e conexões contendo chumbo. A quantidade de Pb dissolvido a partir de encanamentos depende de vários fatores, como presença de cloro e oxigênio dissolvido, pH, temperatura, dureza da água, tempo de permanência da água na tubulação (CETESB, 2013). É encontrado na atmosfera também sob a forma particulada, as quais são eliminadas com relativa rapidez por deposição seca e úmida, podendo ser transportadas a longas distâncias. No solo sua concentração geralmente é baixa, porém maior nas camadas superficiais devido a precipitação atmosférica. A mobilidade de chumbo no ambiente é bastante restrita, no entanto condições especiais como altas concentrações de ácidos húmicos em água podem ser responsáveis por elevar as concentrações em águas (LAURIA et al., 2004).

Traços de chumbo foram encontrados em todas as amostras, incluindo nas águas superficiais e de chuva. O valor máximo permitido pelo Ministério da Saúde é de 0,01 mg/L, e foi superado em até quatro vezes em amostra de água superficial coletada do Rio Pirapitinga e em uma amostra de água subterrânea coletada do Parque da Lagoa Quente, distantes poucos metros uma da outra. Há um consenso entre as agências internacionais como a OMS, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e a Agência Ambiental da Alemanha (UBA) que não há nível seguro de exposição ao chumbo, especialmente para crianças (CETESB, 2013). Nos sólidos em suspensão o chumbo esteve presente em todas as amostras numa concentração de até 1,9 mg/L.

Determinar uma possível origem para o chumbo não é uma tarefa simples. Segundo Alloway & Ayres (1997) a agricultura destaca-se como uma fonte difusa de poluição por metais, sendo de difícil controle. Metais podem ser originados de impurezas em fertilizantes (Cd, Cr, Mo, Pb, U e Zn), moléculas em formulações de agrotóxicos (Cu, As, Hg, Pb, Mn e Zn), substâncias utilizadas como preservantes de madeira (As, Cu e Cr), além de estarem presentes em despejos de dejetos animais, particularmente de suínos e aves (Cu e Zn) (PINTO, et al., 2010). Como não foram encontrados registros que comprovem a ocorrência de

mineralizações de chumbo (e dos demais metais à quem este ocorre associado), supõe-se que o chumbo presente nas águas seja proveniente de fontes de contaminação antrópica.

A tabela 9 mostra que os teores médios de chumbo encontrado em rochas como granitos, granodioritos, xistos e folhelhos são comparativamente mais altos do que os encontrados em rochas ultramáficas, gabros e basaltos, enquanto quartzitos apresentam teores medianos. Através desta constatação, os xistos e quartzitos da região de Caldas Novas podem ter influenciado parte da origem do chumbo nestas águas.

7.5.4. Cobre

O cobre é abundante na natureza na forma de sulfetos, arseniados, cloretos e carbonatos. As principais fontes antropogênicas do metal são: mineração, fundição, queima de carvão como fonte de energia e incineração de resíduos municipais. Emissões por usos como agente antiaderente em pinturas e na agricultura, excreção de animais e lançamento de esgotos são menos relevantes (CETESB, 2013). No ar, o cobre geralmente é encontrado na forma de óxidos, sulfatos e carbonatos. Suas partículas, dependendo do tamanho, sofrem deposição seca ou são arrastadas pela água da chuva. Segundo o relatório (CETESB, 2013), pequenas partículas contendo óxidos de cobre, cobre elementar e cobre adsorvido são produzidas na combustão e podem permanecer na troposfera por até 30 dias.

Os minerais típicos de cobre são a calcopirita (CuFeS_2), a malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), a tetraedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), entre outros. De todas estas ocorrências, é na calcopirita que o cobre ocorre em maior quantidade. Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: as micas (biotita), os piroxênios, os anfibólios e a magnetita (REIMANN & CARITAT, 1998). As associações naturais do cobre são os depósitos ultrabásicos de platina (Ni-Cu-Pt-Cr), os depósitos de sulfuretos maciços (Cu-Pb-Zn-Cd-Ag-Fe-As-Sb), os depósitos do tipo pórfiro cupríferos (Cu-Mo-Re-Fe), os depósitos de cobre em xistos (Ag-Zn-Pb-Mo-Co). Como podemos observar na tabela 9, teores elevados de cobre são essencialmente apresentados por certos tipos de rochas, especialmente máficas/ultramáficas, porém, algumas rochas como os argilitos, folhelhos e os xistos também podem conter quantidades significativas deste elemento (REIMANN & CARITAT, 1998).

Em todas as amostras de água foram encontrados traços de cobre, todas abaixo do Valor Máximo Permitido (2 mg/L). Uma das possibilidades para o aparecimento tão recorrente deste elemento em águas é que cobre, manganês, zinco, e cobalto são comumente encontrados nos suplementos minerais para bovinos e fertilizantes químicos. De acordo com Pinto et al.

(2010), especialmente cobre e zinco estão presentes em despejos de dejetos de suínos e aves, além de integrarem formulações de agrotóxicos. Nos sólidos em suspensão o cobre esteve presente em todas as amostras em teores de até 1,64 mg/L.

Biella (2009) elaborou um estudo pertinente sobre a degradação ambiental no município de Caldas Novas. Dentre várias irregularidades, o autor cita as condições precárias da criação de suínos às margens do Córrego do Capão (Figura 93), no perímetro urbano de Caldas Novas. Sem qualquer planejamento e fiscalização por parte dos órgãos competentes, essas atividades vem acontecendo com mais frequência especialmente nas periferias da cidade, onde a taxa de expansão urbana é mais acelerada.

A área urbanizada de Caldas Novas, impulsionada pelo capital turístico vinculado às águas termais, vem crescendo de jeito desordenado, e grande parte das Áreas de Preservação Permanente (APP) foram substituídas por empreendimentos hoteleiros, chácaras, clubes, empreendimentos residenciais, campings e residências, afetando diretamente as nascentes e consequentemente a qualidade, quantidade e disponibilidade de água (SANTOS JÚNIOR et al., 2009). A vegetação nativa já foi toda alterada ou substituída por pastos, residências, pequenas chácaras e até mesmo pequenas indústrias. Suas margens estão tomadas por entulhos ou desmoronamentos em barrancos e o curso d'água está totalmente poluído pelos esgotos (SCHNEIDER & BATISTA, 1995).



Figura 93 - Represamento e criação de suínos no Córrego do Capão (Biella, 2009).

Infelizmente a cidade de Caldas Novas é um exemplo de crescimento desordenado, sem critério, com total falta de planejamento. Esta situação acarretou na implantação de vários bairros residenciais sem as condições básicas de saneamento: água tratada e coleta de esgotos (Figura 94). Biella (2008) demonstrou mediante análises bacteriológicas de águas coletadas em poços rasos ou cisternas que 97,5% das amostras forneceram resultado positivo para a presença de *Escherichia coli* em estudo conduzido no Setor Mansões das Águas Quentes. Essa urbanização rápida e desordenada requer uma atenção especial, pois é fundamental que o processo de degradação ambiental seja pelo menos minimizado, a fim de se evitar problemas ambientais mais graves como o comprometimento das águas termais.



Figura 94 - Ponto de descarga de esgoto doméstico no Córrego do Açude (Biella, 2009).

7.5.5. Selênio

O selênio é um elemento amplamente distribuído na natureza e é encontrado no ambiente na forma de selenatos (Se^{6+}), selenitos (Se^{4+}) e selenetos (Se^{2+}) e raramente como elemento selênio (Se^0). Níveis elevados de selênio no ambiente podem ocorrer naturalmente pelo intemperismo de rochas e solos. Algum selênio que alcança a água, proveniente de rochas e solo, da agricultura e de resíduos industriais, dissolverá na água e outros se depositarão como partículas (CETESB, 2013). O selênio também é liberado para o meio ambiente de atividades

antropogênicas como mineração ou processos metalúrgicos, queima de carvão e de petróleo e processos de combustão em grande escala.

Das amostras de água analisadas, apenas em 6 foram encontrados traços de selênio, e em todas a concentração estava abaixo do Valor Máximo Permitido (0,04 mg/L). De acordo com o site WebMineral (2021), minerais de selênio ocorrem frequentemente associados a metais como Cu, Pb, Bi, Co e Ag. Uma provável fonte para o selênio em águas nessa região pode estar relacionada às reservas de metais nobres nos arredores de Caldas Novas, em razão da sua frequente associação a minerais de prata.

Nos sólidos em suspensão o selênio esteve presente em apenas 3 amostras, as quais foram filtradas com a membrana de fibra de vidro, cujos poros eram maiores. Seus teores não ultrapassaram 0,01 mg/L.

7.5.6. Ferro

O ferro é um dos principais componentes da crosta terrestre, sendo o segundo metal mais abundante depois do alumínio, e o quarto elemento químico em abundância na crosta terrestre (PIVELI, 2012). Seus minerais típicos são a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4), a siderita (FeCO_3), a pirita (FeS_2), entre outros. Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: as olivinas, os piroxênios, os anfibólios, as micas e as granadas (REIMANN & CARITAT, 1998). Também está presente em muitos silicatos, sulfetos (Fe-Mg-Mn-V-Ti-Sc-S) e em nódulos polimetálicos do fundo marinho (Fe-Mn).

O nível de ferro nas águas superficiais aumenta durante as estações chuvosas devido ao carreamento de solos e a processos de erosão das margens. A contribuição antropogênica de efluentes industriais também aumenta o teor de ferro nas águas, proveniente em especial de indústrias metalúrgicas que desenvolvem atividades de remoção da camada oxidada de peças antes de seu uso, processo conhecido por decapagem, que normalmente é procedida através da passagem da peça em banho ácido.

O ferro pode ser encontrado nas águas nos estados de oxidação Fe^{+2} e Fe^{+3} . O íon ferroso (Fe^{+2}) é mais solúvel do que o férrico (Fe^{+3}) e por isso os inconvenientes que o ferro traz às águas devem ser atribuídos principalmente ao ferro “ferroso”, que, por ser mais solúvel, é mais frequente (PIVELI, 2012). A solubilidade do Fe está vinculada a ambientes com pH igual ou superior a 3,0 e que se caracterizem pela baixa disponibilidade de oxigênio, características comuns à porção inferior da zona de permanência do lençol freático que viabilizam a movimentação do cátion bivalente. Na faixa de flutuação do lençol freático o

Fe^{2+} oxida e torna-se insolúvel. O cátion, agora trivalente, é então adsorvido por minerais do grupo da caulinita dando origem a novos minerais, ou por compostos férricos pré-existent, gerando os óxidos e oxi-hidróxidos de Fe (COUTO JÚNIOR, 2020). Em climas quentes e úmidos, dependendo do modelo de acumulação no local, estes compostos podem vir a gerar lateritas de ferro economicamente exploráveis.

O ferro estava presente em todas as amostras de água analisadas, das quais 9 obtiveram valores até três vezes acima do aconselhado (0,3 mg/L) para padrões de potabilidade. Apesar de não ser considerado um elemento tóxico, traz diversos problemas para o abastecimento público, conferindo cor e sabor à água, provocando manchas em roupas e utensílios sanitários. Sua presença nas águas pode ter relação com o arcabouço geológico da região que conta com rochas básicas compostas por vários minerais ferromagnesianos facilmente intemperizáveis. Além do mais, deve-se destacar a presença de reservas de metais ferrosos economicamente exploráveis ao sul da Serra de Caldas que afetam diretamente na composição dessas águas, além da existência de lateritas ferruginosas no topo da Serra de Caldas (HAESBAERT & COSTA, 2000).

Nos sólidos em suspensão o ferro esteve presente em todas as amostras. Os teores encontrados foram dezenas a centenas de vezes maiores que o ferro dissolvido em águas. Na filtração com membrana de celulose, onde os poros eram menores, os teores atingiram 69 e 85 mg/L nas amostras de águas superficiais, e de 1 a 12 mg/L nas águas subterrâneas. Já na filtração com membrana de fibra de vidro, onde os poros eram maiores, os teores atingiram valores da ordem de 617 mg/L em uma amostra de água superficial. Esses valores necessitam de uma investigação mais detalhada para confirmar sua origem.

7.5.7. Manganês

O manganês ocorre na natureza como óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos que constituem mais de uma centena de minerais conhecidos com esse elemento em sua composição (LUZ & LINS, 2008). Seu comportamento nas águas é muito semelhante ao do ferro em diversos aspectos, porém sua ocorrência é mais rara. O manganês desenvolve coloração negra na água, podendo se apresentar nos estados de oxidação Mn^{+2} (forma mais solúvel) e Mn^{+4} (forma menos solúvel). Salvo casos específicos, em virtude das características geoquímicas das bacias de drenagem, os teores de manganês e ferro solúveis em águas superficiais tendem a ser baixos. Águas subterrâneas estão mais propensas a apresentar teores

mais elevados. Na água distribuída, problemas mais frequentes estão relacionados com a corrosão e com a incrustação em tubulações (MARIANI, 2006; PIVELI, 2012).

Das amostras coletadas, 20 apresentaram o elemento manganês, mas nenhuma acima do Valor Máximo Permitido (0,1 mg/L). No ano de 1978 foi concedido à PANABRA – Mineração e Agropastoril Ltda o direito de lavrar minério de manganês nas imediações do município de Caldas Novas, na confluência do Grotão dos Bagres com o Córrego dos Bagres no extremo sul da Serra de Caldas (BRASIL, 1978). Esta pode ser uma possível fonte para o manganês encontrados nas águas, além de sua notável associação às lateritas ferruginosas existentes no topo da Serra de Caldas, descritas por Haesbaert & Costa (2000). Nos sólidos em suspensão o manganês apareceu em poucas amostras, em valores que variaram de 0,025 a 5,36 mg/L.

Mineralizações de manganês podem se originar por três processos diferentes: hidrotermal, sedimentar e supergênico (DIAS & CAXITO, 2018). Os depósitos de manganês do tipo hidrotermal possuem gênese associada à atividade de fluidos hidrotermais que ocorrem frequentemente encaixados em rochas vulcânicas de idades variadas, tais como basaltos e riolitos (ROY, 1997). Os depósitos manganésíferos do tipo sedimentar envolvem o transporte do manganês desde uma ou múltiplas áreas-fonte até a bacia de sedimentação, onde ocorre a concentração do metal. O transporte do manganês a partir da fonte ocorre em função de condições favoráveis de Eh e pH para a solubilização deste metal e deslocamento em águas subterrâneas anaeróbias ou águas superficiais levemente ácidas (ROY, 1968; DIAS & CAXITO, 2018). Já nos depósitos de manganês supergênicos a mineralização principal origina-se por alteração supergênica e consequente enriquecimento do protominério. Esses tipos de depósito desenvolvem-se em condições climáticas propícias para a atuação de águas meteóricas, que desencadeiam reações químicas e lixiviação preferencial de componentes, resultando na concentração de alguns elementos em zonas superficiais e outros em zonas mais profundas, caracterizando o perfil de intemperismo. Em muitos depósitos, por meio desse mecanismo, alumínio e ferro (laterita) são concentrados na zona superior do perfil de intemperismo e o manganês na zona inferior (ROY, 2006).

Acredita-se que os depósitos manganésíferos de Caldas Novas estejam relacionados à deposição supergênica. Couto Júnior (2020) em estudos sobre a evolução geomorfológica na região de Caldas Novas e Rio Quente confirmou a existência de lateritas enquanto Moreira et al. (2008) atestaram para a ocorrência de óxidos de manganês localmente.

7.5.8. Níquel

O níquel é um metal relativamente abundante na crosta continental. Ocorre frequentemente associado a depósitos de cobre e por isso já foi chamado de cobre branco (FONTE-BOA, 2018). Os minerais típicos do níquel são a niquelita (NiAs), a garnierita ((Ni, Mg)₃Si₂O₅(OH)₄) e a pentlandita ((Fe, Ni)₉S₈). Os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: a olivina, os piroxênios, os anfibólios, as micas, as granadas, a pirita e a calcopirita (REIMANN & CARITAT, 1998). As associações naturais do níquel são os depósitos de sulfuretos maciços (Ni-Co-Fe-Cu-Ag-PGE-Se-Te-As-S), os filões lenticulares de sulfuretos (Ni-Co-Fe-Cu-S), os depósitos de urânio (U-Cu-Ag-Co-Ni-As-V-Se-Au-Mo), os depósitos lateríticos residuais (Ni-Co-Fe-Mn-Cr) e os nódulos de manganês do fundo marinho (Mn-Ni-Cu-Co). O teor de níquel nos solos residuais é um bom guia na prospecção de sulfuretos de níquel no subsolo, o teor em sedimentos de corrente pode ser um guia útil no reconhecimento geoquímico de sulfuretos (REIMANN & CARITAT, 1998)

Por possuir raio iônico muito similar ao do ferro e do magnésio, o níquel frequentemente substitui estes elementos na estrutura cristalina de alguns minerais ferromagnesianos, como olivina, piroxênio, anfibólio e serpentina (FONTE-BOA, 2018). Estes minerais estão entre os principais formadores das rochas constituintes do manto terrestre e por isso grande parte do níquel encontrado na crosta vem destas partes mais internas do planeta. Acredita-se que a grande maioria do níquel da Terra esteja em seu núcleo na forma de uma liga metálica de níquel e ferro. As maiores concentrações de níquel existentes em nosso planeta são, portanto, inacessíveis. Contudo, devido a processos geológicos, é possível que parte desse material inacessível seja incorporada nas porções mais externas da Terra, tornando o níquel acessível à humanidade. O processo geológico mais importante responsável por trazer material do manto e incorporá-lo na crosta é o de fusão parcial mantélica. Nesse processo, uma porção do manto se funde e sobe para a crosta, onde se cristaliza. Parte desse material, mais enriquecida em minerais ferromagnesianos, dá origem às rochas máficas e ultramáficas. Para efeito de comparação, a concentração média de níquel na crosta é de 47 ppm, enquanto que nas rochas ultramáficas esse número sobe para 2.000 ppm (GONZÁLEZ-ÁLVAREZ et al. 2013)

A mobilidade do níquel é média sob condições de oxidação, elevada em ambiente ácido, muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são a presença de sulfuretos, a adsorção e o pH. Os fertilizantes fosfatados aumentam a disponibilidade do níquel enquanto que os fertilizantes com potássio ou a correção dos solos com cal provocam a diminuição da disponibilidade do níquel. A maioria

dos compostos de níquel é relativamente solúvel em pH inferior a 6,5 mas insolúvel em pH superior a 6,7 (REIMANN & CARITAT, 1998)

O níquel foi encontrado em 20 amostras, todas abaixo do Valor Máximo Permitido (0,07 mg/L). Como podemos observar na tabela 9, o níquel é um elemento encontrado em maiores concentrações em xistos e argilitos. É possível que sua presença nas águas coletadas venha do intemperismo de uma dessas rochas, provavelmente contendo associações metálicas de ferro, manganês e até mesmo arsênio. Nos sólidos em suspensão ele esteve presente em teores quase sempre abaixo de 1 mg/L, atingindo no máximo o valor de 1,73 mg/L.

7.5.9. Zinco

Os minerais típicos do zinco são a esfalerita/blenda (ZnS), a smithsonita (ZnCO_3) e a zincita (ZnO). Possíveis minerais hospedeiros deste elemento são os piroxênios, os anfibólios, as micas, as granadas e a magnetita (REIMANN & CARITAT, 1998). As associações naturais do zinco são as ocorrências de metais ($\text{Cu-Pb-Zn-Ag-Au-Sb-As-Se}$), em alguns silicatos (Zn-Mg), as ocorrências do tipo *Mississippi Valley* (Zn-Cd-Pb-Ba-F), as ocorrências vulcanogénicas estratiformes (Zn-Pb-Mn-Ba-Fe), as ocorrências de sulfetos maciços e em filões ($\text{Zn-Pb-Fe-Cu-Ag-Ba-Te}$), os nódulos do fundo marinho (Mn-Ni-Cu-Co-Zn) e em algumas ocorrências do tipo pórfiro-cupríferos ($\text{Cu-Mo-Re-Fe-Au-Ag-Zn}$).

O zinco apresenta um padrão de dispersão muito variado em águas subterrâneas, águas superficiais, sedimentos de corrente e sedimentos de lago. Os teores naturais mais elevados de zinco são essencialmente apresentados por tipos de rochas como os argilitos e os xistos. Sua mobilidade é elevada sob condições de oxidação em meio ácido e muito baixa em ambiente neutro a alcalino e redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são o pH e a adsorção pelas argilas, pelos óxidos de Fe-Mn e pela matéria orgânica (REIMANN & CARITAT, 1998).

As amostras de água coletadas detectaram o elemento zinco sempre abaixo do valor máximo permitido (5 mg/L). Sua ocorrência provavelmente está atrelada às rochas básicas da região e à associação natural com minerais de ferro e manganês, comuns no local. Nos sólidos em suspensão, entretanto, os teores encontrados foram dezenas a centenas de vezes maiores. Especialmente nos sólidos retidos em filtro de fibra de vidro, cujo tamanho dos poros eram maiores, os teores variaram de 111 a 1305 mg/L. Essa concentração elevada não condiz com a geologia local, sendo necessário mais análises para sua confirmação.

7.5.10. Outros elementos menores

Outros elementos menores também foram determinados pelo Picofox nas águas, sendo eles: P, Rb, Sr, Bi, Th, U, Ti, e Br. Não foram encontrados dados de valores máximos permitidos para estes elementos (com exceção do urânio), já que seus efeitos são menos prejudiciais para o consumo humano do que os descritos anteriormente neste tópico. Como para estes analitos não há limites estabelecidos por legislação, os resultados discutidos a seguir não tem parâmetro de comparação. Resultados obtidos para o urânio em águas serão tratados em um tópico à parte ao longo da tese.

O elemento fósforo foi encontrado em 18 das 26 amostras de água em concentrações relativamente baixas, sem ultrapassar 3,4 mg/L. Nos sólidos em suspensão os teores aumentaram e variaram de 5,8 a 11,6 mg/L, sendo detectados apenas na filtração com membrana de celulose, cujo tamanho do poro era menor. É um elemento que existe com certa abundância na natureza, seus minerais se formam em ambientes variados sendo os mais comuns os fosfatos do grupo da apatita. É indispensável à vida pois entra na composição do núcleo das células de todos os seres vivos (LOUREIRO et al., 2005). Seu caminho até as águas pode se originar de diversas fontes: rochas fosfatadas, produtos industriais (ácido fosfórico e derivados) e campos de cultivo (fertilizantes). O fósforo, um dos três macronutrientes principais, juntamente com o nitrogênio e o potássio, é elemento fundamental no processo de conversão da energia solar em alimento, fibra e óleo pelas plantas. Mesmo sendo comuns, minerais do grupo da apatita são encontrados apenas como acessórios na maior parte das rochas, o que não seria suficiente para elevar sua concentração nas águas a níveis relevantes. Acredita-se que grande parte do fósforo encontrado em corpos d'água seja derivado de *runoff* de lavouras, já que a maioria dos solos em território nacional é pobre nos macronutrientes P, K e N, fazendo do Brasil um dos países que mais importam fertilizantes em escala global (ANDA, 2004).

O rubídio foi encontrado em 15 das 26 amostras de água, sempre em concentrações muito baixas, atingindo no máximo 0,012 mg/L. Nos sólidos em suspensão as concentrações aumentaram, especialmente na filtração com membrana de fibra de vidro, cujos poros eram maiores, chegando a atingir 1,52 mg/L. O Rb está entre os 20 elementos mais abundantes da crosta terrestre, porém não são conhecidos minerais em que é o elemento predominante. Os principais minerais que contém Rb em sua composição são: polucita, leucita, carnalita e lepidolita. De acordo com a plataforma WebMineral, a maioria dos minerais contendo K também contém Rb em quantidades traço. Devido ao seu comportamento químico parecido

pode aparecer como impureza em minerais de sódio também. O rubídio e seus sais tem poucos usos comerciais, suas aplicações práticas são de certa forma restritas em virtude de sua raridade e preço. Até o momento não existem relatos de efeitos negativos causados pelo rubídio ao meio ambiente (LENNTECH, 2021). Acredita-se que sua presença nas águas coletadas esteja relacionada unicamente à ocorrências natural em minerais da região.

O estrôncio foi encontrado em todas as amostras de água coletadas, sempre em concentrações baixas, atingindo no máximo 0,4 mg/L. Nos sólidos em suspensão as concentrações foram maiores, especialmente nas filtrações com membrana de fibra de vidro onde os poros eram maiores, chegando a atingir a concentração de 7,5mg/L. O Sr é um elemento químico do grupo dos metais alcalinos terrosos, ocorre principalmente em minerais portadores de Ca, inclusive substituindo-o de forma restrita, em minerais como plagioclásio, apatita e carbonato de cálcio. Está presente em águas naturais em quantidades variáveis: nos oceanos apresenta uma concentração média de 7,7 mg/L; nos rios da Amazônia a concentração de Sr no material em suspensão varia de 40 a 176 mg/L, e em solução situa-se entre 4,3 e 39 µg/L; em águas subterrâneas varia de 6 a 980 µg/L, e a concentração relatada em águas pluviais varia de 96 a 874 µg/L (BORDALO, et al. 2007). Sua solubilidade em meio aquoso e sua presença como traço na maioria dos minerais fazem deste elemento um importante traçador hidrogeoquímico, ideal para descrição de interações água-rocha e compreensão da origem e circulação das águas subterrâneas em contextos geológicos complexos (QUAGGIO et al., 2021). Não foram encontrados dados sobre fontes contaminantes de estrôncio, o único evento a ser mencionado seria proveniente de poluição radioativa, mas trata-se de um caso isolado de contribuição de radionuclídeos antropogênicos provenientes de testes nucleares realizados na atmosfera entre os anos 1950 e 1960 (FIGUEIRA & CUNHA, 1998). Assim, podemos tratar os dados obtidos para estrôncio em águas como de ocorrência natural, proveniente do intemperismo de rochas locais.

O bismuto foi encontrado em 7 amostras de águas coletadas em baixas concentrações, variando de 0,001 a 0,002 mg/L. Nos sólidos em suspensão seus teores tiveram um discreto aumento, chegando a atingir concentrações até 0,40 mg/L. É um elemento nativo relativamente raro, ocorrendo principalmente na paragênese de minerais de Bi-Co-Ni-Ag-Sn (UFRGS, 2021). Na natureza, é encontrado principalmente na bismutinita (Bi_2S_3) e bismita (Bi_2O_3), minerais relativamente raros, mas aparece também em diversos outros em menor proporção, substituindo o Sb com frequência. Na forma nativa, ocorre em pequenas quantidades associado aos minérios de prata, zinco e chumbo. O isótopo radioativo ^{210}Bi é produto de decaimento do radionuclídeo-pai ^{210}Pb , proveniente de minerais de tório. No

Brasil, a quantidade de bismuto encontrada no subsolo do país é escassa, ocorrendo apenas em algumas minas. Aplicações práticas envolvem a obtenção de produtos químicos, farmacêuticos, ligas de baixo ponto de fusão, produtos eletrônicos, cerâmicas, cosméticos (pigmento), armamentos, fusíveis, suporte para lentes ópticas e revestimentos de tanques combustíveis. Seus radioisótopos ^{212}Bi e ^{213}Bi também são utilizados no tratamento de câncer (GUERRA et al., 2011). Sua aparição nas águas coletadas pode estar relacionada a minerais portadores de chumbo e tório no arcabouço geológico, ou associado a depósitos de metais nobres do tipo IOCG (*Iron Oxide, Copper, Gold*) que ocorrem na região de Caldas Novas, porém nestes depósitos aparece em quantidades reduzidas (UFRGS, 2021).

O tório foi encontrado somente em 4 amostras de água coletadas, cujas concentrações variaram de 0,001 a 0,002 mg/L. Nos sólidos em suspensão o tório foi encontrado em valores até 10 vezes mais altos, atingindo 0,02 mg/L. Este elemento ocorre na natureza como ^{232}Th , sendo emissor gama e alfa com meia-vida de mais de quatorze bilhões de anos e que, ao se desintegrar, origina o torônio (^{220}Rn), ou outros nuclídeos, como o ^{208}Pb . É encontrado em quantidades pequenas na maioria das rochas e solos, sendo os mais comuns os minerais de terras raras de tório-fosfato e a monazita, ambos com elevada resistência à desagregação em função da prevalência das forças de adesão e coesão existentes no retículo cristalino (QUEIROZ et al., 2017). Segundo Tonetto & Bonotto (2002), é um elemento considerado bastante insolúvel em água uma vez que seus minerais são de difícil dissolução. Isso faz com que o tório seja de 3 a 4 vezes mais abundante na crosta do que o urânio por ser menos sujeito a mobilização em ambiente supérgeno. Muito provavelmente é por esta razão que os teores encontrados nos sólidos em suspensão são até 20 vezes maior que as concentrações nas águas coletadas.

O titânio foi encontrado em 12 amostras de água coletadas, com teores chegando até 0,354 mg/L. Nos sólidos em suspensão foi encontrado em apenas na amostra 12, coletada do Rio Pirapitinga, com teor de 42,49 mg/L. O Ti é o nono elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo também encontrado em meteoritos e rochas lunares. Está presente em cerca de 45 espécies minerais, das quais 4 são consideradas fontes econômicas: ilmenita (FeTiO_3), o rutilo (TiO_2), o anatásio (TiO_2) e o leucoxênio. Devido a propriedades excepcionais como densidade de 4,5 g/cm³, elevada tenacidade; elevado ponto de fusão; grande resistência à corrosão (equivalente à da platina); elevada resistência mecânica (comparável a do aço), estabilidade térmica, grande capacidade de dispersão e elevada brancura, o titânio é utilizado em uma diversidade de aplicações industriais (BALTAR et al., 2005). Como foi mencionado anteriormente, sabe-se que em mapas metalogenéticos da CPRM constam jazimentos

cadastrados no município de Caldas Novas, de onde são lavrados titânio, ouro, cromo, manganês e até diamante. Por conta de suas propriedades minerais é incomum encontrar o titânio solubilizado em águas porém, a análise de sólidos em suspensão mostra que este elemento está presente nas águas superficiais da região sob a forma de material particulado, provavelmente em função dos jazimentos de rutilo que ocorrem na região à montante de onde foi realizada a coleta.

O elemento bromo foi encontrado em 22 amostras de água coletadas, onde seus teores variaram até 0,055 mg/L. Nos sólidos em suspensão ele esteve presente em todas as amostras, em teores de até 0,29 mg/L. Embora seja o 46º elemento mais abundante da crosta, por conta de sua alta solubilidade o bromo é encontrado predominantemente sob a forma de brometos, especialmente na água do mar e em salmouras (NEAL et al., 2007). As concentrações de brometo em água doce variam tipicamente desde quantidades vestigiais até cerca de 0,5 mg/L (CAMPOS, 2015). O nível de bromo em águas subterrâneas varia consideravelmente e geralmente está ligado às concentrações de cloretos. Para águas subterrâneas potáveis de baixa salinidade, as concentrações típicas de bromo não ultrapassam 400µg/L (NEAL et al., 2007). É altamente tóxico se inalado, podendo danificar seriamente o sistema respiratório; há compostos com ácidos húmicos de alta citotoxicidade, podendo até induzir danos genéticos agudos (FRIZZO, 2006). Autores correlacionam seu aparecimento em águas com processos de cloração, pois há evidências de que produtos comerciais como soluções de hipoclorito de sódio o contém como contaminante (FRIZZO, 2006; SILVA, 2016). Como estamos tratando de uma região de balneários, a possibilidade de ocorrerem contaminações antrópicas por bromo é alta devido à grande quantidade de estabelecimentos que tratam a água de piscinas com cloro.

7.6. Análises de Radônio nas Águas

Os resultados das análises de radônio dissolvido nas águas foram obtidos pelo equipamento RAD7 e estão apresentados nas tabelas 10 e 11. Na tabela 10 constam os valores de ^{222}Rn em Bq/L no momento da coleta, e na tabela 11 constam os valores de ^{226}Ra em Bq/L após o equilíbrio radioativo entre ^{222}Rn e ^{226}Ra ser atingido.

Nas últimas décadas, a distribuição e o comportamento dos isótopos naturais de rádio na água subterrânea tem sido tema de vários estudos conduzidos nas áreas de radioproteção ambiental, radioecologia e aplicações de radioisótopos. A importância prática destes estudos provém dos riscos à saúde humana associados tanto com a ingestão do rádio, quanto à inalação do ^{222}Rn e seus produtos de decaimento (WHO, 2003). Estes riscos levaram ao estabelecimento de recomendações internacionais pelos organismos de fiscalização e vigilância sanitária quanto às concentrações máximas permissíveis de rádio em águas destinadas ao abastecimento público, onde a atividade total combinada de ^{226}Ra e ^{228}Ra não deve exceder 0,185 Bq/L (ALBERIGI, 2011).

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) estima que a concentração de radônio na atmosfera no Brasil varie entre 0,6 e 28 Bq/m³. Não existe uma legislação específica para o radônio, mas o Ministério da Saúde recomenda um valor limite de radiação alfa de 0,1 Bq/m³ (incluindo o isótopo ^{226}Ra , precursor do ^{222}Rn) e 1 Bq/m³ para a radiação beta (AFONSO, 2009). Segundo o artigo 35 do Código de Águas Minerais (decreto-lei 7.841 de 08/08/45) (BRASIL, 1945), as águas minerais serão consideradas como radioativas quando contiverem radônio em dissolução, obedecendo aos seguintes limites:

- Fracamente radioativas: teor de radônio compreendido entre 5 e 10 unidades mache por litro (64 a 128 Bq/L), a 20°C e 760 mm de Hg de pressão;
- Radioativas: teor de radônio compreendido entre 10 e 50 unidades mache por litro (128 a 640 Bq/L), a 20°C e 760 mm de Hg de pressão;
- Fortemente radioativas: teor de radônio superior a 50 unidades mache por litro (> 640 Bq/L), a 20°C e 760 mm de Hg de pressão.

De acordo com o Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes (LNMRI) (2011), o mache equivale a 12,802 Bq/L. Sendo assim, todas as amostras de água coletadas em campo apresentaram concentrações de radônio muito abaixo do limite mínimo permitido para consumo humano. As águas da campanha de coleta de 2014 (amostras 14 a 26) não constam nas tabelas 10 e 11 pois foram analisadas pelo equipamento AlphaGuard seguindo

outra metodologia. Seus valores estão disponíveis na tabela 12, extraída de Lunardi (2016), os quais também situam-se abaixo do limite máximo permitido.

Tabela 10 – Concentração de atividade de ^{222}Rn dissolvido em amostras de água coletadas.

Amostra	Primeira leitura	Hora	Máximo (Bq/m³)	Média (Bq/m³)	Mínimo (Bq/m³)	Concentração de atividade (Bq/L)
1	10/05/2018	15h09	4110	3100	1380	3,10
2	10/05/2018	15h28	7550	6570	4630	6,57
3	10/05/2018	15h45	9760	8770	7290	8,77
4	10/05/2018	16h03	11600	10300	8960	10,30
5	10/05/2018	16h23	12100	11900	11700	11,90
6	10/05/2018	16h40	9390	9040	8440	9,04
7	10/05/2018	-	-	-	-	-
8	10/05/2018	14h55	761	507	103	0,51
9	10/05/2018	16h55	6060	5520	5110	5,52
10	10/05/2018	17h47	2050	1890	1610	1,89
11	10/05/2018	18h09	2360	2090	1710	2,09
12	10/05/2018	18h28	2200	1860	1640	1,86
13	10/05/2018	17h26	2710	2290	1620	2,29

Tabela 11 - Concentração de atividade de ^{222}Rn nas águas após 27 dias da coleta, momento no qual o equilíbrio entre o radônio e seu progenitor ^{226}Ra foi alcançado.

Amostra	Segunda leitura	Hora	Máximo (Bq/m³)	Média (Bq/m³)	Mínimo (Bq/m³)	Concentração de atividade (Bq/L)
1	06/06/2018	11h06	138	80,3	34,4	0,0803
2	06/06/2018	11h25	138	91,8	68,8	0,0918
3	06/06/2018	15h09	68,8	45,9	0	0,0459
4	06/06/2018	15h28	138	68,8	34,4	0,0688
5	06/06/2018	15h46	34,4	22,9	0	0,0229
6	06/06/2018	16h05	68,8	34,4	0	0,0344
7	06/06/2018	16h25	34,4	34,4	34,4	0,0344
8	06/06/2018	16h43	68,8	34,4	0	0,0344
9	06/06/2018	17h01	68,8	45,9	0	0,0459
10	06/06/2018	17h19	34,4	11,5	0	0,0115
11	06/06/2018	17h38	34,4	11,5	0	0,0115
12	06/06/2018	17h56	34,4	22,9	0	0,0229
13	06/06/2018	18h14	0	0	0	0

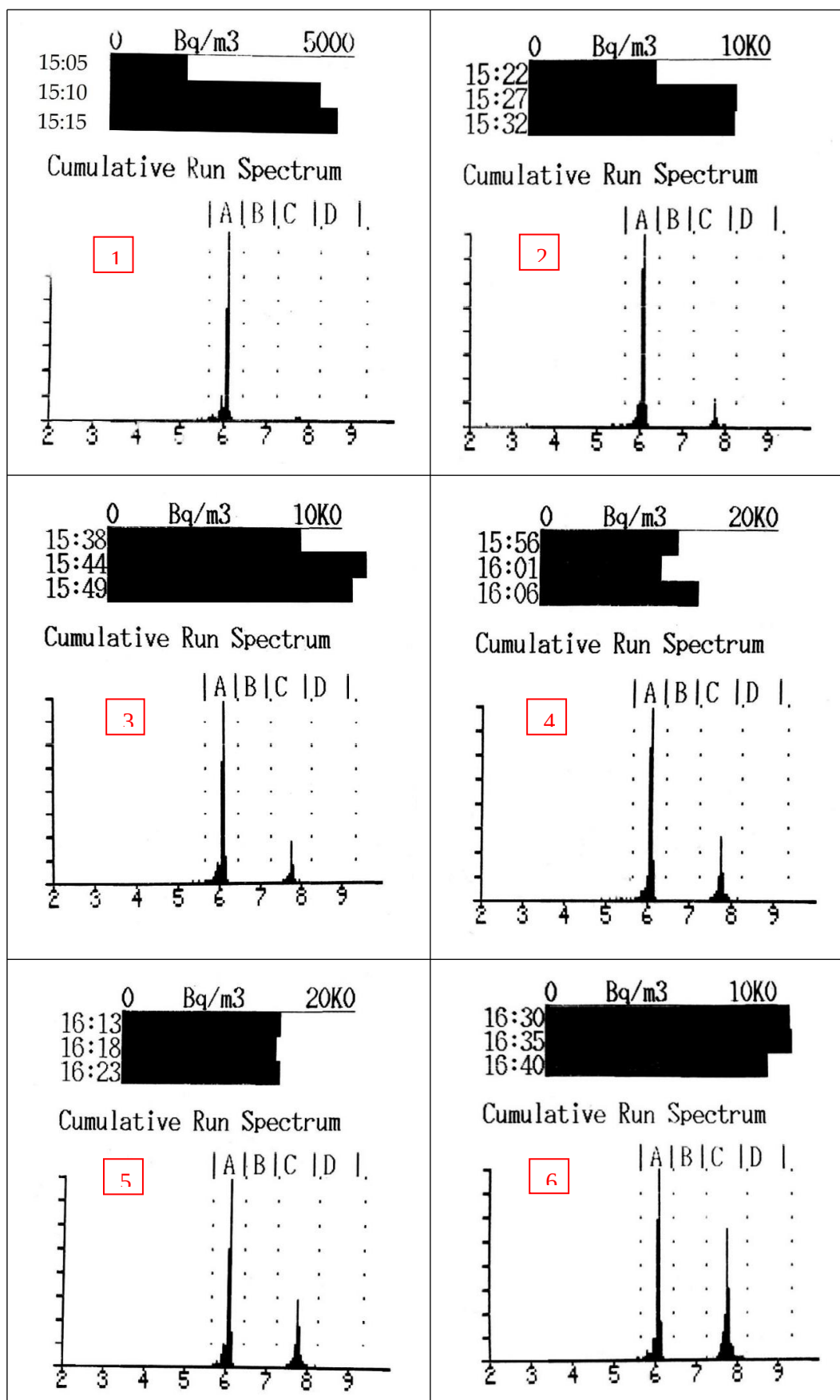


Figura 95 - Primeira leitura de radônio das amostras 1 a 6 contendo.

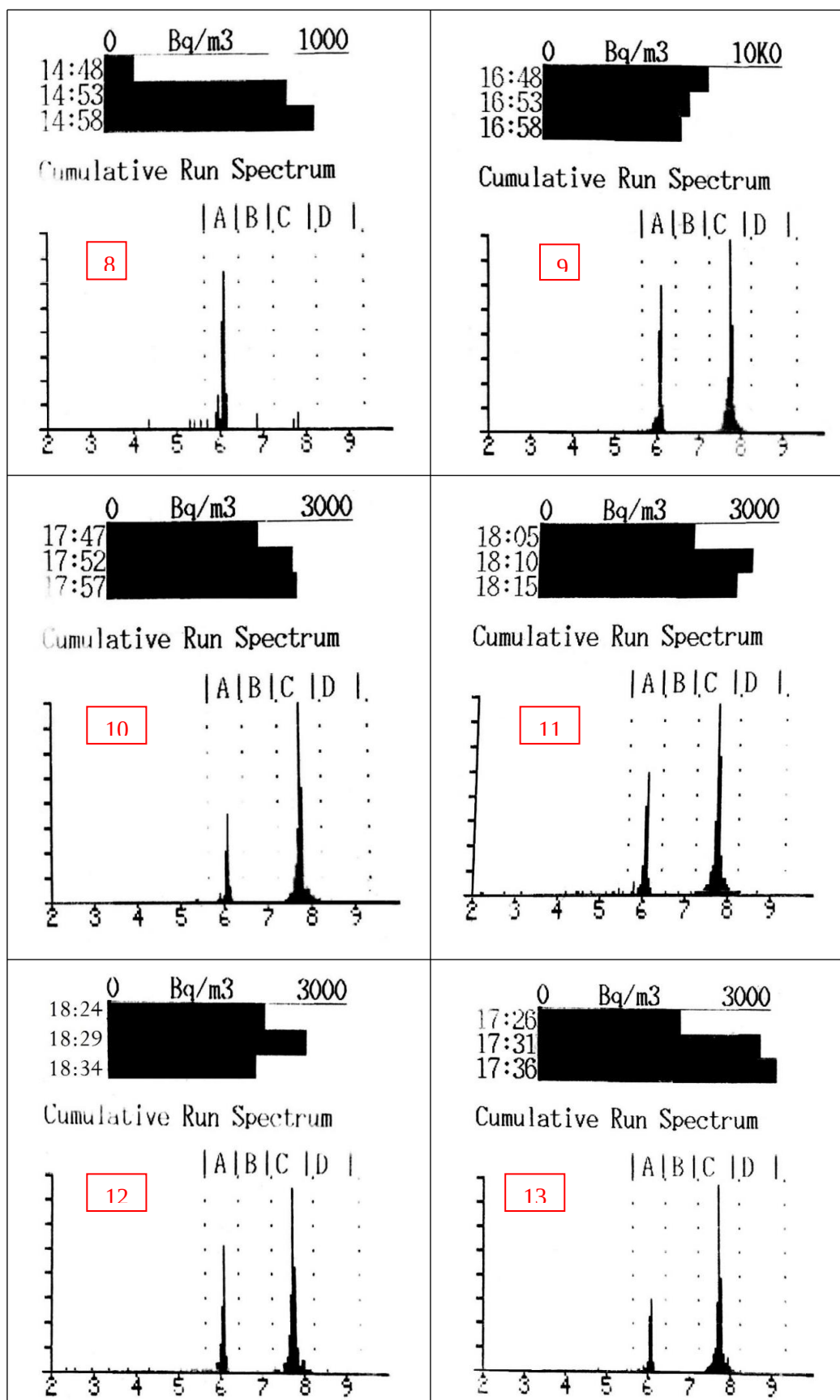


Figura 96 - Primeira leitura de radônio das amostras 8 a 13.

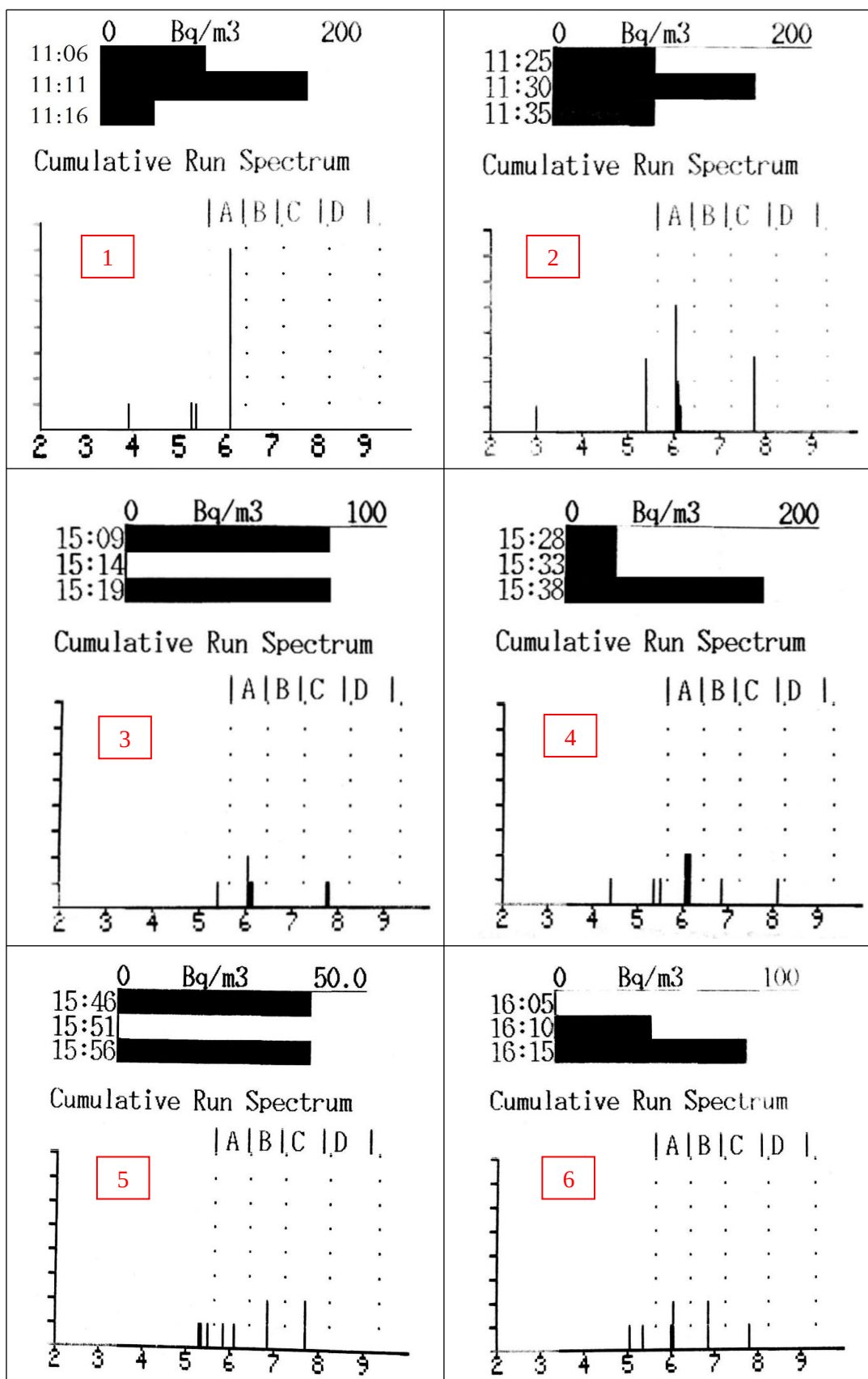


Figura 97 - Segunda leitura de radônio das amostras 1 a 6, realizada 27 dias após a primeira.

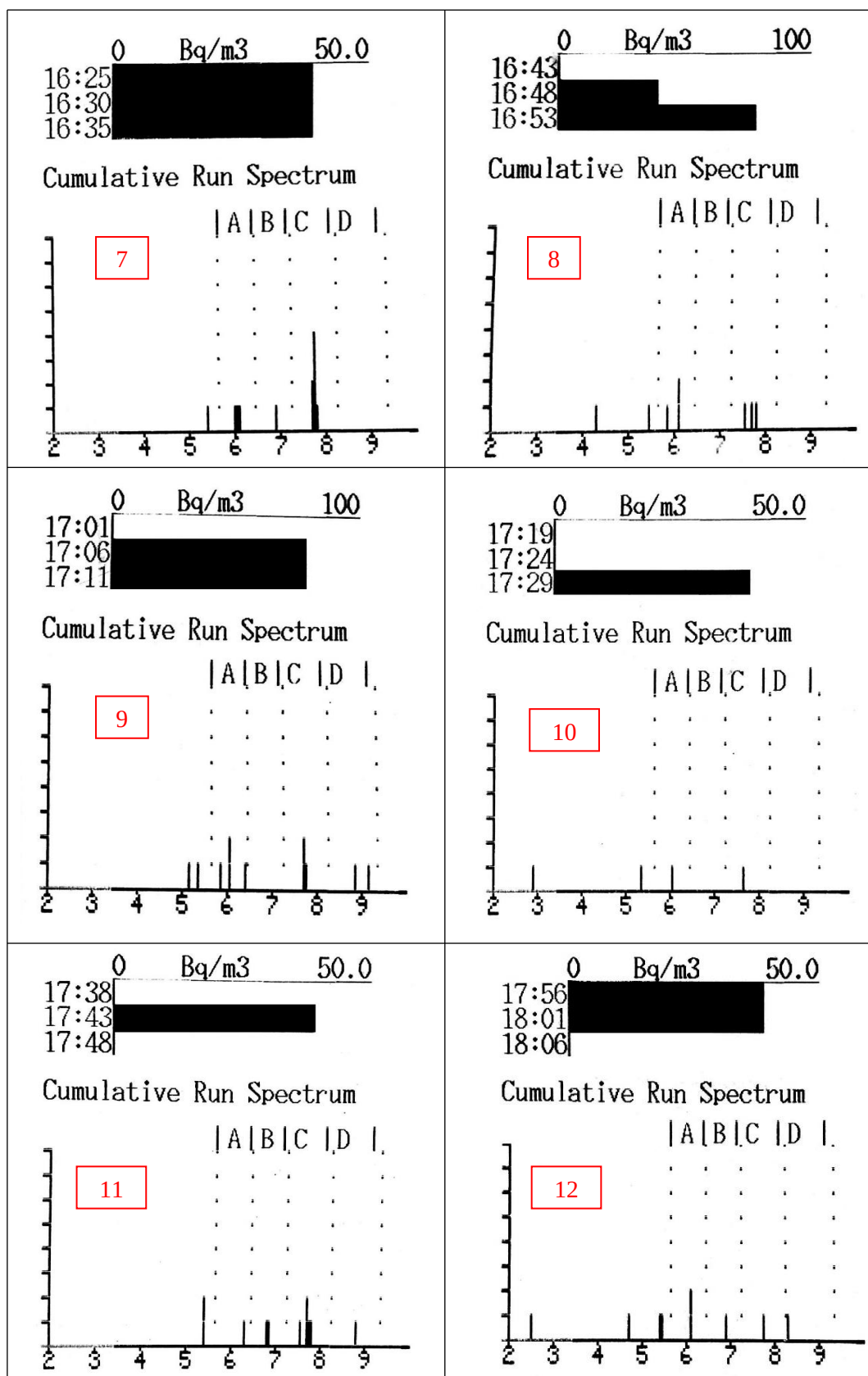


Figura 98 - Segunda leitura de radônio das amostras 7 a 12, realizada 27 dias após a primeira.

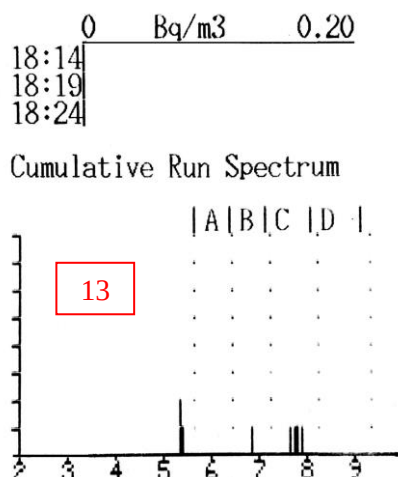


Figura 99 - Segunda leitura de radônio da amostra 13, realizada 27 dias após a primeira.

Tabela 12 - Resultados da análise de radônio na campanha de coleta de 2014, realizadas pelo equipamento AlphaGuard. As águas 15 e 23, de origem pluvial e superficial respectivamente, não foram analisadas para radônio. Extraído de Lunardi (2016).

Amostra	Temperatura na Fonte (°C)	Valor corrigido (Bq/L)	Unidade mache (UM)
14	40,2	21,985	1,717
16	40,4	25,584	1,998
17	55,9	8,793	0,687
18	43,3	17,534	1,369
19	46,9	9,301	0,726
20	48,0	7,392	0,577
21	40,8	3,039	0,237
22	48,1	12,396	0,968
24	28,6	60,779	4,747
25	33,6	1,095	0,085
26	32,7	0,365	0,028

O radônio é dissolvido na água sob a forma de pequenas bolhas que escapam facilmente devido a alguma turbulência (FIANCO, 2011) e, por este motivo, rios e córregos possuem baixas concentrações de radônio em função da agitação e mistura dessas águas. Consequentemente, os maiores teores desse gás são encontrados nas águas subterrâneas.

As figuras 95 e 96 mostram os resultados do RAD7 para a primeira leitura de radônio, realizada instantes após a coleta das águas. Já as figuras 97, 98 e 99 referem-se aos resultados obtidos pela segunda leitura de radônio, realizada dentro de um período de 27 dias após a primeira leitura. Nas primeiras leituras é possível notar que os picos são mais bem formados e as concentrações de atividade em Bq/m³ atingem valores muito maiores quando em comparação à segunda leitura. Isso acontece justamente em função do decaimento radioativo que ocorreu neste intervalo de 27 dias.

As concentrações de atividade de radônio variaram de 0,51 a 11,90 Bq/L, o que não chega a classificá-las como fracamente radioativas. Os maiores valores obtidos foram de águas coletadas no Parque das Fontes em Rio Quente, com concentrações de atividade entre 8,77 e 11,90 Bq/L. Para fins de comparação, os dados de radônio obtidos na campanha de 2014 (Tabela 12), analisados pelo equipamento AlphaGUARD, variaram de 0,365 a 60,779 Bq/L. O maior valor foi obtido na Fonte Sulfurosa, mas não o permite classificar esta amostra como radioativa, uma vez que o Código de Águas Minerais estabelece que as águas são consideradas como fracamente radioativas a partir de 64 Bq/L. As maiores concentrações de atividade de radônio estão relacionadas com as águas subterrâneas, e esta característica decorre do fato de a água subterrânea estar em contato constante com grãos minerais que contém urânio e rádio, e da água superficial estar sujeita à turbulência promovida por fatores ambientais, que permitem a fuga de radônio para o ambiente (COOK et al., 2003).

Os dados de radioatividade obtidos estão relacionados ao transporte de radônio em águas. Como mencionado anteriormente, essa quantidade de radônio depende diretamente da abundância de urânio nas rochas, da sua variação com a profundidade e dos diversos tipos mecanismos de migração de radônio para as áreas de circulação. Hurter & Hamza (1982) explicam que quando os valores de radônio são considerados constantes, a radioatividade das fontes originadas próximo à superfície será maior por conta do curto tempo de percurso das águas. Analogamente, as fontes com origem mais profundas alcançam a superfície após um longo tempo de percurso e portanto tem radioatividade menor. Os autores reiteram que as temperaturas medidas na superfície não serão afetadas significativamente se as fontes possuírem vazões expressivas, assim, em alguns sistemas de fontes termais é constatada uma correlação negativa entre temperatura e radioatividade. Cothorn & Smith (1987) também afirmam que o aumento da temperatura diminui a solubilidade de radônio nas águas. O gráfico da Figura 100 mostra que não foi obtida uma correlação entre temperatura e concentração de atividade de radônio (Correlação de Pearson = - 0,07; P-value = 0,7447).

Na Figura 101 vemos a relação entre pH e radônio (Correlação de Pearson = 0,30; P-value = 0,1577). O pH é um parâmetro que pode ser indiretamente afetado pela presença de radônio na água, pois o rádio se dissolve mais rapidamente em pHs ácidos (MARKOVIC et al., 2020). A distribuição dos pontos amostrados na Figura 101 mostra que amostras com as maiores concentrações de radônio foram encontradas, na maioria das vezes, em uma águas com pH neutro transicionando para alcalino.

Na Figura 102 vemos uma correlação negativa forte entre o teor de oxigênio dissolvido e a concentração de atividade de radônio (Correlação de Pearson = - 0,64; P-value

= 0,0010, extremamente significativo estatisticamente). Este resultado mostra que a concentração de atividade de radônio tende a aumentar em ambientes progressivamente mais anóxicos. Isso provavelmente se deve ao fato que nas regiões confinadas dos aquíferos onde o contato com a atmosfera é limitado e portanto há menos oxigênio disponível no ambiente, os teores de radônio são mais elevados pois o escape deste gás altamente volátil também fica limitado.

O radônio é um gás inerte, assim como os demais gases nobres. Ou seja, seus átomos são estáveis por apresentarem configuração eletrônica com 8 elétrons na camada de valência, de modo que não há necessidade de associar-se a outros átomos para buscar estabilidade. Entretanto, existem registros de que o radônio é capaz de reagir com átomos de flúor. Em 1962 foi sintetizado seu primeiro composto, o fluoreto de radônio, presumivelmente RnF_2 , mas dada a meia-vida muito curta de seus isótopos, é difícil preparar e estudar em detalhe a química dos compostos de radônio (AFONSO, 2009). O flúor, por outro lado, é o mais eletronegativo dos elementos químicos, formando ligações muito fortes com outros elementos. Uma vez integrado à estrutura dos compostos químicos é extremamente difícil de ser deslocado ou substituído (FRAGA, 1992), isso pode ajudar a explicar porque tão pouco fluoreto foi encontrado dissolvido nas águas coletadas. Segundo o autor, grande parte do flúor mobilizado durante o intemperismo não é dissolvido, mas concentrado no ambiente fluvial na carga em suspensão. É importante ressaltar que a presença de elementos-traço na água não é definida pelo seu teor na rocha, mas também por certas propriedades, tais como: mobilidade iônica, facilidade de migração e de compostos que este elemento possa formar. (FRAGA, 1992). Na Figura 103, entretanto, pode-se notar que não foi obtida uma correlação entre radônio e fluoreto (Correlação de Pearson = - 0,23, P-value = 0,2842).

Experimentos de Salih et al. (2004) mostraram que os íons fluoreto na água, especialmente em pH baixo, afetam fortemente o transporte de ^{222}Rn na água, com uma diminuição na transferência/exalação de radônio com o aumento das concentrações de fluoreto. Os autores sugerem que parâmetros como o fenômeno de microbolhas e difusão sejam afetados pela presença de fluoreto, reduzindo a mobilidade do radônio em água com concentrações crescentes de fluoreto. Este comportamento foi observado nas águas coletadas, onde as amostras de Rio Quente, cujos teores de fluoreto eram mais elevados, apresentaram valores menores de concentração de atividade de radônio em relação às amostras de Caldas Novas, as quais apresentam menores teores de fluoreto e maior concentração de atividade de radônio nas águas.

Segundo o relatório da Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental da CETESB (2018), a principal via de exposição ambiental ao radônio é a inalação. Na água potável ele geralmente não representa um problema se a fonte for água superficial, pois grande parte da substância é liberada para o ar. Mas se água de abastecimento for proveniente de fontes subterrâneas de água como poços, o radônio pode ser liberado da água durante as atividades diárias como ingestão, lavagem de louças, no cozimento e durante o banho. Estima-se que, em média, 90% da dose atribuível ao radônio na água potável é proveniente da inalação em vez da ingestão. Dessa forma, é mais apropriado medir a concentração de radônio no ar do que na água potável (CETESB, 2018).

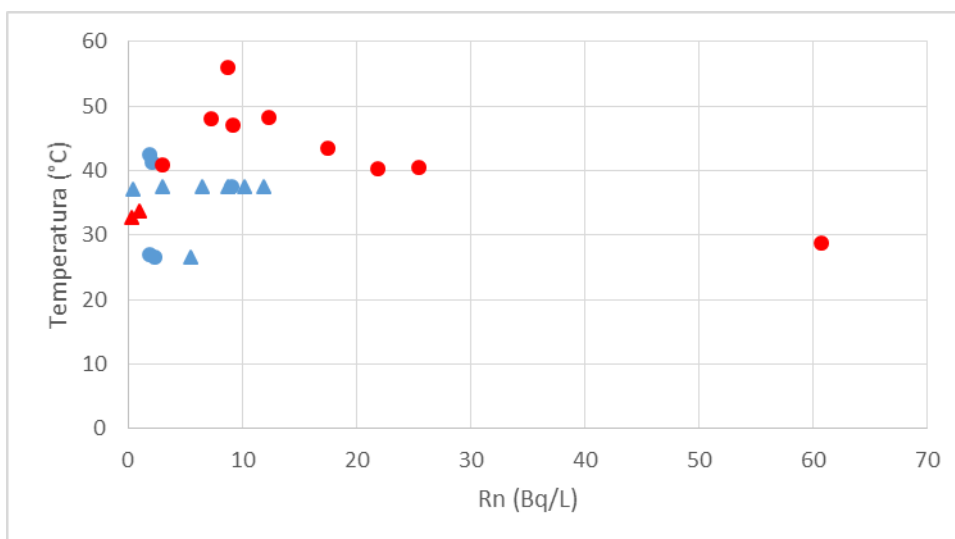


Figura 100 - Relação entre temperatura e concentração de atividade de radônio. (Correlação de Pearson = -0,07; P-value = 0,7447).

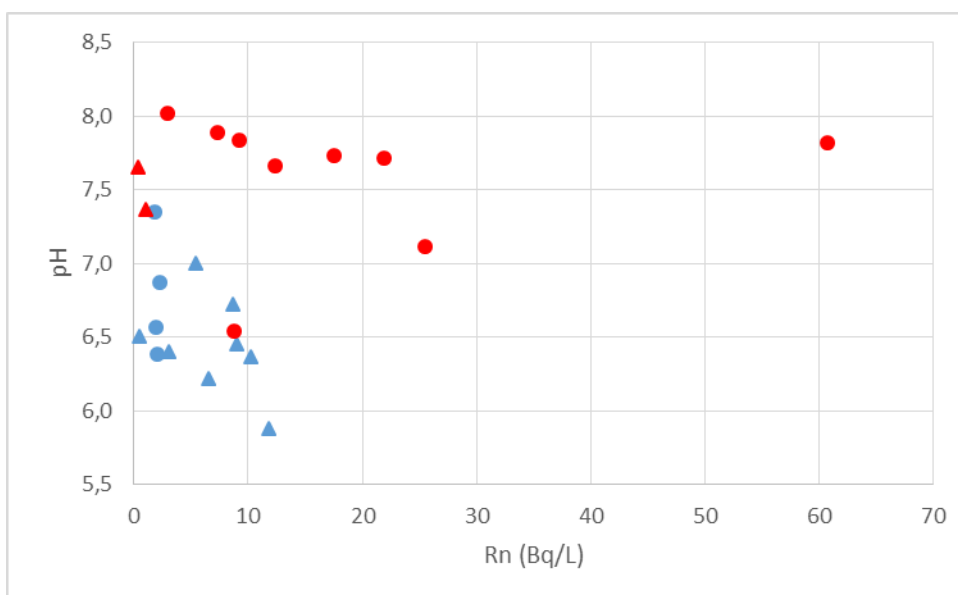


Figura 101 - Relação entre pH e concentração de atividade de radônio. (Correlação de Pearson = 0,30; P-value = 0,1577).

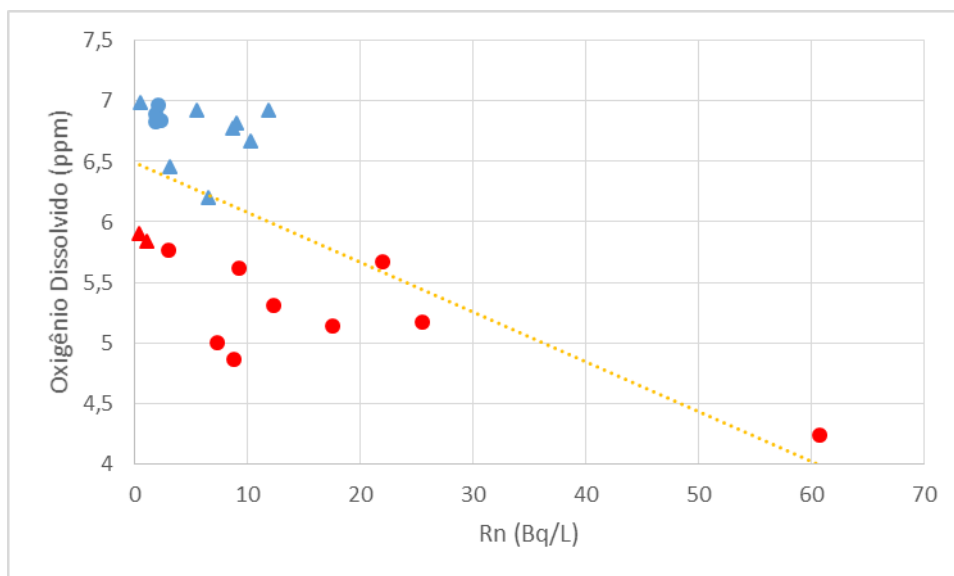


Figura 102 - Relação negativa forte entre oxigênio dissolvido e concentração de atividade de radônio. (Correlação de Pearson = -0,64; P-value = 0,0010).

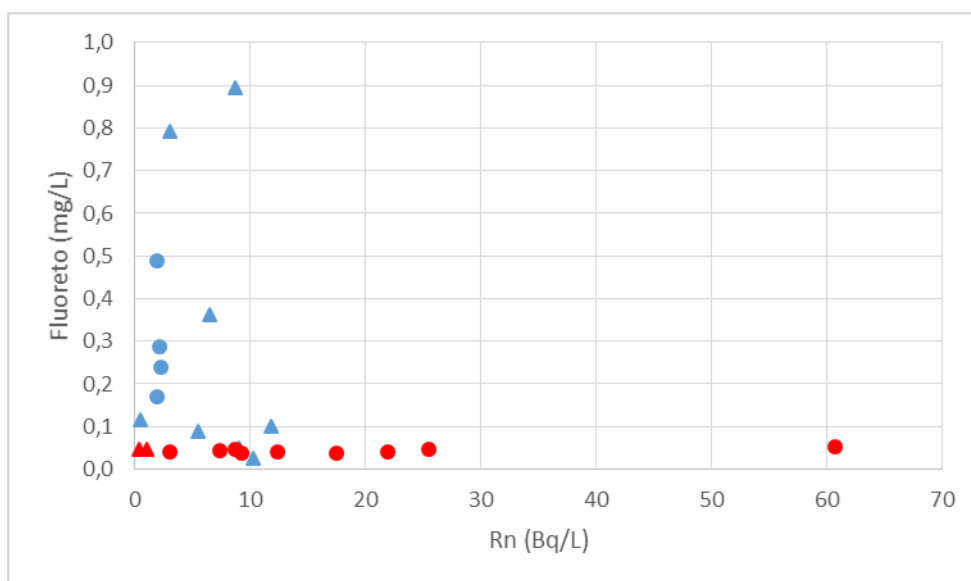


Figura 103 - Relação entre concentração de fluoreto e concentração de atividade de radônio. (Correlação de Pearson = -0,23; P-value = 0,2842).

7.7. Análise de Urânio nas Águas

A Portaria 2914 do Ministério da Saúde (2011) estabelece para o padrão de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde, o valor máximo permitido de 30 µg/L de urânio. Os resultados das análises de urânio foram obtidos através dos espectros ilustrados no Apêndice C, e estão apresentados na tabela 13, os quais forneceram valores muito abaixo do máximo permitido, variando de 0,001 a 0,308µg/L.

Os maiores valores de urânio estão associados às amostras de água subterrânea, que naturalmente possuem concentrações mais altas deste radioelemento. Isso acontece porque a interação água-rocha no ambiente confinado do aquífero é mais prolongada, ao passo que nas águas superficiais o urânio é facilmente carregado das rochas juntamente com outros produtos de intemperismo. Com esses dados foram elaborados gráficos binários correlacionando urânio e parâmetros químicos (pH, Ca^{2+} , HCO_3^-), o Inverso da Concentração de Urânio e a Razão de Atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ para mostrar como proporções de misturas em águas subterrâneas são deduzidas, por exemplo.

O urânio possui 5 valências (2+, 3+, 4+, 5+, 6+), ocorrendo mais comumente nos estados de oxidação 4+ e 6+. Nos minerais primários formadores de rochas, o urânio ocorre no estado de oxidação 4+, sendo geralmente oxidado para o estado de valência 6+ no ambiente supérgeno. O U^{4+} é denominado íon uranoso, enquanto que o U^{6+} é quase sempre encontrado na forma do radical uranila (UO_2^{2+}). O íon uranila se mantém complexado em solução por íons bicarbonato e carbonato em circunstâncias que dependem das condições de intensidade iônica e pH (BONOTTO, 2004). De acordo com o autor, na típica pressão de CO_2 das águas subterrâneas correspondente a cerca de 10^{-2}atm a 25°C para $\text{pH}>5$, verifica-se que os complexos de carbonato de uranila constituem as principais espécies em solução.

No ambiente hidrológico o urânio é solúvel principalmente na forma de complexos entre o íon uranila e ânions comumente dissolvidos na maioria das águas, sendo insolúvel em condições redutoras (BONOTTO, 2004). Nas águas naturais, os principais complexos de uranila são formados com o flúor em condições ácidas (pH's entre 2 e 4), fosfato em condições quase neutras (pH's entre 4 e 7,5), e carbonato em condições alcalinas, havendo contribuições em menor grau de sulfato e cloro (SILVEIRA & BONOTTO, 1995). Como o ânion bicarbonato é o dominante nas águas de uma forma geral, é importante levar em conta sua possível complexação com a uranila.

	Continuação												
18	107612,18	60	33	19	0,000557558	0,000306657	0,00017656	0,000514028	0,000219598	0,0000895012	1,95	0,85	0,117
19	196149,68	45	13	9	0,000229417	0,0000662759	0,0000458833	0,000229417	0,0000662759	0,00000235283	1,92	0,41	0,081
20	86105,48	167	88	131	0,001939482	0,001022	0,00152139	0,001808894	0,000934944	0,0013908	0,67	2,64	0,308
21	333435,00	202	68	24	0,000605815	0,000203938	0,000071978	0,000605815	0,000160407	-0,0000150829	2,59	0,81	0,053
22	77632,64	17	7	5	0,00021898	0,0000901683	0,000064406	0,00021898	0,0000901683	0,0000208749	1,11	0,22	0,208
24	108695,00	19	1	2	0,000174801	0,00000920006	0,0000184001	0,000174801	-0,0000343293	0,0000184001	1,33	0,23	0,143
25	658815,38	19	88	38	0,0000288396	0,00013357	0,000057679	0,000057679	0,000040548	0,000057679	1,67	0,17	0,126
26	64115,88	109	15	22	0,001700047	0,000233951	0,00034313	0,001656517	0,000103361	0,000256068	0,87	2,66	0,072

Na Figura 104 observa-se uma correlação positiva muito significativa entre o teor de urânio e o pH (Correlação de Pearson = 0,61 e P-value = 0,0018), mostrando que as amostras com pH's neutros a alcalinos, coletadas em sua maioria em Caldas Novas e representadas pelos ícones em vermelho, tinham maiores teores de urânio do que as águas com tendências mais ácidas, coletadas majoritariamente em Rio Quente e representadas pelos ícones azuis. Podemos ligar este fato com o grau de confinamento do aquífero das amostras coletadas. Porções mais confinadas, que são também mais redutoras dada à ausência de contato com a atmosfera, tendem a apresentar concentrações maiores de urânio em virtude do tempo de residência.

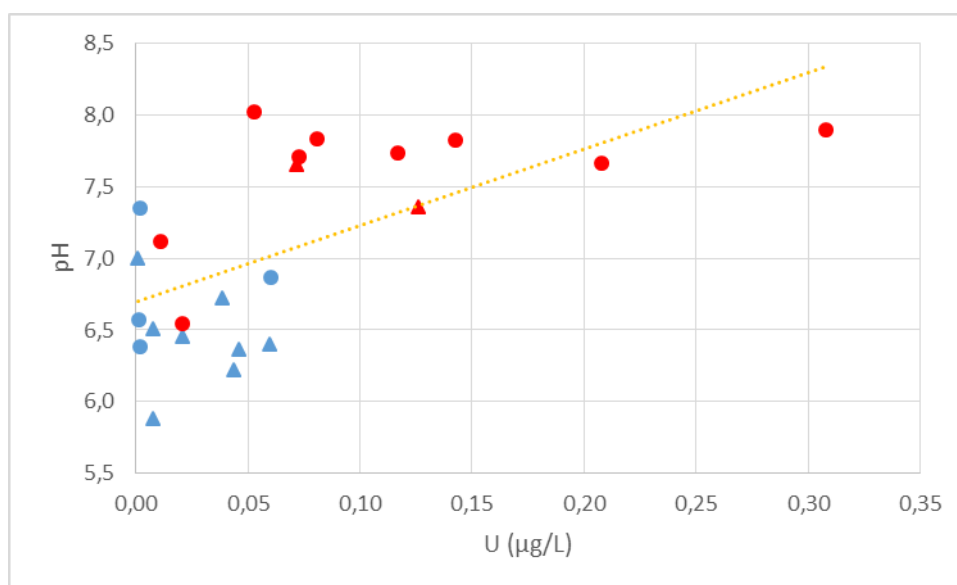


Figura 104 - Correlação positiva forte entre concentração de urânio e pH.
(Correlação de Pearson = 0,61; P-value = 0,0018 – muito significativo estatisticamente).

Na Figura 105 observa-se a relação entre o teor de urânio e a temperatura das águas (Correlação de Pearson = 0,28 e P-value = 0,1887). A temperatura afeta a taxa de dissolução do urânio fornecendo energia adicional ao sistema à medida que a temperatura aumenta. Este é um dos princípios básicos da química de reações, onde o aumento da temperatura aumenta a energia cinética das partículas de reagentes, aumentando por sua vez a quantidade de choques efetivos e consequentemente a velocidade das reações. Assim, na interação água-rocha, ao se elevar a temperatura, a reação de intemperismo será acelerada gerando mais produtos em menos tempo. Apesar disso, a Correlação de Pearson obtida não foi significativa para este caso.

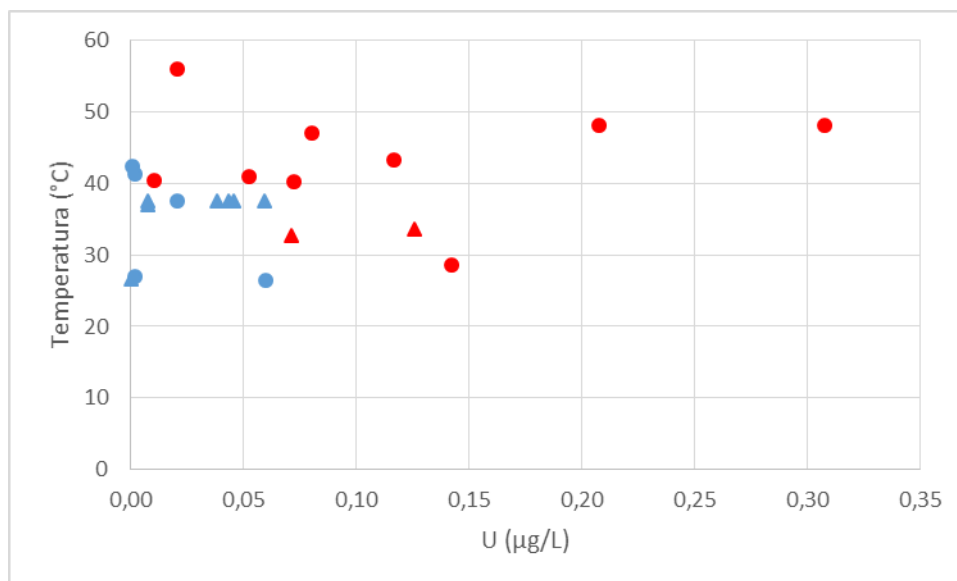


Figura 105 - Relação entre a concentração de urânio e a temperatura das águas. (Correlação de Pearson = 0,28; P-value = 0,1887).

Na Figura 106 observa-se uma correlação negativa muito significativa entre a concentração de urânio e o teor de oxigênio dissolvido nas águas (Correlação de Pearson = -0,63 e P-value = 0,0012). Diversos reservatórios de água subterrâneos, como no caso do Complexo Termal de Caldas Novas, tem sua origem em águas meteóricas. Essas águas se originam na atmosfera, um ambiente ilimitado em oxigênio. A pressão parcial de oxigênio exercida entre as fases líquida e gasosa, segundo a Lei de Henry, permite que a água contenha algumas partes por milhão de oxigênio dissolvido. Se parte deste oxigênio dissolvido for consumido em reações com o solo, as rochas ou com a vegetação na superfície, ele será constantemente reabastecido. Entretanto, à medida que a água meteórica se infiltra a níveis gradativamente mais profundos e se isola da atmosfera, não há mais oxigênio disponível no ambiente, após o mesmo ter sido consumido pelas reações com as rochas adjacentes. Dessa forma, as regiões mais confinadas dos aquíferos, onde as águas são naturalmente mais ricas em urânio, também são ambientes mais anóxicos. Isso explica a correlação inversa obtida para a Figura 106, a qual revela que as amostras coletadas em Caldas Novas, onde as águas atingem profundidades maiores, resultaram nos menores teores de oxigênio dissolvido, enquanto que as amostras coletadas em Rio Quente, onde a profundidades relativamente mais próximas à superfície, obtiveram teores maiores de oxigênio dissolvido.

Na Figura 107 observa-se a relação entre concentração de urânio e Eh, no qual o valor de r (Correlação de Pearson = -0,39 e P-value = 0,0649) obtido não foi significativo. Porém, foi possível notar um padrão no qual todas as amostras da campanha de coleta de 2014,

representadas pelos ícones vermelhos no gráfico, obtiveram valores de Eh mais redutores quando comparadas com as amostras coletadas na campanha de 2018, com tendências mais oxidantes.

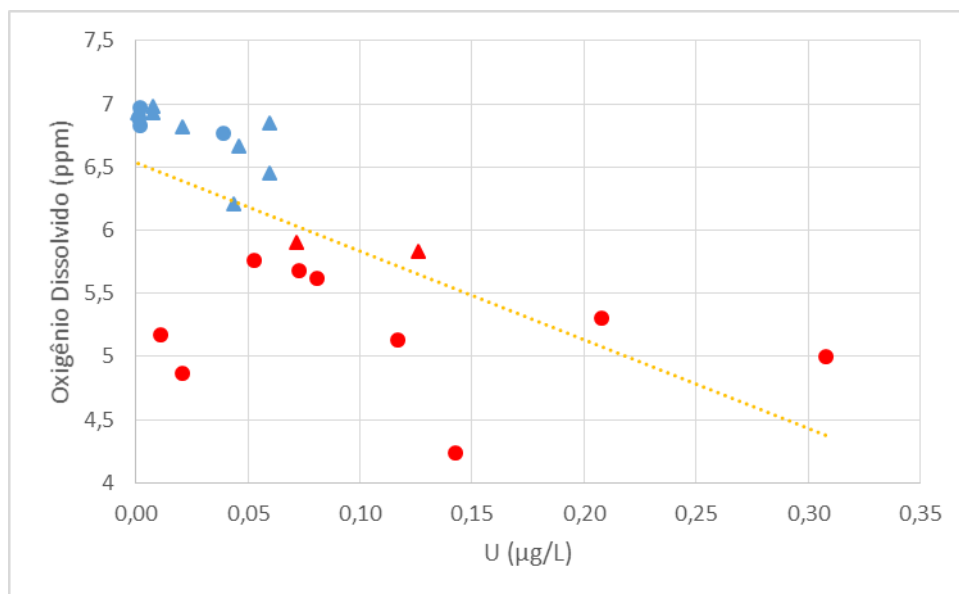


Figura 106 - Correlação negativa forte entre concentração de urânio e teor de oxigênio dissolvido. (Correlação de Pearson = - 0,63; P-value = 0,0012 – muito significativo estatisticamente).

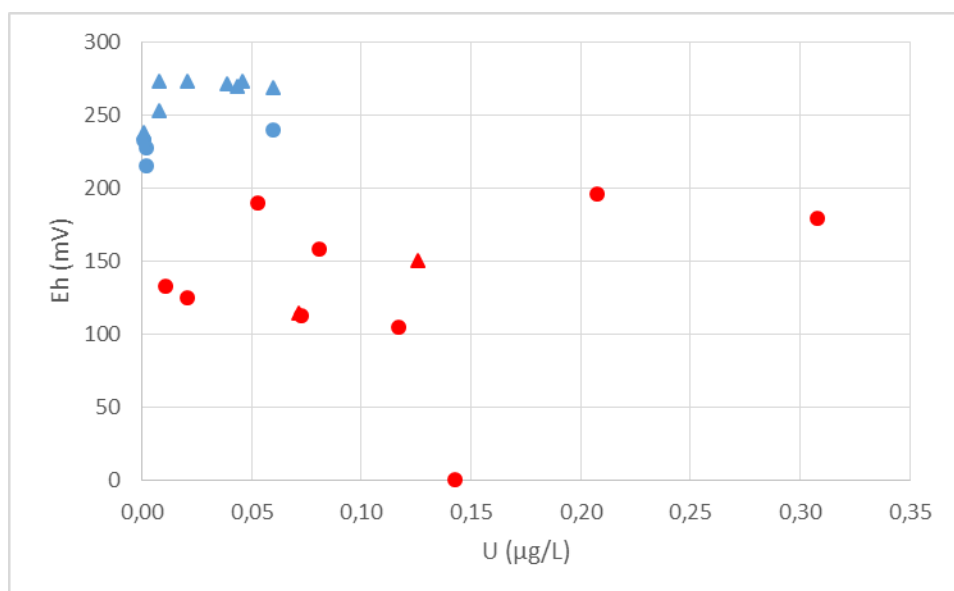


Figura 107 - Relação entre concentração de urânio e Eh. (Correlação de Pearson = - 0,39; P-value = 0,0649).

Na Figura 108 observa-se uma forte correlação positiva entre a concentração de urânio e a condutividade elétrica das amostras coletadas. Tanto a Correlação de Pearson (0,55) quanto o valor da probabilidade (P-value = 0,0071) comprovam que este resultado é muito

significativo estatisticamente. O gráfico abaixo mostra que a concentração de urânio é maior nas amostras de água mais carregadas em espécies iônicas, em sua maioria representadas pelas águas de Caldas Novas, ao passo que as amostras coletadas em Rio Quente exibem concentrações baixas de urânio juntamente com baixos valores de condutividade.

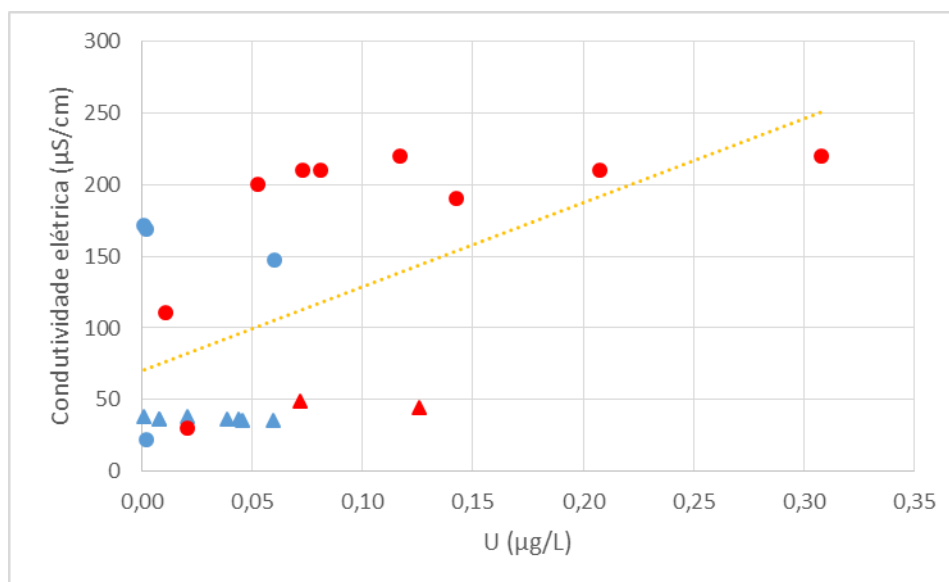


Figura 108 - Correlação positiva forte entre concentração de urânio e condutividade elétrica. (Correlação de Pearson = 0,55; P-value = 0,0071 - muito significativo estatisticamente).

Na Figura 109 vemos uma forte correlação positiva entre cálcio e urânio que se mostrou estatisticamente significativa (Correlação de Pearson = 0,49; P-value = 0,0173). Porém, para os demais cátions, também dispostos na Figura 109, não foram obtidas correlações significativas, e o mesmo se repetiu para a correlação com sílica na Figura 110.

No gráfico da Figura 109, tanto o urânio quanto o cálcio estão presentes em maiores quantidades em pHs levemente alcalinos. Os cátions de cálcio são responsáveis, em parte, pela alcalinidade das águas pois são de metais alcalino-terrosos. Além disso, a associação de cálcio com os ânions bicarbonatos e a consequente associação deste último com os radicais de urânio também explica o motivo pela qual esta correlação positiva forte foi encontrada. Em pHs mais fortemente alcalinos, o cálcio presente em solução se enriquece até atingir o índice de saturação da calcita, onde ocorre a precipitação de carbonato de cálcio e remoção dos cátions de cálcio que estavam em solução. Entretanto, o ponto de saturação da calcita ainda não foi atingido na faixa de pH das amostras coletadas, e o cálcio se mantém abundante em condições levemente ácidas a levemente alcalinas.

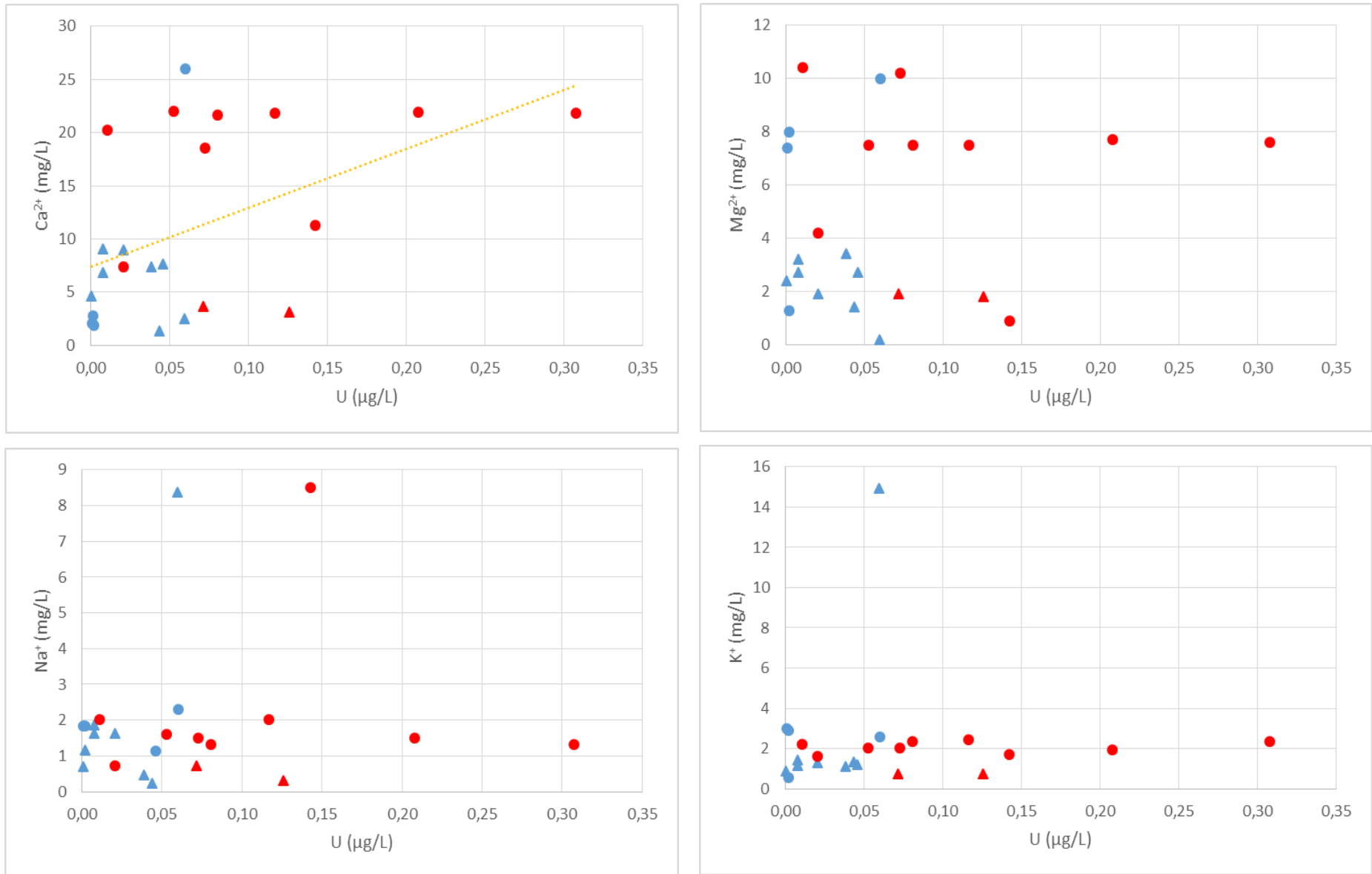


Figura 109 - Relação entre cátions maiores e concentração de urânio nas águas.

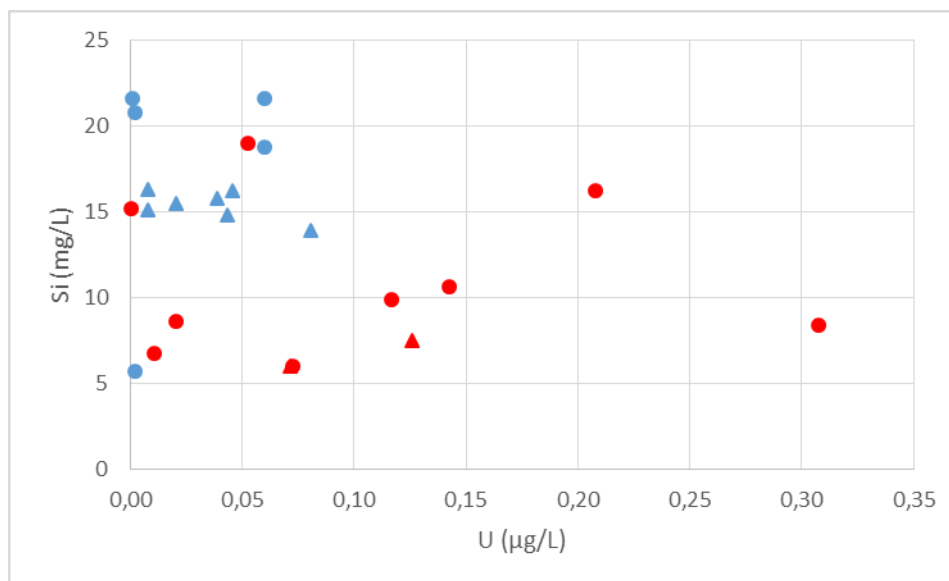


Figura 110 - Relação entre concentração de urânio e teor de sílica.
(Correlação de Pearson = - 0,27; P-value = 0,2086).

Na Figura 111 podemos observar a relação entre o teor de urânio e radônio que não se mostrou estatisticamente significativa. Por ser um produto de decaimento do ^{238}U era de se esperar que quanto maior a concentração de urânio maior a concentração de ^{222}Rn . Porém, o que vemos na prática é que a amostra com o maior teor de Rn não possui o maior teor de U. A amostra com maior teor de U, por sua vez, apresenta apenas 1/5 do valor máximo encontrado para Rn. Segundo Bonotto (1993), a liberação de ^{222}Rn em águas subterrâneas está fortemente relacionada com a área da superfície específica das rochas do aquífero, ou seja, altos valores de ^{222}Rn estão diretamente ligados a altos valores de área de superfície específica. Podemos então concluir que, enquanto o aumento na Razão de Atividade de urânio dissolvido é quimicamente controlado por diferentes taxas de dissolução sob as condições redutoras do aquífero, enquanto a liberação de ^{222}Rn é principalmente controlada pela área superficial específica do aquífero.

Segundo Bonotto (2004), temperaturas acima de 25°C já são suficientes para diminuir a estabilidade dos complexos de carbonato de uranila, favorecendo a precipitação de uraninita. Porém, o autor constatou a partir de dados de um sistema à temperatura de 100°C que a variação de temperatura afeta apenas as proporções relativas do urânio transportado como carbonato, bicarbonato ou tricarbonato de uranila.

Dong et al. (2005) conduziram experimentos em laboratório para entender como a influência de Ca^{2+} e calcita afetam a sorção de U^{6+} . O comportamento sensível do cálcio face ao aumento de pH diminui sua concentração nas águas diante da menor oscilação. Portanto,

quedas nos valores de concentração de cálcio refletem a perda de Ca^{2+} via precipitação de CaCO_3 . Os autores descobriram que a sorção em soluções com equilíbrio de calcita mostrou adsorção máxima de U^{6+} em pH 8,4. Em contraste, os sistemas sem cálcio mostraram a maior adsorção em pH 6,0–7,2. Para sistemas pré-saturados em calcita, o U^{6+} aquoso foi cada vez mais dominado por $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0_{(\text{aq})}$ em pH <8,4, ou seja, a formação de $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0_{(\text{aq})}$ é o que suprime a adsorção de U^{6+} . Acima de pH 8,4, a especiação de U^{6+} aquoso foi dominada por $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ em todas as soluções. Os autores concluíram portanto que, a presença de Ca^{2+} dissolvido em águas é sim um fator limitante na sorção do urânio em águas com pH < 8,4.

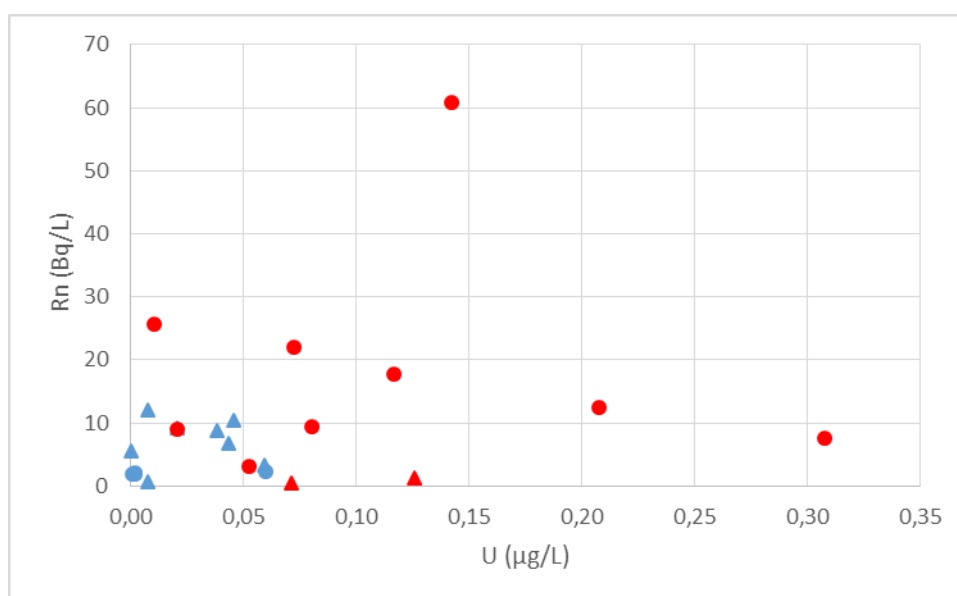


Figura 111 - Relação entre a concentração de urânio e a concentração de atividade de radônio. (Correlação de Pearson = 0,25; P-value = 0,2537).

Na Figura 112 vemos uma correlação positiva entre a concentração de urânio e de bicarbonato. O bicarbonato foi o ânion mais abundante nas águas coletadas em todos os pontos do complexo termal, sejam eles provenientes de cotas rasas ou profundas. Este ânion é uma importante espécie química do sistema carbonático e, dentro da faixa de pH 6 – 9 onde se encontram a maioria das águas naturais, é a mais abundante (Figura 113). Porém, é apenas acima de pH 9, quando o bicarbonato se transforma em carbonato, que ocorre a complexação com os íons uranila. Nenhuma das amostras registrou pH acima de 8,02, porém, o diagrama Eh-pH de Langmuir (1978) da Figura 114 estima que na maioria das amostras o urânio está complexada com íons carbonato, salvo as devidas proporções já que o diagrama foi proposto para águas a 25°C e as águas coletadas atingem o dobro desta temperatura.

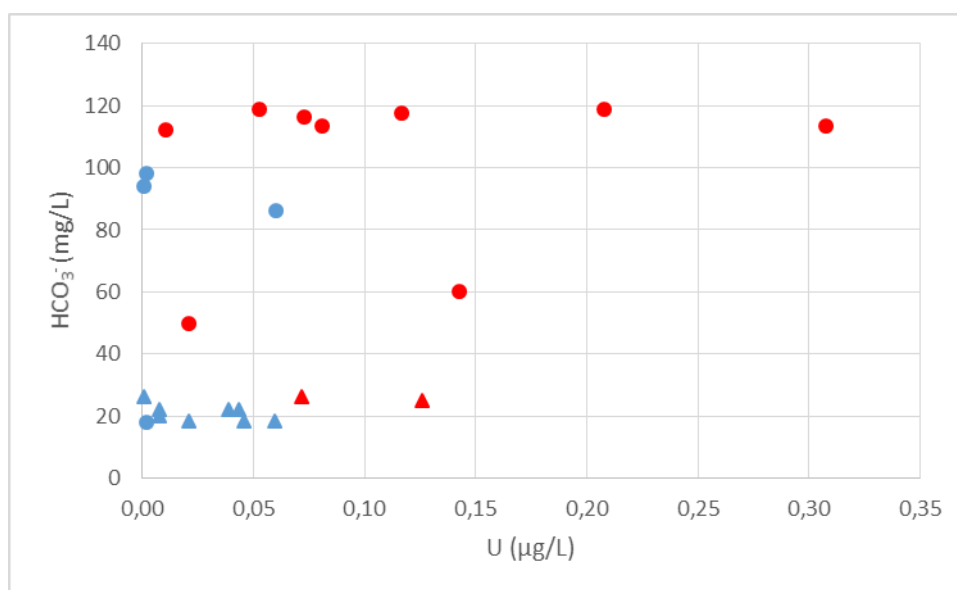


Figura 112 - Relação entre concentração de urânio e concentração de bicarbonato. (Correlação de Pearson = 0,41; P-value = 0,0516).

Em pH's naturais os íons de uranila tendem a se complexar com fosfatos, e em pH's mais ácidos com fluoretos, como já discutido anteriormente e exemplificado por Silveira & Bonotto (1995) no gráfico da Figura 115. A correlação positiva encontrada poderia significar que as duas espécies químicas, urânio e bicarbonato, exibem este paralelismo por conta da evolução geoquímica do aquífero. Ambas as espécies apresentam menores concentrações nas águas de Rio Quente e maiores concentrações nas águas de Caldas Novas, indicando uma possível transição de profundidades rasas para regiões mais profundas e confinadas do aquífero, dando uma noção inclusive do direcionamento do fluxo subterrâneo dessas águas.

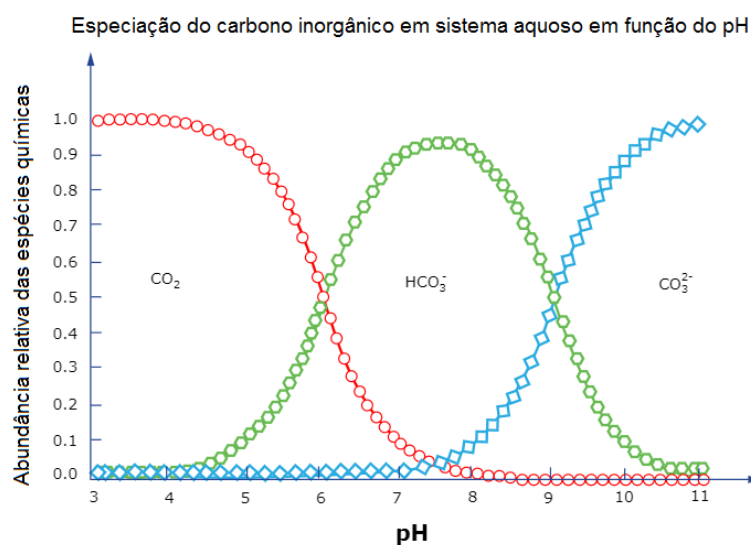


Figura 113 - Distribuição relativa dos três principais espécimes de carbono inorgânico dissolvido em águas em função do pH.

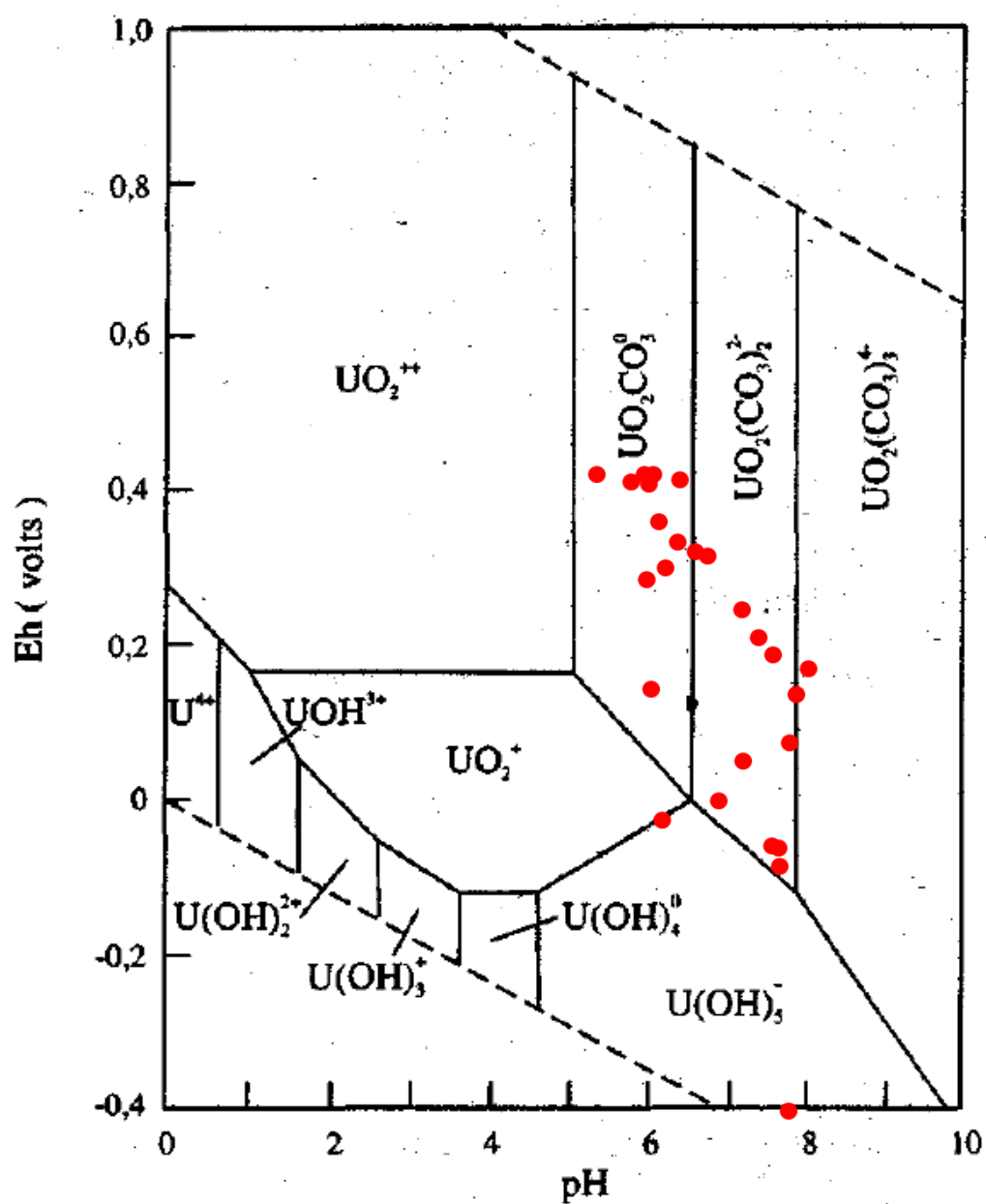


Figura 114 - Representação dos dados obtidos para as águas subterrâneas do Complexo Termal de Caldas Novas no diagrama Eh-pH de Langmuir (1978) ilustrativo da importância das valências +4, +5, e +6 do urânio. Adaptado de Silveira e Bonotto (1995).

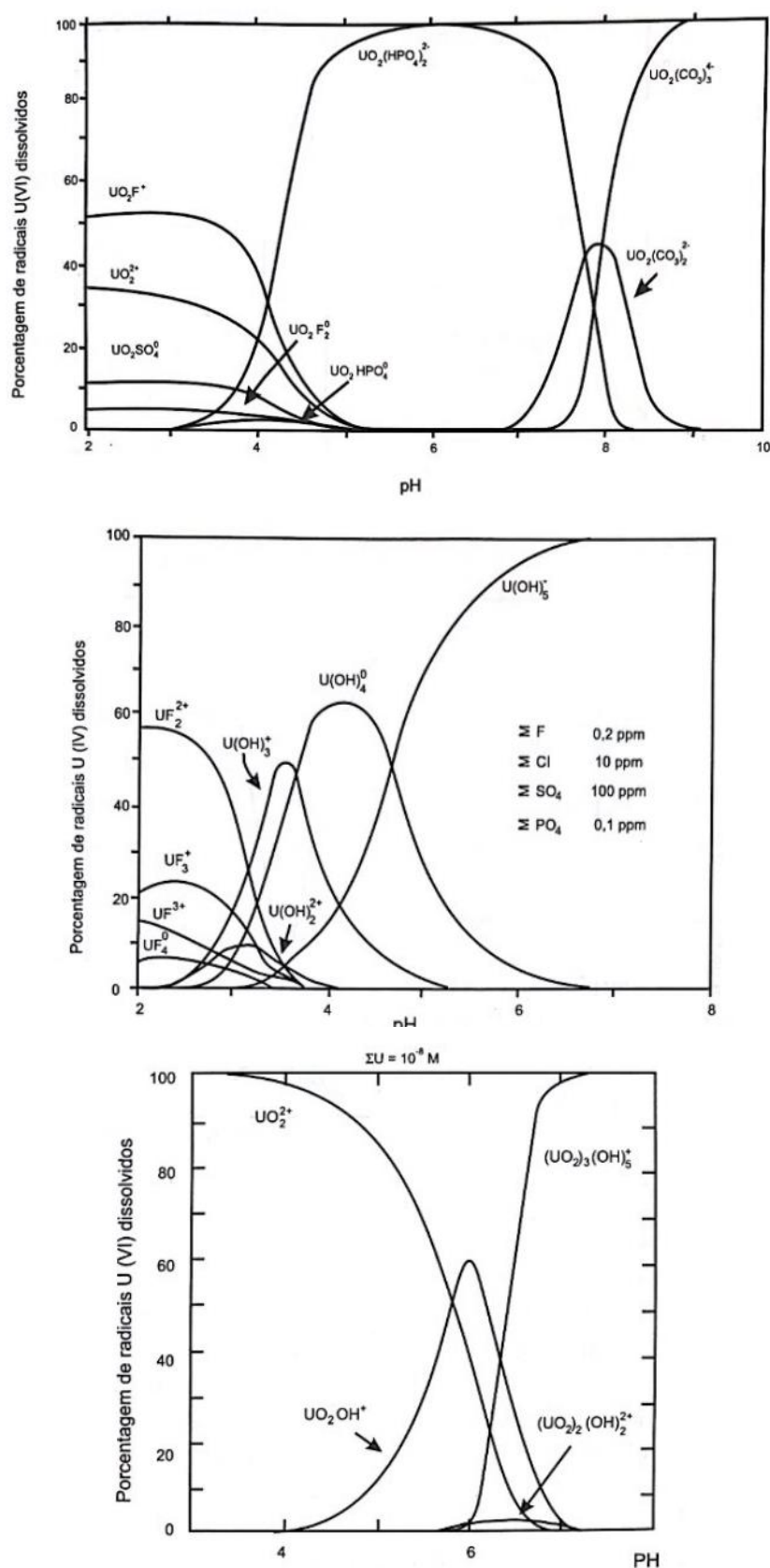


Figura 115 - Distribuição dos complexos uranila (VI), uranosos (IV) e hidroxauranila (VI) em função do pH para algumas concentrações típicas de radicais nas águas subterrâneas do Rio Wind. Extraído de Silveira & Bonotto (1995) apud Langmuir (1978).

7.7.1 Razão da Atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Isótopos ^{234}U e ^{238}U geralmente encontram-se em desequilíbrio radioativo em águas superficiais e subterrâneas. Esse desequilíbrio decorre da interação água-rocha e do processo de recuo sofrido pelo núcleo emissor alfa ^{234}Th , com o deslocamento do ^{234}U para fora do mineral, que resulta em razões de atividade superiores à unidade. Além disso, neste deslocamento o urânio torna-se oxidado, passando para a forma hexavalente, o que facilita a sua lixiviação da rocha para a água (IVANOVICH & HARMON, 1992).

Bonotto (1993) afirma que o aumento de ^{234}U em solução está relacionado ao grau de intemperismo dos aquíferos, pois altos valores de Razão de Atividade estão diretamente relacionados a altas taxas de dissolução. Os resultados das razões de atividade neste trabalho variaram de 0,672 a 6,667. A variação desses valores foi explicada por Silveira & Bonotto (1995) da seguinte forma:

- Razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 0$ denota a ocorrência de ^{234}U abaixo dos limites de detecção;
- Entre 1 e 2 situam-se as razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ normais, obtidas pela maioria dos pesquisadores;
- Abaixo de 1 situam-se as baixas razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, anormais nas águas subterrâneas devido o efeito do recuo alfa e explicáveis a partir da remobilização da acumulação na escala de tempo de 105 mil anos (acumulação em dispersão);
- Acima de 2 situam-se as altas razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ originadas pela introdução de átomos de ^{234}U em solução devido o processo de recuo alfa, ocorrendo provavelmente onde o teor de urânio dissolvido na água diminui concomitantemente com o aumento de sua concentração no estrato hospedeiro (acumulação em formação).

As amostras 5, 6 e 7 coletadas em Rio Quente, e as amostras 10, 13, 14, 16 e 21 coletadas em Caldas Novas forneceram valores de razão de atividade superiores a 2. Todas essas águas são provenientes de fontes subterrâneas termais, com exceção da amostra 7 que foi coletada de uma nascente fria dentro do Parque das Fontes. A Figura 116 mostra os teores de urânio e razões isotópicas $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ para as águas coletadas neste estudo. Elas foram inseridas em um diagrama criado por Coward & Osmond em 1980 que classifica bidimensionalmente o sistema de águas subterrâneas de acordo com esses parâmetros (SILVEIRA & BONOTTO, 1995), delimitando diferentes áreas e o que está acontecendo com o urânio em cada uma

delas. A maioria das amostras foram classificadas como “Normal Redutor”, o que significa que características redutoras predominam no ambiente de circulação das águas e que elas teriam lixiviado estratos contendo baixa concentração de urânio, ou seja, não portadores de acumulação deste elemento (SILVEIRA & BONOTTO, 1995). Às amostras com razão de atividade maior que 3 uma outra classificação foi atribuída, denominada “Subjacente à Acumulação em Formação”, que também reflete condições redutoras mas onde já poderiam estar ocorrendo acumulações nas proximidades.

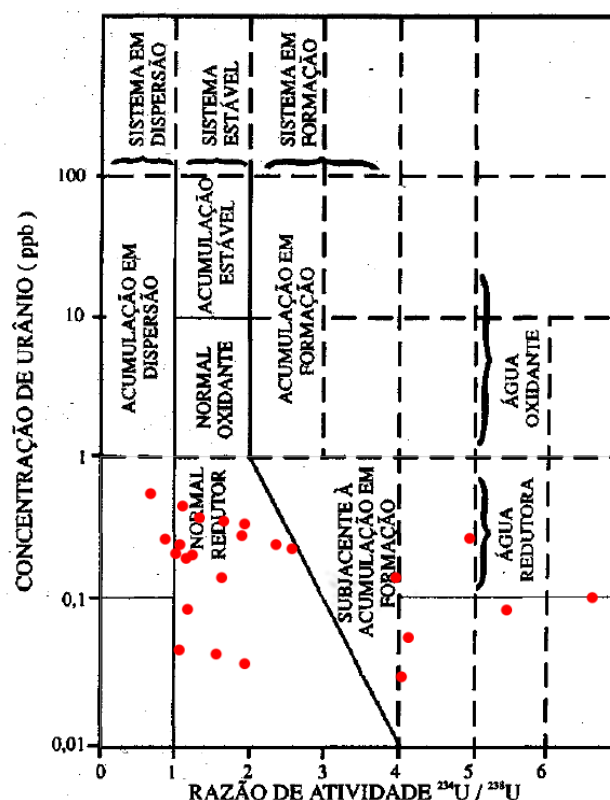


Figura 116 - Representação dos dados obtidos para as águas subterrâneas de Rio Quente (GO) e Caldas Novas (GO) no diagrama de Cowart & Osmond (1980), ilustrando a variação da concentração de urânio pela razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Adaptado de Silveira & Bonotto (1995).

Estudos de Osmond et al. (1968) sugeriram que a razão da atividade e a concentração de urânio podem ser usadas como propriedades conservativas, ou seja, a variação na razão da atividade ocorria apenas quando o urânio fosse adicionado no sistema, seja pela lixiviação de rochas ou pela mistura com outras águas contendo urânio. Desse modo, a razão da atividade não seria afetada por questões de diluição, precipitação ou mudanças no estado químico (SILVEIRA & BONOTTO, 1995). Uma relação simples foi proposta onde se uma água 1 se misturasse com uma água 2 produziria uma água 3, cada uma com seu teor de urânio

dissolvido. A água resultante T possui valores de razão de atividade e inverso de concentração de urânio pertencentes à reta que une os dados relativos às águas 1 e 2, conforme ilustra a Figura 117. Quando se tem três águas de diferentes procedências, caracterizadas por distintos valores de concentração de U e razão de atividade, da sua mistura poderá resultar uma água cujos valores de R.A. e $1/U$ inserem-se dentro de um triângulo formado pelos dados relativos aos três componentes (MANCINI & BONOTTO, 2021).

Osmond et al. (1974) propuseram que fosse construído um gráfico correlacionando a razão da atividade com o inverso da concentração de urânio. O padrão resultante seria uma variação linear no caso de 2 membros, e uma variação bidimensional no caso de 2, 3 ou mais membros.

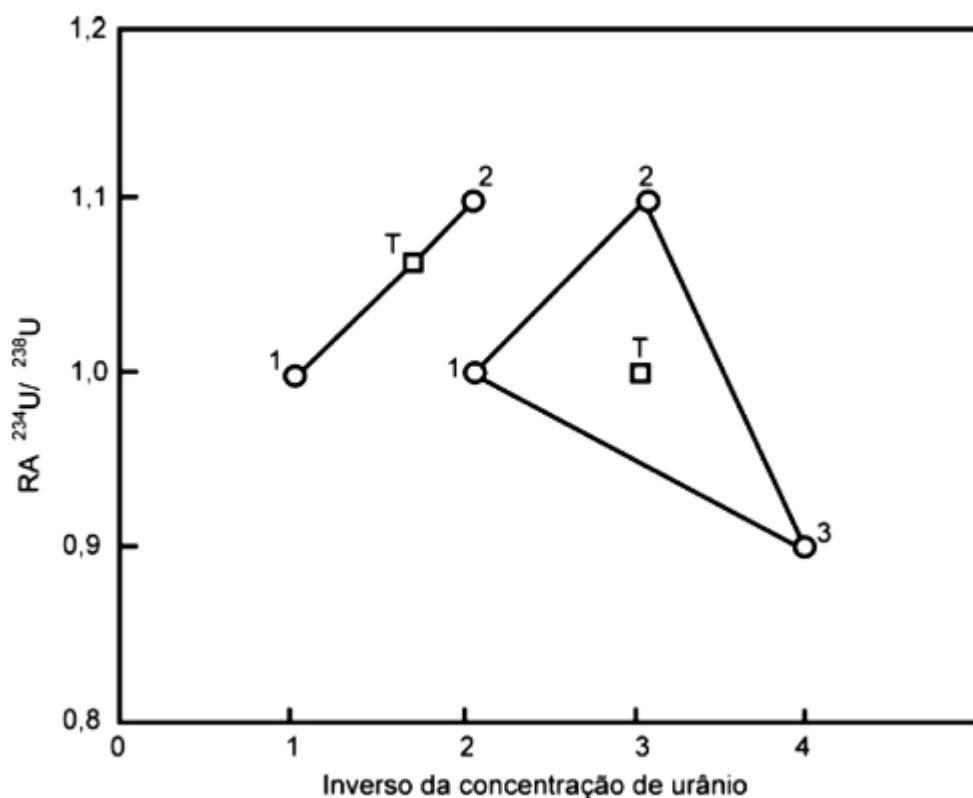


Figura 117 - Modelo para dedução de proporções de misturas. 1, 2, 3 = águas que se misturam; T = água resultante. Extraído de Mancini & Bonotto (2021).

As Figuras 118 a 121 mostram gráficos da Razão de Atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ pelo inverso da concentração de urânio, com propostas de diferentes misturas de águas que podem ocorrer no Complexo Termal de Caldas Novas.

Na Figura 118 estão as amostras coletadas apenas em Rio Quente onde foram observados 3 tipos de mistura diferentes segundo o modelo de Osmond et al. (1974), destacadas pelas linhas vermelha (mistura 1), roxa (mistura 2) e verde (mistura 3).

A linha vermelha da Figura 118 revela a mistura das amostras 1-4 (extremidade esquerda), coletadas no Parque das Fontes, com a amostra 9 coletada no Camping Esplanada (extremidade direita), tendo como resultante a amostra 8 coletada na Calha do Rio Quente. Como já descrito anteriormente, a amostra da Calha recebe todo o aporte de água termal utilizado no parque, isso quer dizer que as amostras 1-4 estão diretamente relacionadas a ela, fazendo parte de sua composição. A amostra 9, coletada no Camping Esplanada, é uma água reaproveitada das águas que saem do Hot Park. Após o tratamento e descarte para o ambiente, as águas ainda quentes saem do parque sob a forma de um rio (o renomado “Rio Quente”) e são reaproveitadas por pequenos estabelecimentos para fins de recreação. Por estarem localizadas à montante da amostra 9, as águas 1-4 e 8 inevitavelmente fazem parte de sua composição. Por este motivo abre-se o questionamento se a amostra 9 não deveria ser a água resultante por este método de avaliação de misturas.

A linha roxa na Figura 118 revela a mistura da amostra 5 (extremidade esquerda) coletada da nascente termal do Parque das Fontes, com a amostra 9 (extremidade direita) coletada no Camping Esplanada, resultando na amostra 7, uma água superficial fria coletada em nascente dentro do Parque das Fontes. Novamente abre-se o questionamento sobre a coerência de haver algum vínculo entre duas amostras de água termal resultando na composição química de uma nascente fria.

A linha verde na Figura 118 revela a mistura da amostra 5 (extremidade superior) com as amostras 1-4 (extremidade inferior), onde a amostra 6, um pouco à esquerda da linha verde, seria a água resultante. Esta correlação se apresenta mais razoável que as anteriores já que as amostras 1 a 6 foram todas coletadas de dentro do Parque das Fontes, situadas a poucos metros uma da outra. Conclui-se portanto que proporções de 1, 2, 3, 4 e 5 resultam na água termal 6.

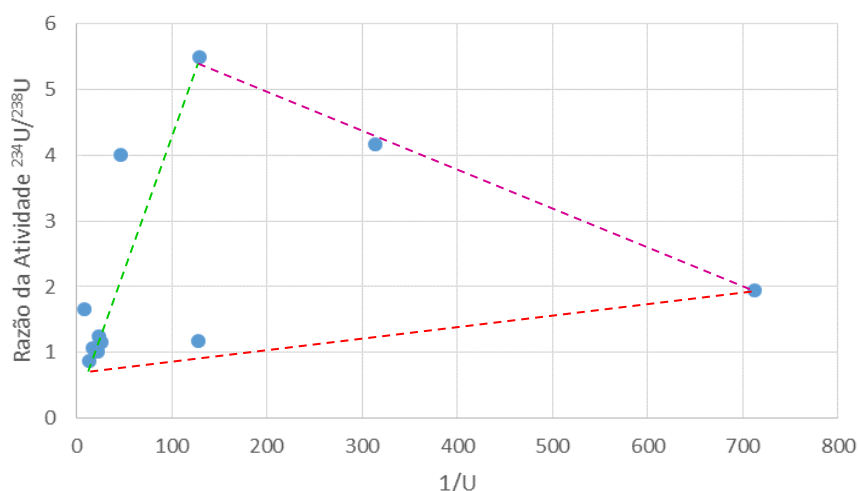


Figura 118 - Correlação entre a razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e o inverso da concentração de urânio para as águas coletadas em Rio Quente (GO). Linha tracejada vermelha: mistura 1; Linha tracejada roxa: mistura 2; Linha tracejada verde: mistura 3.

Na Figura 119 estão as amostras coletadas apenas em Caldas Novas onde foram observadas 2 tipos de misturas, destacadas pelas linhas vermelha (mistura 1) e verde (mistura 2). A linha preta não revelou mistura entre águas.

A linha vermelha na Figura 119 revela a mistura entre a amostra 20 (extremidade esquerda) coletada no Parque da Lagoa Quente, com a amostra 10 (extremidade direita) também coletada no Parque da Lagoa Quente, contribuindo para a formação de duas águas resultantes, a amostra 12 (Rio Pirapitinga) e a amostra 11 (poço cozinha-ovo), ambas coletadas nas dependências do Parque da Lagoa Quente. Essas nascentes termais surgem às margens do Rio Pirapitinga sendo comum, inclusive, a invasão de água do rio dentro dos poços termais em épocas de cheia (Figuras 122, 123 e 124). É muito plausível que esteja ocorrendo misturas entre elas, especialmente no caso do Rio Pirapitinga que é a única amostra de água superficial utilizada na avaliação, ficando evidente a contribuição das fontes termais em sua composição de urânio.

A linha verde na Figura 120 revela a mistura entre a amostra 16 (extremidade superior), coletada no CTC Hotel no centro de Caldas Novas, com a amostra 20 (extremidade inferior), coletada no Parque da Lagoa Quente. As águas resultantes foram as amostras 13 (Lagoa Quente), 14 (Pousada Costa Machado), 17 (CTC Hotel), 18 (Lagoa Quente Flat Hotel), 19, 21, 22 (Parque da Lagoa Quente) e 24 (Fonte Sulfurosa). Dadas as devidas proporções, todas essas amostras parecem ser fruto de misturas entre as águas que ocorrem na zona central de Caldas Novas e na zona nordeste da cidade.

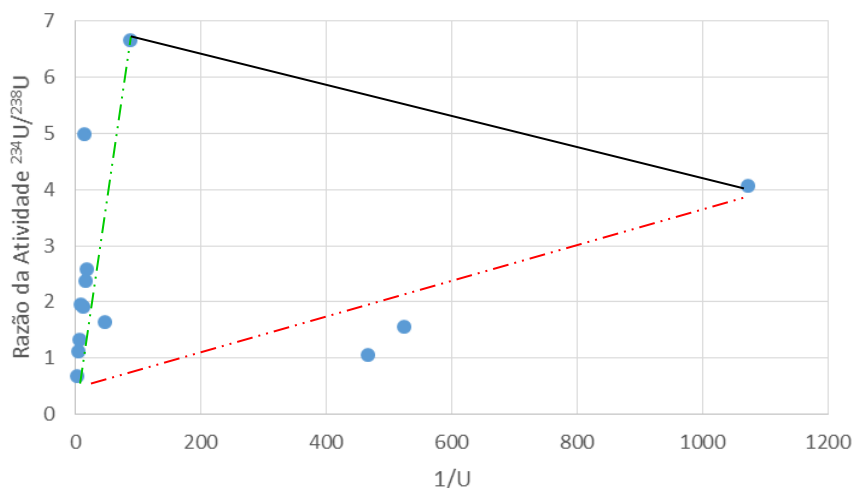


Figura 119 - Correlação entre a razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e o inverso da concentração de urânio para as águas coletadas em Caldas Novas (GO). Linha tracejada vermelha: mistura 1; Linha tracejada verde: mistura 2.

Na Figura 120 estão todas as amostras coletadas neste estudo, com destaque em preto para as águas coletadas dentro do Hot Park. Este gráfico evidencia o posicionamento dessas águas (em preto) dentro do contexto geral do Complexo Termal de Caldas Novas. Podemos observar que as águas coletadas no Parque das Fontes (1 a 6) se projetam próximas a uma mesma reta de mistura, destacada pela linha vermelha tracejada e formada pelas amostras 16 (superior) e 20 (inferior). Várias amostras coletadas em Caldas Novas também aparecem como águas resultantes nesta linha vermelha, como algumas águas coletadas no Parque da Lagoa Quente e a Fonte Sulfurosa. À direita da reta tracejada vemos duas amostras em preto que aparecem mais isoladas, se distanciando da tendência geral das amostras do Parque das Fontes. Uma delas é a amostra da calha, canalização que recebe o aporte de todas as fontes termais do resort, e a outra é proveniente da nascente fria. Isso revela que, apesar da proximidade do local de coleta dessas amostras, suas composições são resultantes de misturas diferentes das demais.

Na Figura 121 estão todas as amostras coletadas, com destaque em rosa para as águas coletadas dentro do Parque da Lagoa Quente, a nordeste da cidade de Caldas Novas. O que se observou de diferente neste gráfico é que existem duas misturas principais, uma representada pela linha laranja referente à campanha de coleta realizada em 2014 durante o período chuvoso, e outra representada pela linha verde referente à campanha de coleta realizada em 2018 durante a estiagem. Ao analisar a figura vemos que os pontos rosas próximos à linha laranja são mais concentrados em urânio (0,053 a 0,308 $\mu\text{g/L}$), enquanto que os pontos rosas próximos à linha verde são menos concentrados em urânio (0,001 a 0,002 $\mu\text{g/L}$). Isso mostra

como amostras de um mesmo ponto de coleta podem se comportar e variar a composição ao longo do tempo e/ou de acordo com a sazonalidade.

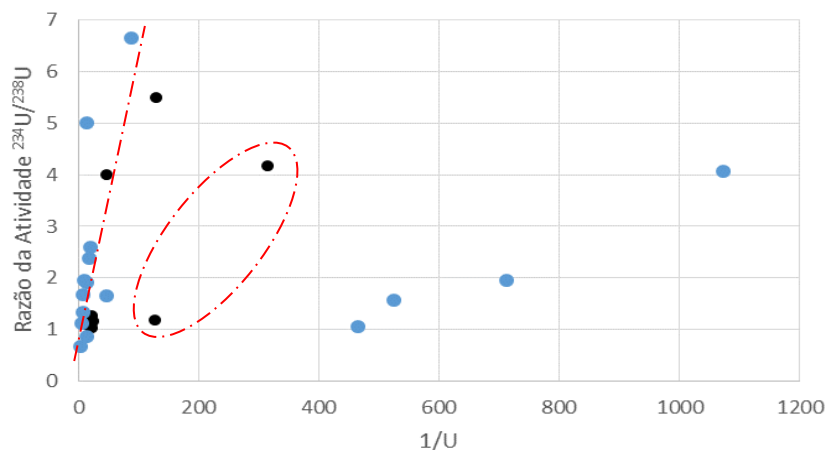


Figura 120 - Correlação entre a razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e o inverso da concentração de urânio para todas as águas coletadas no estudo, com destaque em preto apenas para as amostras coletadas no Hot Park em Rio Quente (GO). Linha vermelha tracejada: Minas 1 a 6 do Parque das Fontes; Círculo vermelho tracejado: nascente fria e calha.

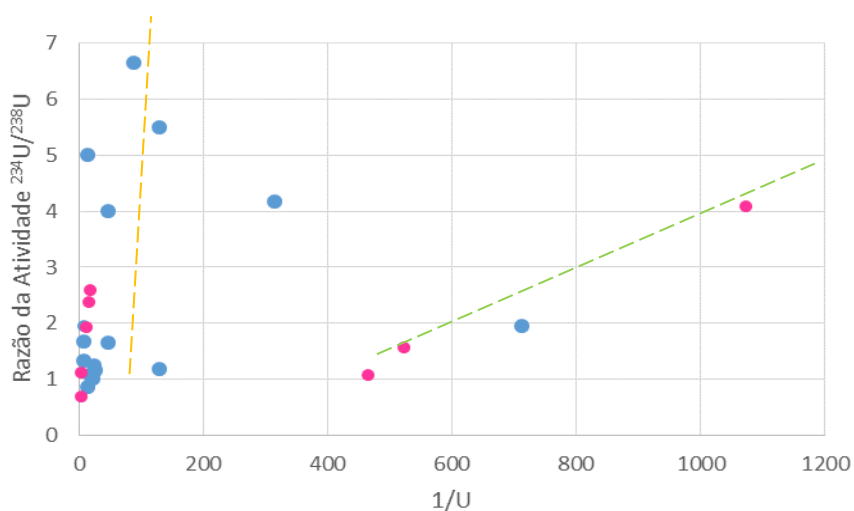


Figura 121 - Correlação entre a razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e o inverso da concentração de urânio para todas as águas coletadas no estudo, com destaque em rosa apenas para as amostras coletadas no Parque da Lagoa Quente. Linha tracejada laranja: Campanha de 2014; Linha tracejada verde: Campanha de 2018.



Figura 122 - A água do rio Pirapitinga invade as barreiras construídas para preservar os poços termais e acaba inundando-os. Fonte: <https://muitaviagem.com.br/destino/caldas-novas/>



Figura 123 - Foto mostrando a distância que os poços termais ficam das margens do rio Pirapitinga. Fonte: <https://www.caldasnovasgo.com.br/clubes-e-parques/48/lagoa-termas-parque>

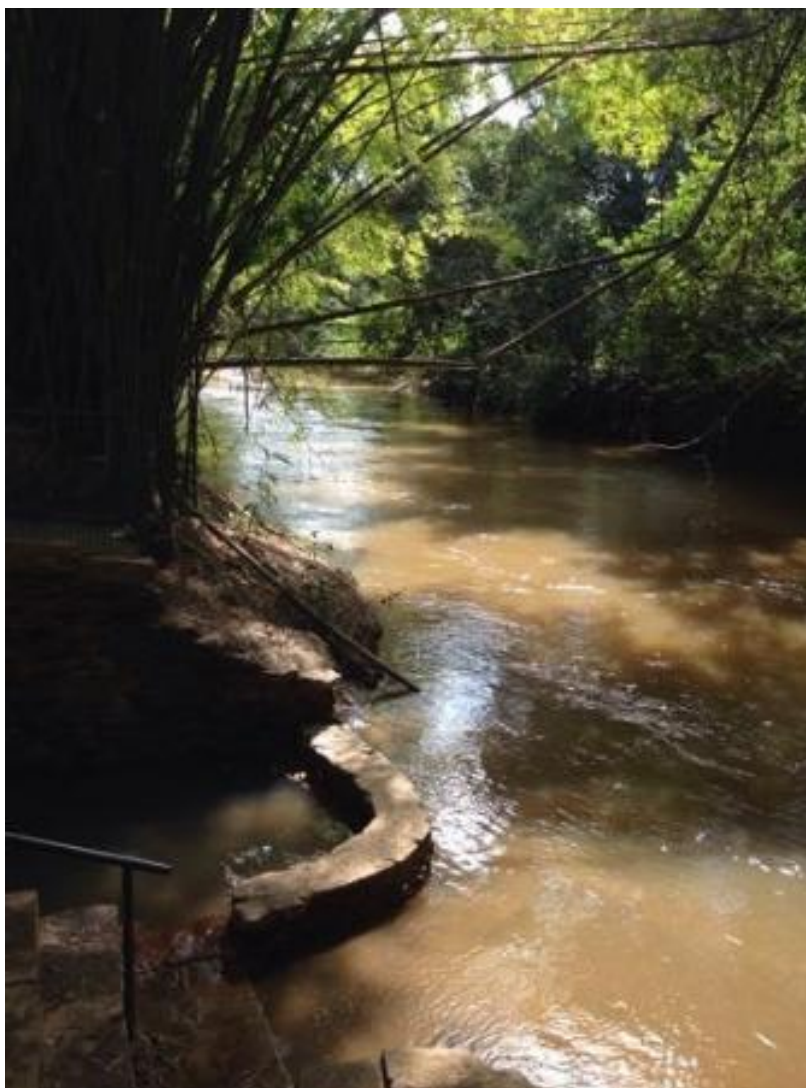


Figura 124 - Rio Pirapitinga na cheia invadindo os poços termais do Parque da Lagoa Quente em Caldas Novas. Fonte: Trip Advisor. Disponível em: https://www.tripadvisor.com.br/LocationPhotoDirectLink-g1012170-d2349354-i131815172-Lagoa_Quente_de_Pirapitinga-Caldas_Novas_State_of_Goias.html.

7.8. Análises por fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios X é uma técnica que permite analisar uma rocha em termos de óxidos, fornecendo informações qualitativas e quantitativas sobre sua composição, especialmente no que se refere a elementos maiores. Baseado nesta metodologia, as três amostras de rocha coletadas em campo foram analisadas nas dependências do LaboGeo (Laboratório de Geoquímica, Apêndice D) para obtenção dos teores dos elementos maiores (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P e perda ao fogo), e seus resultados estão sumarizados na tabela 14.

As três amostras coletadas são formadas majoritariamente por óxidos de silício, especialmente a amostra MLRQ-3, constituída quase que em sua totalidade (96,44%) por este elemento, provavelmente sob a forma de minerais de quartzo. Secundariamente, as amostras MLRQ-1 e MLRQ-2 são compostas por óxidos de alumínio, totalizando 85% e 86% respectivamente em peso de SiO_2 e Al_2O_3 , parâmetros típicos de rochas suportadas por aluminossilicatos.

Subordinadamente foram encontrados óxidos de potássio, ferro, magnésio, sódio, cálcio, titânio, e fósforo. O óxido de manganês foi encontrado apenas na amostra MLRQ-1. Esses elementos entram na formação dos principais minerais formadores de rochas (feldspatos, biotita, muscovita), minerais acessórios de rochas (apatita, turmalina, pirita), e também como minerais resultantes do intemperismo (óxidos e hidróxidos de ferro e manganês).

Os dados de perda ao fogo (LOI – *Loss on Ignition*) representam a massa de umidade e material volátil presente em uma amostra. A perda de materiais voláteis geralmente consiste em "água combinada" e dióxido de carbono de carbonatos, que estão presentes em muitos materiais orgânicos que ocorrem naturalmente dentro da estrutura cristalina dos minerais. Nas amostras analisadas os dados indicam porcentagem maior nas amostras MLRQ-1 e MLRQ-2.

Tabela 14 – Resultados da fluorescência de raios-X para elementos maiores nas amostras de rocha coletadas neste estudo. Valores em %.

Amostra	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI	Soma
MLRQ – 1	68,98	0,64	16,05	2,77	0,01	1,78	0,04	0,06	6,03	0,04	3,07	99,47
MLRQ – 2	69,06	0,68	17,09	2,25	0,00	1,71	0,05	0,11	6,02	0,03	3,14	100,14
MLRQ – 3	96,44	0,08	1,60	1,18	0,00	0,02	0,05	0,04	0,01	0,03	0,56	100,01

7.9. Descrição de lâminas petrográficas

Foram coletadas três amostras de rocha nas dependências da Pousada do Rio Quente e, para cada uma delas foi feita uma lâmina petrográficas (Figuras 125 a 127). Tais lâminas, denominadas MLRQ-1, MLRQ-2 e MLRQ-3, estão descritas a seguir.

7.9.1. MLRQ-1

A descrição petrográfica revelou que se trata de uma rocha anisotrópica com estrutura orientada (difusamente bandada) de aspecto filítico com filetes/veios de quartzo (textura granoblásticas ou de calçamento) de espessuras normalmente inferior a 150 μm , concordante, semi-concordante e discordante, localmente desenhando dobras, e localmente associada a cristais pseudotabulares de biotita castanha amarelada.

A foliação observada é grosseiramente paralela ao bandamento sedimentar (So), marcada pela isorientação ótica de cristais de sericita/muscovita, de textura variável em relação às bandas do So. A textura é lepidoblástica com intercalações de domínios granoblásticos descontínuos, de granulação fina a muito fina, com média da ordem de 50 μm a 100 μm , com os maiores cristais de quartzo, que estão nos veios, raramente atingindo 300 μm na maior dimensão. Ocorrem alguns pseudomorfos euedrais a subedrais de textura poiquiloblástica que chegam a atingir 500 μm na maior dimensão ou diâmetro.

Visualmente podemos estimar uma composição modal composta aproximadamente por 70% de muscovita fina ou sericita, 20% de quartzo, 5% de biotita, 3% de feldspato potássico, além de elementos menores como óxidos e hidróxidos de ferro e minerais opacos que contribuem com cerca de 1% cada. Minerais como a turmalina estão presentes apenas como traços.

A muscovita/sericita ocorre como delgadas palhetas intercrescidas, constituindo bandas definidas, embora descontínuas. Possuem tamanhos variados, sendo os maiores cristais observados com tamanho de aproximadamente 120 μm , predominando cristais menores que 50 μm . Nos domínios essencialmente filossilicáticos as dimensões dos cristais não ultrapassam 20 μm e, ocorrem orientados, gerando uma estrutura finamente laminada.

O quartzo e o feldspato potássico ocorrem como cristais anédricos, dispersos em meio aos filossilicatos, com hábito granular, em sua maioria angulosos, com baixa esfericidade, com tamanhos que variam entre 20 μm a 150 μm . Nos domínios granoblásticos predominam

cristais com tamanhos da ordem de 50 μm . Nas vênulas/veios os cristais de quartzo chegam a atingir dimensões de até 500 μm , dispostos de forma gerar textura granular engrenada.

A biotita ocorre dispersa pela lâmina, orientada segundo a foliação. Ocorre como cristais subédricos a anédricos intersticiais, com dimensões da ordem de 50 μm a 100 μm . Apresentam pleocroísmo amarelo a amarelo palha. Nas vênulas/veios de quartzo os cristais de biotita são maiores com dimensões da ordem de 250 μm , podendo atingir 350 μm . Os cristais nestes domínios possuem pleocroísmo forte em tons marrom, castanho amarelado, amarelo e amarelo palha e, ocorrem formando agregados não orientados segundo a foliação.

Os opacos, os óxidos e os hidróxidos de ferro ocorrem frequentemente associados, preenchendo fraturas e associados à biotita, localmente formando trilhas/filetes bem definidos ou não, muitas vezes com aspecto pulverulento. Localmente os opacos (pirita) ocorrem como cristais euédricos a subédricos, dispersos pela lâmina, com formas cúbicas, octaédricas e dodecaédricas, localmente parcialmente alterados para óxidos e hidróxidos de ferro. O tamanho médio dos cristais de opacos é da ordem de 200 μm , podendo atingir 600 μm . A turmalina constitui pequenos cristais subedrais (arredondados) dispersos pela lâmina, raramente atingindo mais de 70 μm de tamanho. Apresenta pleocroísmo em tons de verde.

A partir dos parâmetros mineralógicos e petrológicos acima percorridos, essa rocha pode ser classificada de um modo geral como um metassedimento metamorfoisado (metargilito ou metassiltito) em fácies xisto verde baixa a média, chegando à zona da biotita. Mais especificamente, podemos dizer que se trata de um biotita-quartzo-sericita/muscovita filito ou xisto fino.

7.9.2. MLRQ-2

A análise petrográfica revelou uma rocha levemente anisotrópica, com xistosidade (foliação) incipiente de granulação fina a muito fina. A foliação é marcada pela orientação de filossilicatos finos, com textura predominantemente lepidoblástica, com domínios anisotrópicos, marcando um bandamento So. Localmente ocorrem porfiroblastos com aspecto poiquilítico de minerais opacos pós-Dn.

Visualmente, podemos estimar que a composição modal desta lâmina é formada por aproximadamente 50% de muscovita fina/sericita, 45% de quartzo e 3 % de feldspato potássico. Biotita, óxidos e hidróxidos de ferro contribuem com 1% cada, enquanto que minerais opacos e turmalinas aparecem como minerais traço.

A muscovita/sericita ocorre como delgadas palhetas subédricas, isorientadas ou não e, ocorrem predominantemente como cristais intercrescidos associados a cristais de quartzo e feldspato potássico. Possuem tamanhos variados, geralmente menores que 30 μm , sendo os maiores cristais observados com dimensões da ordem de 40 μm a 60 μm .

O quartzo e o feldspato potássico ocorrem como cristais anédricos, dispersos em meio aos filossilicatos, com hábito granular, em sua maioria com baixa esfericidade, constituindo bandas difusas e descontínuas. Possuem dimensões da ordem de 100 μm , sendo os maiores cristais atingindo tamanhos da ordem de 250 μm . Localmente ocorrem lentes de textura granoblástica, descontínuas, constituídas por cristais de quartzo associado com cristais de biotita.

A biotita ocorre dispersa pela lâmina, orientada ou não segundo a foliação. Ocorre como cristais subédricos a anédricos, raramente euédricos, intersticiais, com dimensões da ordem de 200 μm . Apresentam pleocroísmo amarelo a amarelo palha.

Os opacos e os óxidos e hidróxidos de ferro ocorrem frequentemente associados, constituindo porfiroblastos de aspecto poiquilítico (inclusões de quartzo) e/ou pequenos cristais dispersos pela lâmina. O tamanho dos porfiroblastos é variável entre 200 μm a 800 μm , com formas anédricas, tendendo a formas arredondadas ou pseudocúbicas. A turmalina constitui pequenos cristais subedrais (arredondados) dispersos pela lâmina, raramente atingindo mais de 30 μm de tamanho. Apresenta fraco pleocroísmo em tons de verde.

A partir das análises acima podemos classificar esta rocha como sendo um quartzo-sericita/muscovita filito ou xisto fino. Trata-se também de uma rocha metassedimentar (metargilito/metassiltito) que foi metamorfisada em fácies xisto verde de grau baixo a médio, chegando à zona da biotita.

7.9.3. MLRQ-3

A lâmina petrográfica revelou uma que se trata de uma rocha fracamente anisotrópica, com textura granoblástica, relativamente equigranular, e de granulação fina.

A composição modal estimada visualmente compreende cerca de 98% de quartzo e 1 % de óxidos e hidróxidos de ferro. Apatita, feldspato potássico, sericita, opacos e turmalina aparecem como minerais traço.

O quartzo constitui cristais anedrais, subesféricos com dimensões médias da ordem de 100 μm a 1 mm. O contato entre os cristais de quartzo é lobulado a engrenado, e não exibem

feições de recristalização, dissolução por pressão ou recuperação de limites. Raríssimos cristais apresentam extinção ondulante.

O feldspato potássico ocorre como cristais anedrais, subesféricos com dimensões médias da ordem de 300 μm , dispersos pela lâmina. Ocorrem parcialmente recobertos por sericita, apresentando aspecto mais “sujo” que os cristais de quartzo.

Os óxidos e hidróxidos de ferro ocorrem intersticialmente aos cristais de quartzo, constituindo filetes microcristalinos, às vezes com aspecto pulverulento.

A apatita ocorre como cristais subedrais, prismáticos arredondados, dispersos pela lâmina, em sua maioria como inclusões em cristais de quartzo. Os cristais de apatita possuem tamanho médio de 50 μm .

A sericita ocorre como palhetas delgadas e minúsculas associadas a óxi-hidróxidos de Fe, nos interstícios dos cristais de quartzo, ou localmente sobre cristais de feldspato potássico (produto de alteração constituindo finíssimos cristais).

Os minerais opacos ocorrem dispersos pela lâmina, com formas anédricas a ameboides, nos interstícios entre cristais de quartzo, com tamanho máximo da ordem de 150 μm .

A turmalina constitui pequenos cristais subedrais (arredondados) a prismáticos, dispersos pela lâmina, com dimensões médias da ordem de 100 μm , podendo atingir 150 μm de tamanho. Apresenta pleocroísmo em tons de verde (verde a verde azulado).

Pelos parâmetros mineralógicos e petrológicos descritos acima podemos classificar essa rocha como sendo um metarenito fino ou ortoquartzito de baixo grau.

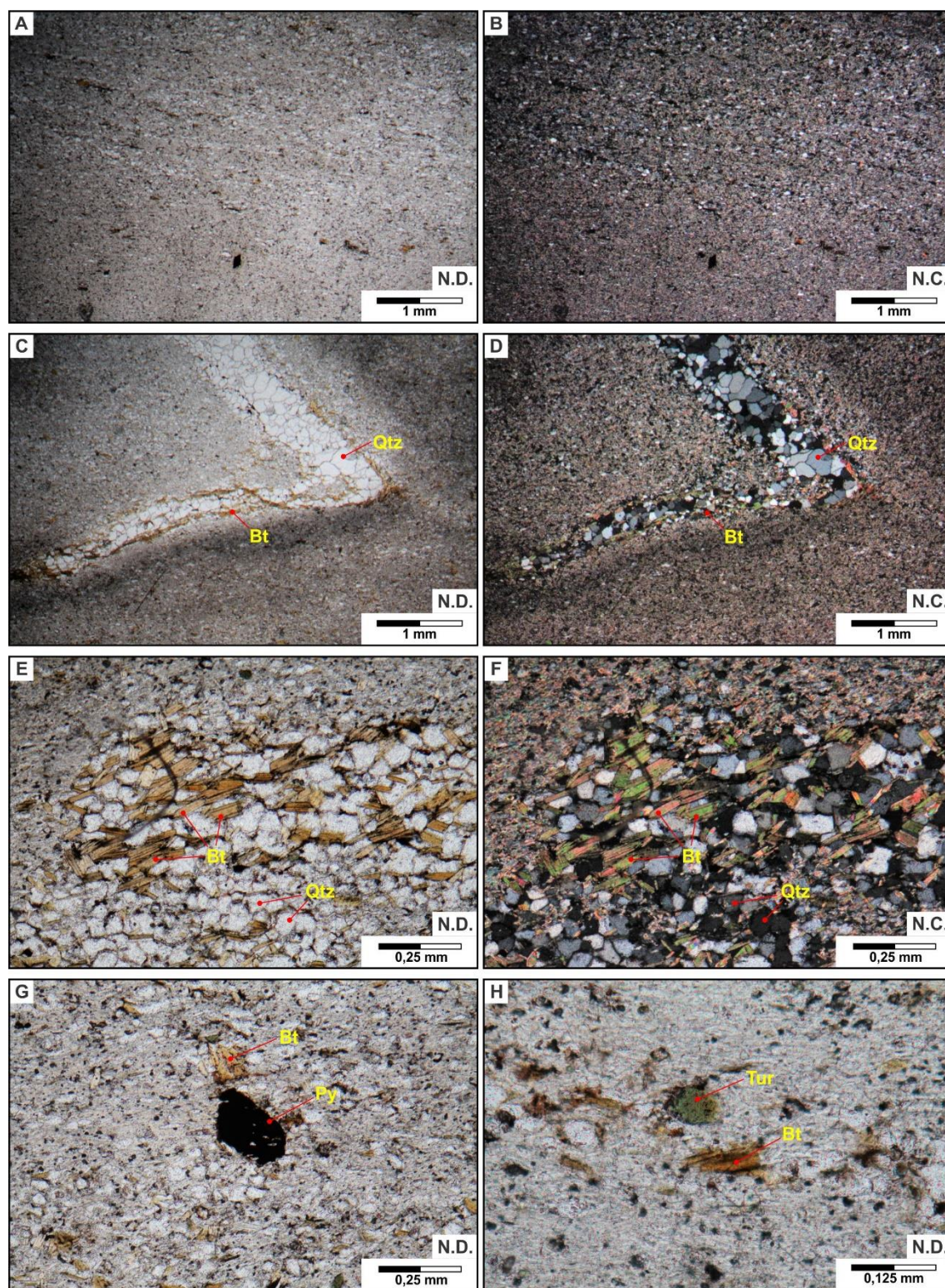


Figura 125 - Fotomicrografias à luz transmitida de lâmina de rocha da amostra MLRQ-01. A) e B) Textura e aspecto geral da rocha em seção delgada; C) e D) Filete/veio de quartzo desenhando dobra na rocha, sendo que nas bordas é possível observar cristais delgados de biotita; E) e F) cristais de biotita orientados segundo a foliação da rocha, em veio granular de quartzo; G) Cristal de mineral opaco subédrico (pirita); H) Cristal de turmalina arredondado, junto com palhetas anédricas a subédricas de biotita dispersas pela rocha. N.D.: nicóis descruzados; N.C.: nicóis cruzados. Qtz = quartzo, Bt = biotita, Py = pirita, Tur = turmalina.

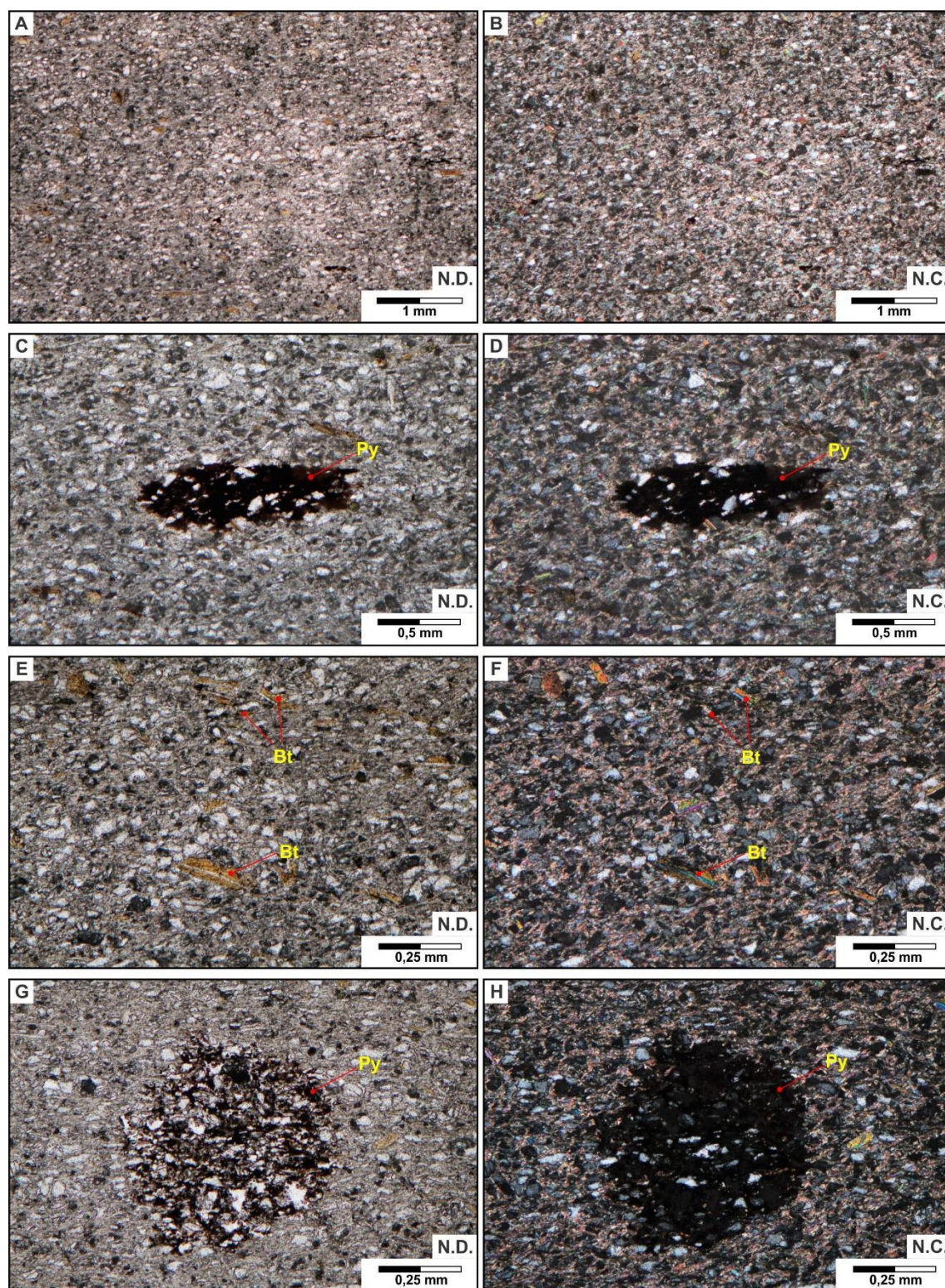


Figura 126 - Fotomicrografias à luz transmitida de lâmina de rocha da amostra MLRQ-2. A) e B) Textura e aspecto geral da rocha em seção delgada; C) e D) cristal anédrico composto por mineral opaco (pirita) e óxi-hidróxidos de ferro com aspecto poiquilítico, pós-Dn, em meio à matriz da rocha; E) e F) Palhetas de biotita dispersas pela lâmina, em sua maioria não orientadas a levemente orientadas; G) e H) porfiroblasto incipientemente desenvolvido de mineral opaco (pirita). N.D.: nicóis descruzados; N.C.: nicóis cruzados. Py = pirita, Bt = biotita.

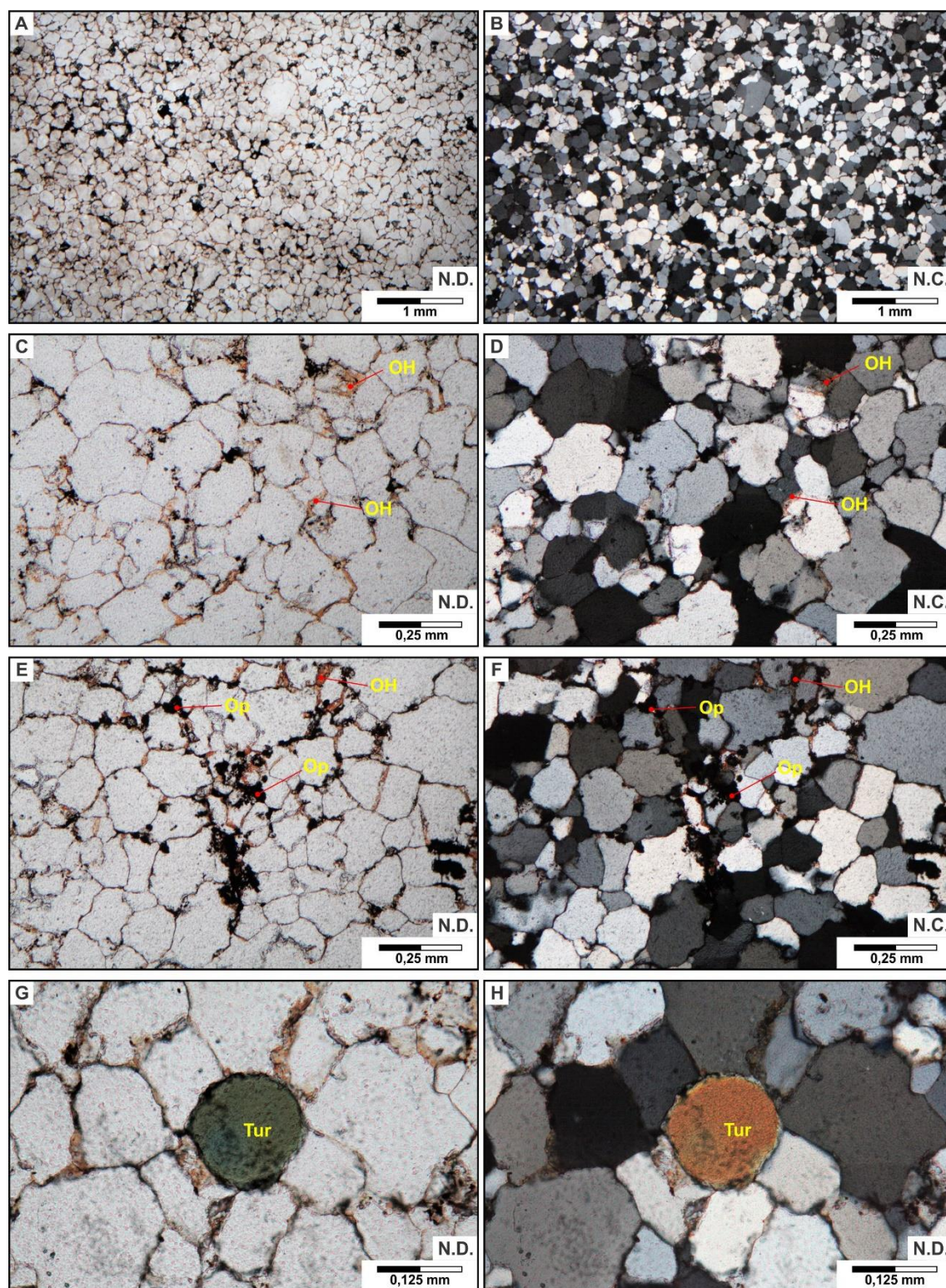


Figura 127 - Fotomicrografias à luz transmitida de lâmina de rocha da amostra MLRQ-3. A) e B) Textura e aspecto geral da rocha em seção delgada; C) e D) Detalhe da textura da rocha mostrando aspecto granular e textura de calçamento, com interstícios preenchidos por óxi-hidróxidos de ferro/sericita e raros opacos; E) e F) Opacos pulverulentos em meio aos cristais de quartzo; G) e H) cristal arredondado de turmalina encontrado na seção. N.D.: nicóis descruzados; N.C.: nicóis cruzados. OH = óxi-hidróxidos de ferro, Op = opacos, Tur = turmalina.

7.10. Análises por difração de raios X

A difração de raios X é uma ferramenta complementar à microscopia óptica, pois auxilia na identificação de minerais que não podem ser reconhecidos em análises de lâminas petrográficas, seja pelo tamanho diminuto de seus cristais ou pela dificuldade na determinação de suas propriedades (ROVERI, 2010). Nesta técnica é possível determinar os minerais que estejam presentes em mais de 5% de volume na amostra e sob a forma de grãos bem cristalizados.

Na Figura 128 vemos o difratograma da “Análise de Rocha Total” da amostra MLRQ-1, cujos minerais identificados estão apresentados na tabela 15 junto com suas respectivas porcentagens. De acordo com a difração de raios-X, esta rocha é composta em ordem decrescente de porcentagem por: Muscovita, Quartzo, Ilita, Caolinita, Microclínio, Paragonita, Palygorskita, Biotita, Talco e Magnetita.

Na Figura 129 vemos o difratograma da “Análise de Minerais Finos”, onde foram encontrados quartzo, muscovita e caolinita na fração fina.

Na Figura 130 vemos o difratograma de “Análise de Rocha Total” da amostra MLRQ-2, cujos minerais identificados foram dispostos na tabela 16 junto com suas respectivas porcentagens. De acordo com a difração de raios-X, esta rocha é composta em ordem decrescente de porcentagem por: Quartzo, Muscovita, Microclínio, Caolinita, Feldspato Potássico, Sepiolita, Biotita, Ilita, Paragonita, Lizardita, Palygorskita, Magnetita.

Na Figura 131 vemos um difratograma da amostra MLRQ-2 onde precisou ser feito o procedimento de solvatação com etilenoglicol para ajudar na identificação de minerais. Este procedimento baseia-se na capacidade de alguns argilominerais admitirem em sua estrutura ligações com álcoois, e estes por sua vez, com a água. Desta forma, aumenta-se a distância interplanar referentes à direção (00l). Um bom exemplo prático deste método reside no pico principal da montmorilonita, que passa de 12 ou 14 Å para aproximadamente 17 Å, sendo possível distingui-la da vermiculita, que mantém o pico em 14 Å (ALBERS, et al., 2002). Na Figura 132 vemos um difratograma mostrando $d(060) = 1,54\text{Å}$, valor que corresponde ao padrão da sepiolita e esclarece dúvidas acerca da identificação prévia deste mineral.

Na Figura 133 vemos o difratograma de “Análise de Rocha Total” da amostra MLRQ-3, cujos minerais identificados foram dispostos na tabela 17 junto com suas respectivas porcentagens. De acordo com a difração de raios-X, esta rocha é composta em ordem decrescente de porcentagem por: Quartzo, Microclínio, Ortoclásio, Caolinita.

(Coupled TwoTheta/Theta)

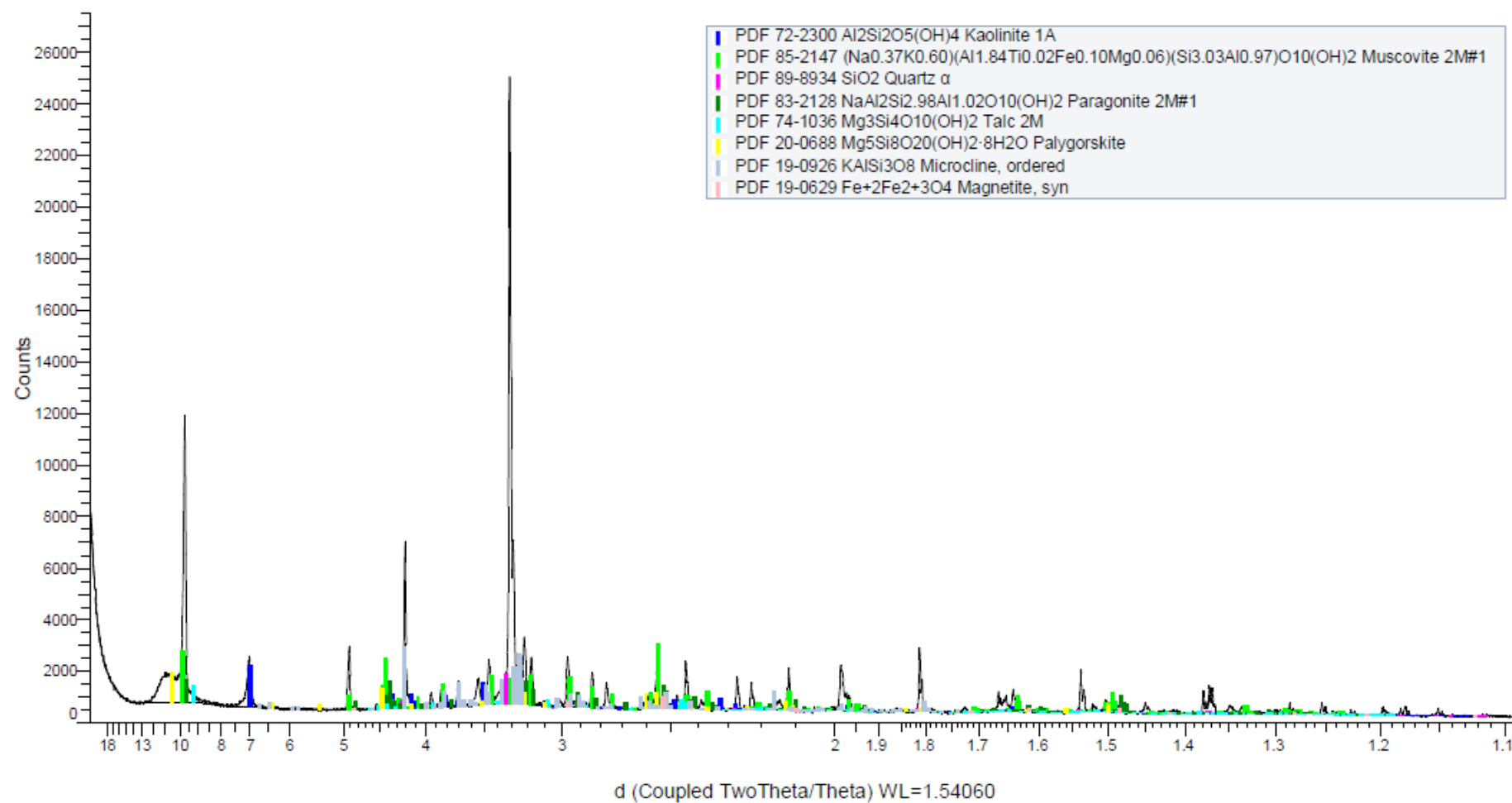


Figura 128 – Amostra MLRQ 1 – Análise de Rocha Total

(Coupled TwoTheta/Theta)

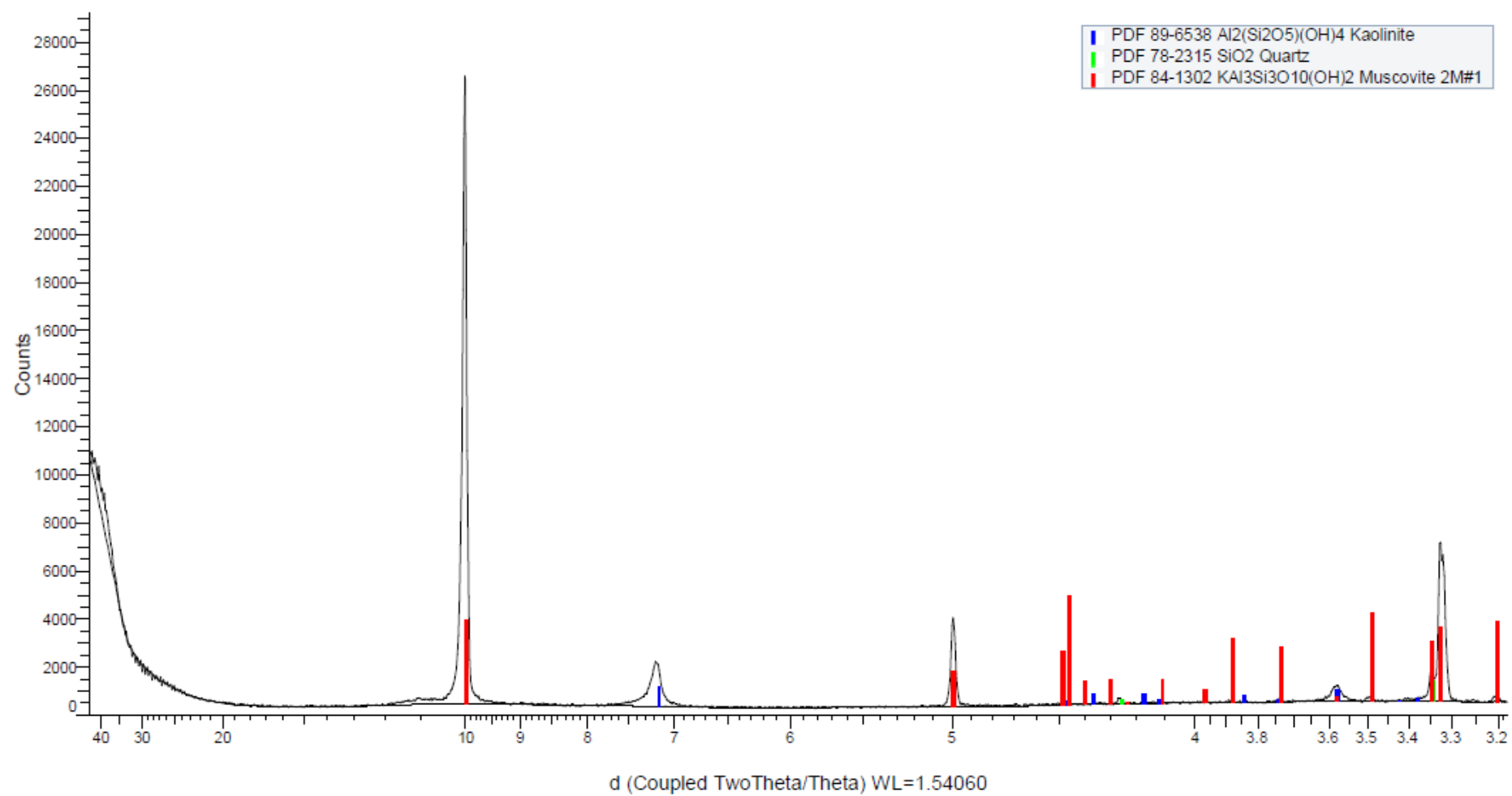


Figura 129 – Amostra MLRQ 1 – Análise de Minerais Finos

Tabela 15 - Resultados das análises de difração de raios-X da amostra MLRQ-1 com dados dos minerais presentes e suas respectivas porcentagens.

MLRQ-1		
Fase Mineral	Gênese/Ambiente	%
Quartzo SiO_2	Dióxido de silício. Ocorre como constituinte essencial de muitas rochas eruptivas, plutônicas, sedimentares e metamórficas, perfazendo cerca de 12% do volume da crosta terrestre.	29,82
Talco $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Alteração hidrotermal de silicatos magnesianos não aluminosos, especialmente olivina e ortopiroxênio	0,65
Magnetita Fe_3O_4	Óxido de ferro formado por processos magmáticos, metamórficos e hidrotermais, sendo encontrado em rochas ígneas de todos os tipos, gnaisses e xistos, meteoritos; em pláceres e areias.	0,03
Ilita $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$	Mineral comum em folhelhos e argilitos. Forma-se diretamente durante o intemperismo químico e especialmente durante a diagênese dos sedimentos, a partir da alteração de feldspatos e micas ou outros argilominerais.	10,23
Biotita $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$	Silicato hidratado de Mg, Fe, K, Al, Ti do grupo das micas. É um dos minerais mais frequentes da natureza, formado por processos magmáticos, hidrotermais e metamórficos. Encontrado em muitos xistos, gnaisses, granitos, riolitos, basaltos, nefelina-sienitos, etc; também como mineral detrítico em sedimentos. Típico como produto de alteração hidrotermal de muitos minerais ricos em potássio.	1,22
Feldspato Potássico (Microclínio) KAlSi_3O_8	Variedade de feldspato alcalino mais frequente e de mais baixa temperatura. Encontrado em uma gama muito grande de rochas, especialmente de origem plutônica, tais como: xistos, gnaisses, granitos, pegmatitos, sienitos, etc.	8,28
Caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Silicato de alumínio hidratado formado por intemperismo químico, diagênese ou hidrotermalismo através da alteração de feldspatos, feldspatóides e outros silicatos (principalmente aluminossilicatos).	9,06
Muscovita $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$	Aluminossilicato de potássio do grupo das micas, formado por processos pneumatolíticos, hidrotermais e metamórficos. Muito comum em gnaisses, xistos, granitos, arenitos e pegmatitos.	35,39
Paragonita $\text{NaAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Aluminossilicato de sódio do grupo das micas. Mineral pouco comum, geralmente é encontrado em rochas de baixo grau metamórfico como xistos e filitos, filões hidrotermais ou “greisen”, veios de quartzo, sedimentos finamente granulados e rochas contendo glaucofânio.	3,50
Palygorskita $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}).4\text{H}_2\text{O}$	Aluminossilicato hidratado de magnésio. Conhecida também como Atapulgita, é uma argila com composição e estrutura semelhante à Sepiolita. A transformação da esmectita é o mecanismo primário para a ocorrência de palygorskita.	1,82
		Total = 100 %

(Coupled TwoTheta/Theta)

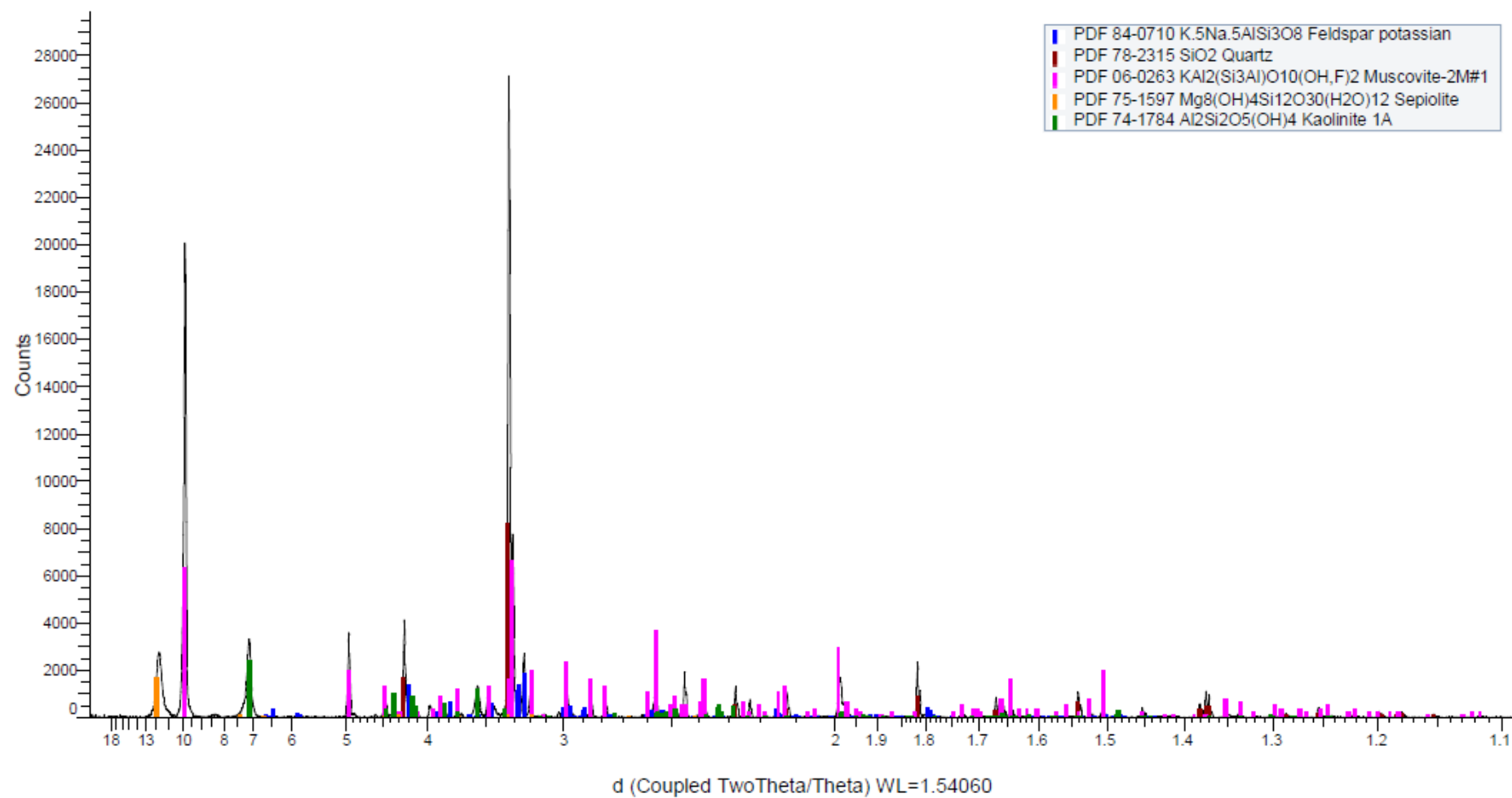


Figura 130 – Amostra MLRQ 2 – Análise de Rocha Total

(Coupled TwoTheta/Theta)

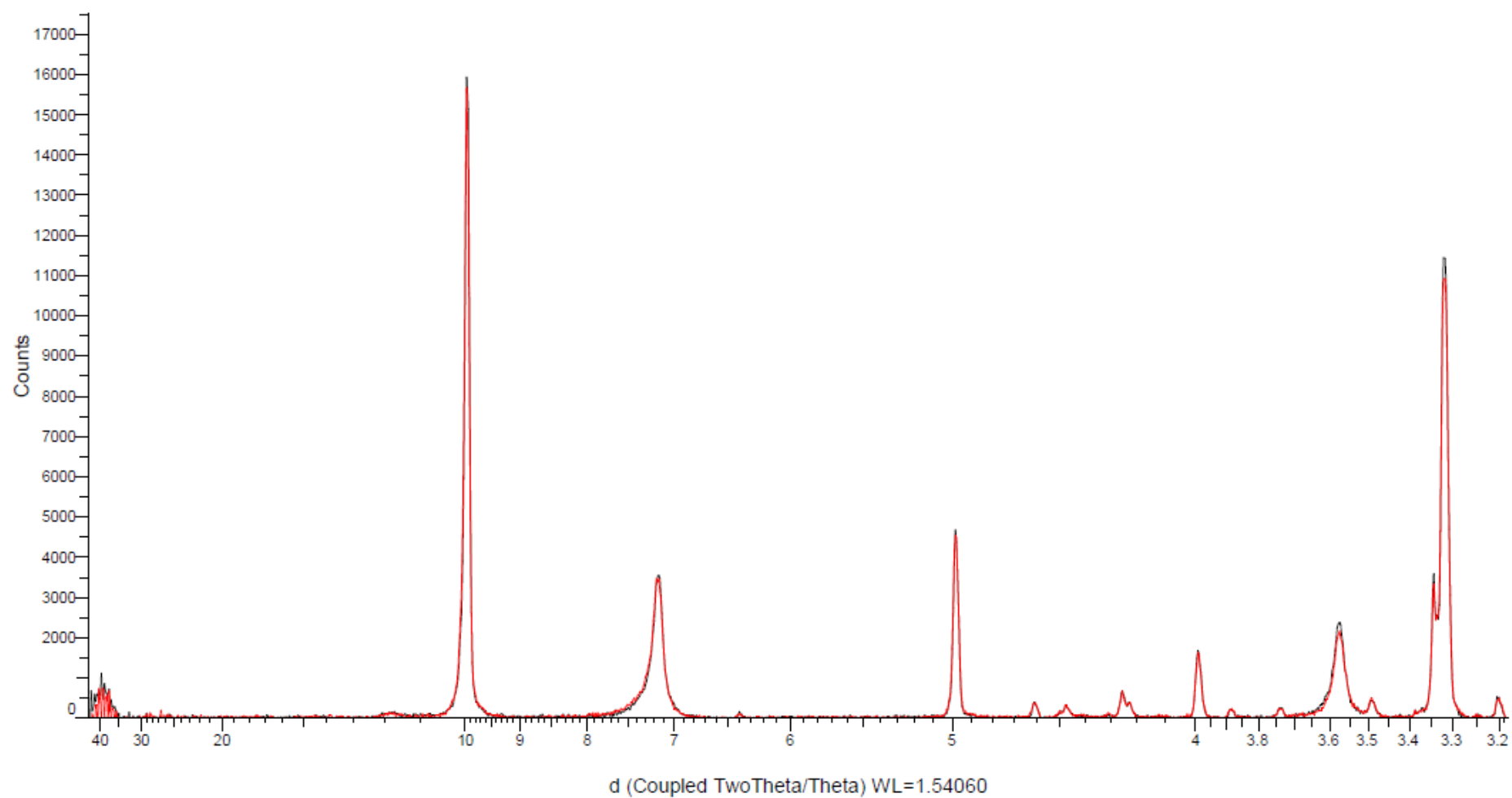


Figura 131 – Amostra MLRQ 2 – Análise de Minerais Finos com Etilenogligol (EG).

(Coupled TwoTheta/Theta)

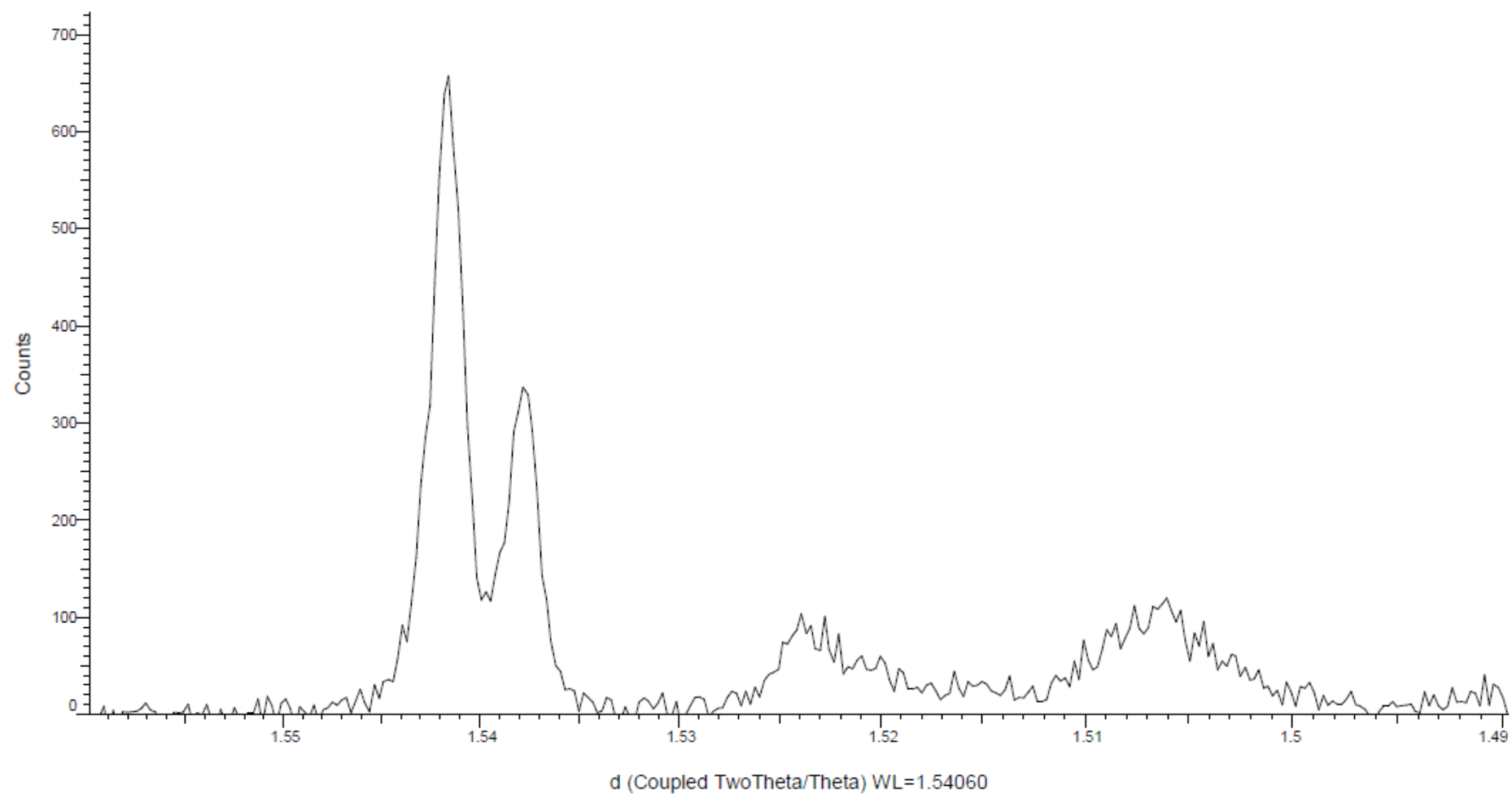


Figura 132 – Amostra MLRQ 2 – o difratograma mostra $d(060) = 1,54$, valor que corresponde à Sepiolita.

Tabela 16 - Resultados das análises de difração de raios-X da amostra MLRQ-2 com dados dos minerais presentes e suas respectivas porcentagens.

MLRQ-2		
Fase Mineral	Gênese/Ambiente	%
Quartzo SiO_2	Dióxido de silício. Ocorre como constituinte essencial de muitas rochas eruptivas, plutônicas, sedimentares e metamórficas, perfazendo cerca de 12% do volume da crosta terrestre.	33,04
Lizardita $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Mineral tipicamente produto de retrometamorfismo de rochas ultrabásicas/ultramáficas, substituindo olivina e ortopiroxênio, e outros minerais ígneos. É talvez o mineral mais comum do grupo das serpentinas.	0,91
Magnetita Fe_3O_4	Óxido de ferro formado por processos magmáticos, metamórficos e hidrotermais, sendo encontrado em rochas ígneas de todos os tipos, gnaisses e xistos, meteoritos; em pláceres e areias.	0,04
Ilita $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$	Mineral comum em folhelhos e argilitos. Forma-se diretamente durante o intemperismo químico e especialmente durante a diagênese dos sedimentos, a partir da alteração de feldspatos e micas ou outros argilominerais.	4,65
Biotita $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$	Silicato hidratado de Mg, Fe, K, Al, Ti do grupo das micas. É um dos minerais mais frequentes da natureza, formado por processos magmáticos, hidrotermais e metamórficos. Encontrado em muitos xistos, gnaisses, granitos, riólitos, basaltos, nefelina sienitos, etc; também como mineral detrítico em sedimentos. Típico como produto de alteração hidrotermal de muitos minerais ricos em potássio.	4,84
Feldspato Potássico $(\text{K}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	Feldspatos potássicos (sanidina, ortoclásio, microclínio) são minerais comuns que ocorrem em rochas magmáticas (plutônicas, hipoabissais e efusivas) básicas a ácidas (basaltos, gabros, diabásios, sienitos, fonólitos, tinguaítos, traquitos, granitos, riólitos, pegmatitos graníticos ou sieníticos, etc.); rochas metamórficas de média a alto grau (ocorrem em xistos, gnaisses, granulitos, rochas calcossilicáticas, etc.); e também como minerais detríticos em sedimentos siliciclásticos.	6,14
Caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Silicato de alumínio hidratado formado por intemperismo químico, diagênese ou hidrotermalismo através da alteração de feldspatos, feldspatóides e outros silicatos (principalmente aluminossilicatos).	6,33
Muscovita $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$	Aluminossilicato de potássio do grupo das micas, formado por processos pneumatolíticos, hidrotermais e metamórficos. Muito comum em gnaisses, xistos, granitos, arenitos e pegmatitos.	29,22
Paragonita $\text{NaAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Aluminossilicato de sódio do grupo das micas. Mineral pouco comum, geralmente é encontrado em rochas de baixo grau metamórfico como xistos e filitos, filões hidrotermais ou “greisen”, veios de quartzo, sedimentos finamente granulados e rochas contendo glaucofânio.	2,11
Palygorskita $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aluminossilicato hidratado de magnésio. Conhecida também como Atapulgita, é uma argila com composição e estrutura semelhante à Sepiolita. A transformação da esmectita é o mecanismo primário para a ocorrência de palygorskita.	0,30
Sepiolita $\text{Mg}_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_3(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Silicato hidratado de magnésio do grupo das argilas. É um mineral secundário associado à serpentina. Os sedimentos onde ocorrem a atapulgita (palygorskita) e sepiolita podem ser lacustres, marinhos ou salinos.	4,91
Microclínio KAlSi_3O_8	Variedade de feldspato alcalino mais frequente e de mais baixa temperatura. Encontrado em uma gama muito grande de rochas, especialmente de origem plutônica, tais como: xistos, gnaisses, granitos, pegmatitos, sienitos, etc.	7,51
Total = 100 %		

(Coupled TwoTheta/Theta)

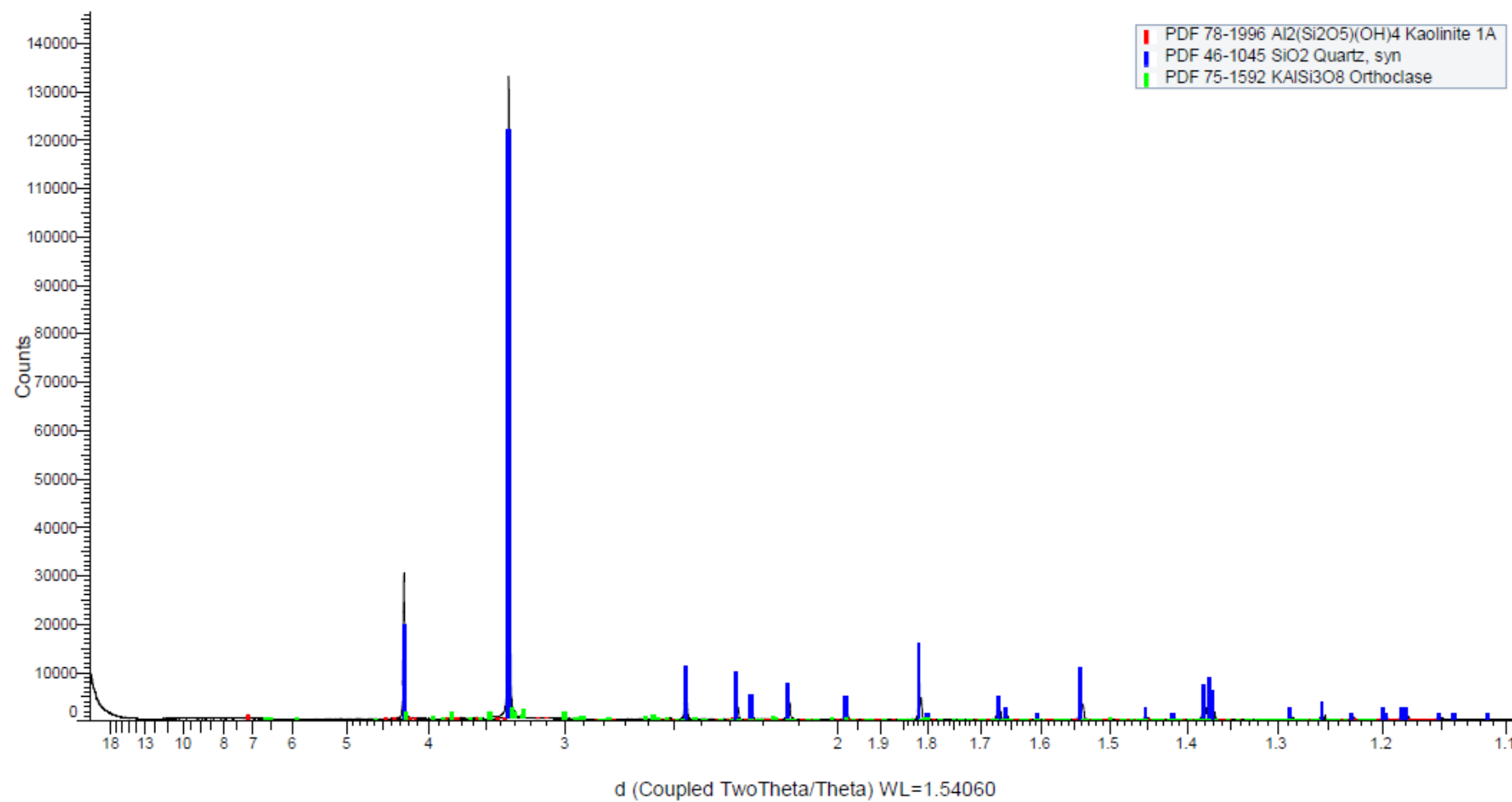


Figura 133 – Amostra MLRQ 3 – Análise de Rocha Total.

Tabela 17 - Resultados das análises de difração de raios-X da amostra MLRQ-3 com dados dos minerais presentes e suas respectivas porcentagens.

MLRQ-3		
Fase Mineral	Gênese/Ambiente	%
Quartzo SiO_2	Dióxido de silício. Ocorre como constituinte essencial de muitas rochas eruptivas, plutônicas, sedimentares e metamórficas, perfazendo cerca de 12% do volume da crosta terrestre.	89,65
Ortoclásio KAlSi_3O_8	Variedade de feldspato potássico, também conhecido como Adulária, formado em condições de baixa temperatura. Mineral típico de rochas ígneas intrusivas e extrusivas e rochas metamórficas.	3,36
Caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Silicato de alumínio hidratado formado por intemperismo químico, diagênese ou hidrotermalismo através da alteração de feldspatos, feldspatóides e outros silicatos (principalmente aluminossilicatos).	3,12
Microclínio KAlSi_3O_8	Variedade de feldspato potássico mais frequente e de mais baixa temperatura. Encontrado em uma gama muito grande de rochas, especialmente de origem plutônica, tais como: xistos, gnaisses, granitos, pegmatitos, sienitos, etc.	3,87
		Total = 100 %

8. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram coletadas 3 amostras de rocha e 26 amostras de água, 11 em Rio Quente (GO) e 15 em Caldas Novas (GO). Por meio dos dados hidrogeoquímicos e petrográficos obtidos foi possível chegar às seguintes conclusões:

- Considerando os principais parâmetros físico-químicos das águas coletadas, foram obtidas temperaturas entre 22,9 e 55,9°C, sendo predominantemente mais quentes em Caldas Novas onde alcançam o patamar de águas hipertermiais; os pH's variaram entre 5,88 a 8,02, sendo ligeiramente mais ácidas em Rio Quente e levemente básicas em Caldas Novas; e os teores de sólidos dissolvidos ficaram entre 33,48 e 175,65mg/L, sendo sempre mais baixos em Rio Quente (43,27 a 78,01 mg/L) e maiores na maioria das amostras de Caldas Novas (33,48 a 175,65 mg/L);
- Através da análise química de elementos maiores e com o auxílio de gráficos hidroquímicos de Piper e Schoeller-Berkaloff foi possível mostrar que essas águas podem ser classificadas predominantemente como bicarbonatadas cálcicas, variando localmente para calco-magnesianas nas amostras 2, 10 e 11, e pontualmente bicarbonatada sódica na amostra 1;
- Os diagramas hidroquímicos de Stiff indicaram padrões distintos para as águas de Rio Quente e Caldas Novas, exibindo aspectos alongados e próximo ao eixo vertical na primeira e polígonos mais amplos na segunda. Este resultado mostra uma diferença importante entre as águas dessas duas localidades, indicando baixa mineralização nas águas de Rio Quente com relação às de Caldas Novas. Talvez essa divergência nos teores de sais dissolvidos e parâmetros físico-químicos possa indicar um possível sentido de fluxo subterrâneo no qual as águas vão se tornando progressivamente mais quentes, alcalinas, mineralizadas e radioativas no sentido de Caldas Novas;
- Acredita-se que tanto a profundidade atingida quanto o tempo de residência das águas surgentes em Rio Quente sejam insuficientes para atingir temperaturas mais altas e se enriquecer em minerais. A circulação das águas ali deve ocorrer de forma rápida, de um modo geral, passando pelas zonas superiores do aquífero onde as rochas estão relativamente bem lixiviadas e conferem baixos teores de sólidos dissolvidos;

- Em outras palavras, a hipótese mais plausível é que as águas de Rio Quente e Caldas Novas estejam circulando por aquíferos diferentes. Segundo a teoria de Tröger et al. (1999), as águas sem fluoretos pertencem ao Aquífero Paranoá enquanto as águas com fluoreto só existem no Grupo Araxá. Nos estudos hidroquímicos de elementos maiores vimos que os teores de fluoreto são inegavelmente maiores em Rio Quente, provavelmente por conta da existência de minerais como apatita e turmalina nos xistos, ambos os quais foram encontrados nas lâminas petrográficas deste estudo. As amostras de Caldas Novas registraram a existência de fluoretos também, mas em quantidades muito inferiores, já que minerais fluoretados não fazem parte dos quartzitos que hospedam as águas do Sistema Aquífero Paranoá. Existe, entretanto, a possibilidade de mistura entre águas dos Sistemas Araxá e Paranoá que conferem pequenas concentrações de flúor para as águas de Caldas Novas. Conclui-se portanto que as surgências em Rio Quente seriam provenientes do Sistema Aquífero Araxá, enquanto as águas de Caldas Novas seriam provenientes do Sistema Aquífero Paranoá;
- O predomínio de ânions bicarbonato em todas as amostras de água significa que essas águas são pouco evoluídas quimicamente. Também é indicativo de aquíferos rasos, pois o contato atmosférico torna-se uma fonte constante de CO_2 para as águas, além de apontar a proximidade da área de recarga do aquífero, que no caso do Complexo Termal de Caldas Novas trata-se do platô da Serra de Caldas por onde águas meteóricas se infiltram pelo Sistema Aquífero Intergranular e vão alcançando os aquíferos mais profundos;
- Não foram encontrados minerais portadores de sulfatos ou cloretos, tampouco foi relevante a presença destes ânions nas águas. Acredita-se que a anomalia de sódio e cloreto encontrada na amostra 1 foi um caso pontual;
- Uma das razões para o domínio dos cátions em cálcio nas águas tem relação direta com a estabilidade de seus minerais, que são pouco resistentes ao intemperismo químico. Olivinas, piroxênios, anfibólios e plagioclásios, minerais essenciais dos xistos da região, são mais susceptíveis à atuação do clima e com isso o cálcio é um dos primeiros elementos a ser lixiviado dos perfis de intemperismo. Tal fato é corroborado tanto pelos baixos teores de CaO encontrados pela fluorescência de raios-X nas amostras de rocha coletadas, quanto pela ausência de minerais com cálcio na difração de raios-X;

- Em três ocasiões o cátion magnésio se fez presente nas águas em quantidades superiores ao cálcio. Analogamente aos minerais cálcicos, os minerais ferromagnesianos (máficos) como olivinas, anfibólios, piroxênios e biotitas são muito susceptíveis ao intemperismo químico, sendo um dos primeiros elementos a ser transportado do perfil. Nas rochas foram identificados alguns minerais magnesianos de alteração como: Talco, Lizardita, Ilita, Biotita, Palygorskita e Sepiolita. Esses minerais são formados diretamente pelo intemperismo químico de feldspatos, micas ou mesmo de outros argilominerais. O contexto geológico da região aponta para a presença de dolomita na unidade pelito carbonatada do Grupo Paranoá, que poderia contribuir para o aporte de magnésio nas águas porém, os dados obtidos neste estudo ainda não permitem confirmar isto;
- Sódio e potássio indicaram participação inexpressiva nas águas de maneira geral. Nas rochas é interessante observar que, apesar o avançado grau de intemperismo, feldspatos potássicos como microclínio estiveram presentes em todas as amostras, refletindo a alta resistência destes minerais. Ortoclásio, Muscovita, Ilita e Biotita também foram encontrados nas rochas analisadas pela difração de raios-X. Os teores de Na_2O encontrados pela fluorescência de raios-X foram muito baixos em todas as amostras. Sabe-se que minerais sódicos (com exceção dos sais) apresentam dificuldade intermediária para serem lixiviados, não sendo tão facilmente intemperizados quanto os minerais cálcicos e nem tão dificilmente intemperizados como o potássio. O único mineral contendo sódio encontrado pela difração de raios-X foi a Paragonita, um mineral pouco comum mas que geralmente é encontrado em rochas de baixo grau metamórfico como os xistos;
- A análise de elementos menores em águas indicou 33 elementos diferentes pelo equipamento Picofox, destacando-se o arsênio, bário, chumbo, cobre, selênio, ferro, manganês, níquel e zinco. Muitos desses elementos são metais que ocorrem associados na mesma paragênese mineral, formando depósitos economicamente exploráveis. Acredita-se que a presença da maioria desses elementos esteja associada às explorações de metais ferrosos e metais nobres na região de Caldas Novas, especialmente chumbo e ferro que ultrapassaram o valor máximo permitido pelo padrão de potabilidade do Ministério da Saúde;
- Análises de elementos menores em duas frações diferentes de sólidos em suspensão indicaram a detecção de 21 elementos pelo equipamento Picofox. Os

teores destes elementos foram mais altos, estando acima do valor máximo permitido para arsênio, bário, chumbo, ferro, manganês, níquel e zinco. Parte destes resultados parece refletir o arcabouço mineral da região porém, os níveis de bário, ferro e zinco atingiram valores elevados que não condizem com a geologia local, requerendo mais testes para sua confirmação;

- As concentrações de atividade de radônio variaram de 0,51 a 11,90 Bq/L na campanha de coletas de 2018, o que não chega a classificar nenhuma dessas águas como radioativas segundo o artigo 35 do Código de Águas Minerais. A variação da concentração de atividade de radônio nas águas da campanha de 2014 ficaram entre 0,365 e 60,779 Bq/L, e mesmo sendo maiores ainda não são classificadas como radioativas. Constatou-se que o radônio foi mais abundante em águas não tão quentes e sem contato atmosférico (zonas confinadas). O pH das águas não influenciou na concentração de radônio, e o teor de urânio também não exibiu correspondência com o mesmo;
- O teor de urânio encontrado nas águas variou de 0,001 a 0,308 µg/L. Foi constatado que o urânio estava mais concentrado em águas neutras a levemente alcalinas, possivelmente situadas em zonas mais confinadas dos aquíferos. O aumento da temperatura, controlada pela profundidade e consequente grau geotérmico do aquífero, também favoreceu sua concentração, fazendo com que as águas de Caldas Novas fossem mais propensas a conter este elemento do que as águas de Rio Quente;
- Os teores de cálcio e bicarbonato indicaram correlações positivas com o urânio. Apesar da presença de Ca^{2+} ser um fator limitante para a adsorção de U^{6+} sob condições normais de temperatura e pressão, nas amostras analisadas isso não se mostrou um impedimento, possivelmente pela diferença nos valores destes parâmetros físico-químicos. O bicarbonato é o ânion mais abundante nos diversos ambientes geoquímicos que ocorrem nestes aquíferos, e possivelmente desempenha um papel importante na complexação do urânio com radicais carbonáticos. O diagrama Eh-pH de Langmuir (1978) mostra que o urânio estaria presente nas águas sob a forma de complexos aquosos: UO_2CO_3 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ e $\text{U}(\text{OH})_5^-$;
- A razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ variou de 0,672 a 6,667. Valores abaixo de 1 são anormais nas águas subterrâneas devido ao efeito do recuo alfa e explicáveis a

partir da remobilização da acumulação na escala de tempo de 105 mil anos (acumulação em dispersão). Valores entre 1 e 2 são normais, obtidos pela maioria dos pesquisadores. Valores acima de 2 seriam originados pela introdução de átomos de ^{234}U em solução devido o processo de recuo alfa, ocorrendo provavelmente onde o teor de urânio dissolvido na água diminui concomitantemente com o aumento de sua concentração no estrato hospedeiro (acumulação em formação). O gráfico de Cowart & Osmond (1980) demonstrou que a maioria das amostras está no campo Normal Redutor (R.A. entre 1 e 4), duas amostras (20 e 26) estão no campo Acumulação em Dispersão (R.A. menor que 1), e 6 amostras (5, 6, 7, 10, 14 e 16) estão no campo Subjacente à Acumulação em Formação, indicando proximidade com processos de concentração/deposição de urânio;

- Os gráficos de R.A. x $1/\text{U}$ foram conclusivos na dedução de misturas de águas, especialmente para as amostras do Parque das Fontes em Rio Quente e do Parque da Lagoa Quente em Caldas Novas. Neste último foi possível observar como a mistura das mesmas águas se comportaram em um intervalo de 4 anos, exibindo concentrações de urânio diferentes em retas com tendências diferentes;
- A descrição de lâminas petrográficas classificou a amostra MLRQ-1 como um metassedimento metamorfisado (metargilito ou metassiltito) em fácies xisto verde baixa a média, chegando à zona da biotita ou, mais especificamente, um biotita-quartzo-sericita/muscovita filito ou xisto fino. A amostra MLRQ-2 trata-se de um metargilito/metassiltito metamorfisado em fácies xisto verde de grau baixo a médio, chegando à zona da biotita ou, mais especificamente, um quartzo-sericita/muscovita filito ou xisto fino. Por fim a amostra MLRQ-3 foi classificada como um metarenito fino ou ortoquartzito de baixo grau. Todas as rochas condizem com as características da geologia local;
- Os difratogramas mostraram que as duas primeiras amostras, MLRQ-1 e MLRQ-2, são compostas essencialmente por quartzo e aluminossilicatos, e se apresentaram em estágio avançado de alteração. Elementos primordiais na formação de rochas como cálcio e sódio foram levados do perfil pelo intemperismo químico, deixando para trás apenas os minerais mais resistentes como quartzo e feldspatos potássicos. As reações de alteração rearranjaram os elementos químicos remanescentes no perfil sob a forma de novos aluminossilicatos como: talco, lizardita, illita, biotita, caolinita, muscovita,

paragonita, palygorskita e sepiolita. Pelos resultados obtidos juntamente com as descrições da literatura, acredita-se que ambas as amostras sejam representativas das rochas do Grupo Araxá;

- O difratograma da amostra MLRQ-3 apresentou apenas caolinita como mineral de alteração. Além dela ainda foram encontrados quartzo e dois tipos de feldspato potássico, o microclínio e o ortoclásio, todos os três com alta resistência aos efeitos do intemperismo químico da região. Pelos resultados obtidos juntamente com as descrições da literatura, acredita-se que esta amostra seja representativa das rochas do Grupo Paranoá, da Formação Córrego do Sansão;
- Em suma, as águas do Complexo Termal de Caldas Novas, conhecidas como oligominerais, circulam em terrenos extensamente intemperizados que conferem a elas baixíssima mineralização. Parte dessas águas provém de circulação rasa com curto tempo de trânsito, sendo muito vulneráveis à poluição. As tendências bicarbonatadas cálcicas e pH's mais neutros também são um reflexo do curto tempo de residência, assim como as baixas concentrações de elementos radioativos.

REFERÊNCIAS

- Afonso, J.C. 2009. *Elemento Químico: Radônio*. Química Nova na Escola. Vol.32, n.4.
- Alberigi, S. 2011. *Sobre a influência de fatores ambientais nos níveis de radônio em cavernas dos parques estaduais do Vale do Ribeira (SP), e avaliação do equilíbrio radioativo e fator de equilíbrio entre radônio e seus descendentes*. Tese de Doutorado. IPEN. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo (USP). São Paulo (SP)
- Albers, A.P.F., Melchiades, F.G., Machado, R., Baldo, J.B., Boschi, A.O. 2002. *Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X*. Cerâmica 48 (305).
- Alloway, B.J., Ayres, D.C. 1997. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. 2. ed., Ed. Chapman & Hall: Nova Iorque, 441p.
- Almeida, L. 2011. *Estudo da aplicabilidade de técnicas de recarga artificial de aquíferos para a sustentabilidade das águas termais da região de Caldas Novas – GO*. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília, Instituto de Geociências. Brasília (DF).
- American Cancer Society. 2020. *Radon and Cancer*. Disponível em: <<https://www.cancer.org/cancer/cancer-causes/radiation-exposure/radon.html>>. Acesso em: 04/03/2020.
- ANDA – Associação Nacional para a Difusão de Adubos. 2004. *Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes*. São Paulo.
- Andrade, A. M.; Almeida, L. *Comportamento do nível potenciométrico do aquífero termal de Caldas Novas – GO e medidas de restrição e controle aplicadas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)*. Revista Águas Subterrâneas, 26(1): 99-112, 2012.
- Arboit, N.K.S., Decezaro, S.T., do Amaral, G.M., Liberalesso, T., Mayer, V.M., da Cunha Kemerich, P.D., 2013. *Potencialidade de utilização da energia geotérmica no Brasil – uma revisão de literatura*. Revista do Departamento de Geografia, 26, pp.155-168.
- Assali, L.V.C. 2018. *Introdução à física do estado sólido*. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4261152/mod_resource/content/1/Est_Sol_difracao_raioX.pdf>. Acesso em: 05/03/2020.

- AVIVA Algar FLC, 2020. Relatório de Sustentabilidade: Rio Quente Resorts. Disponível em: <https://www.rioquente.com.br/assets/client/pdf/relatorio-de-sustentabilidade-2020.pdf>. Acesso em: 08/11/2021.
- Baas Becking, L.G.M., Kaplan, I.R., Moore, D. 1960. *Limits os the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potential*. J. Geol., v.68, p.243-84.
- Baltar, C.A.M., Sampaio, J.A., Andrade, M.C. 2005. *Minerais de Titânio*. Rochas e minerais industriais – CETEM. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1088/1/31.%20MIN.deTIT%C3%82NIO.pdf>. Acesso em: 25/11/2021.
- Barbosa, O. 1970 – *Projeto Goiânia*. PROSPEC S.A./DNPM, Petrópolis, 75 p.
- Bertolo, R., Hirata, R., Fernandes, A. 2007. *Hidroquímica das águas minerais envasadas do Brasil*. Revista Brasileira de Geociências. 37(3): 515-529.
- Biella, C.A. 2008. *Avaliação da qualidade da água freática em poços rasos no Setor Mansões das Águas Quentes em Caldas Novas*. 136 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Humanas) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- Biella, C.A. 2009. *A degradação ambiental como consequência do crescimento urbano sem planejamento no município de Caldas Novas (GO)*. Universidade Estadual de Goiás. XIII Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada.
- Bonotto, D.M. 1993. *Enhancement of Uranium 234 in Springwaters os Águas da Prata, São Paulo, Brazil*. Water Resources Research, Vol.29, No.7, pp. 2041-2048. Julho/1993.
- Bordalo, A.O., Moura, C.A.V., Scheller, T. 2007. *Determinação da composição isotópica de estrôncio em águas naturais: exemplos de sua aplicação em águas subsuperficiais da zona costeira na região Bragantina – PA*. Química Nova 30 (4).
- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Decreto-Lei nº7841, de 8 de agosto de 1945. Código de águas minerais*. Disponível em: www.dnpm-pe.gov.br/Legisla/cam_07.htm. Acessado em 22/06/2017.
- BRASIL, Departamento Nacional de Produção Mineral. *Decreto nº 81942 de 11/07/1978 / PE - Poder Executivo Federal*. Disponível em: <https://www.diariodasleis.com.br/legislacao/federal/46507-concede-a-panabra-minerauuo-e-agropastoril-ltda-o-direito-delavrar-minerio-de-manganes-no-municipio-de-caldas-novas-estado-degoias.html>. Acesso em: 12/11/2021.
- BRASIL, Ministério da Saúde. 2011. *Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011*. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para

consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, (12). Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em: 09/11/2021.

- Borba, R.P., Coscione, A.R., Figueiredo, B.R., Zambello, F. 2009. *Estudo da especiação de arsênio inorgânico e determinação de arsênio total no monitoramento ambiental da qualidade de águas subterrâneas*. Quím. Nova 32 (4).
- Braz, E. 2002. *Análise da adequação do mercado produtor de barita e de bentonita para perfuração de poços de petróleo*. In: XIX ENTMMME, Anais, vol. 2. Baltar, C. A. M., Oliveira J. C. S e Barbosa, J. P. (Editores), Recife, p. 10-17.
- Campos, E.C., Costa, J.F.G. & Marques, J.D.M., 1980. *Projeto estudo hidrogeológico da região de Caldas Novas, Goiás*. Anais do 1º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Recife (PE).
- Campos, J.E.G., Dardenne, M.A. 1997. *Estratigrafia e sedimentação da Bacia Sanfranciscana: uma revisão*. Revista Brasileira de Geociências. 27(3):269-282, setembro de 1997.
- Campos J.E.G., Tröger U. & Haesbaert F.F. 2009. *Águas Quentes de Caldas Novas, Goiás. Notável ocorrência de águas termais sem associação com magmatismo*. In: Winge M., Schobbenhaus
- Campos, J.E.G. and Almeida, L., 2012. *Balanço térmico aplicado à recarga artificial dos aquíferos da região de Caldas Novas, estado de Goiás*. Brazilian Journal of Geology, 42, pp.196-207.
- Campos, J.E.G., Dardenne, M.A., Freitas-Silva, F.H. and Martins-Ferreira, M.A.C., 2013. *Geologia do Grupo Paranoá na porção externa da Faixa Brasília*. Brazilian Journal of Geology, 43(3), pp.461-476.
- Campos, R.F. 2015. *Análise da qualidade das águas subterrâneas e determinação do índice de vulnerabilidade do aquífero Serra Geral no município de Medianeira – PR*. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais.
- Capellari A., Capellari, M. B. 2018. *A água como bem jurídico, econômico e social – A necessidade de proteção das nascentes*. Cidades [Online], 36 | 2018. Disponível em: <<http://journals.openedition.org/cidades/657>> Acesso em: 12/02/2020.
- Carlos, P.M.S. 2017. *Radioatividade nas águas destinadas a consumo humano*. Dissertação (mestrado). Instituto Politécnico de Coimbra.

- CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2016. *Conceitos em Hidrologia de Água Subterrânea*. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/escolasuperior/wp-content/uploads/sites/30/2016/06/Apres_hidrologiaM.pdf. Acesso em: 29/10/2021.
- CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2021. *Oxigênio Dissolvido*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/mortandade-peixes/alteracoes-fisicas-e-quimicas/oxigenio-dissolvido/>. Acessado em 19/10/2021.
- CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2013. *FIT – Ficha de Informação Toxicológica: Arsênio*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Arse%CC%82nio.pdf>. Acesso em: 09/11/2021.
- CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2013. *FIT – Ficha de Informação Toxicológica: Bário*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Bario.pdf>. Acesso em: 10/11/2021.
- CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2013. *FIT – Ficha de Informação Toxicológica: Chumbo e seus compostos*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Chumbo.pdf>. Acesso em: 10/11/2021.
- CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2013. *FIT – Ficha de Informação Toxicológica: Cobre*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cobre.pdf>. Acesso em: 10/11/2021.
- CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2018. *FIT – Ficha de Informação Toxicológica: Radônio*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2019/01/Rad%C3%B4nio.pdf>. Acesso em: 01/12/2021.
- CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2013. *FIT – Ficha de Informação Toxicológica: Selênio*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Sele%CC%82nio.pdf>. Acesso em: 11/11/2021.
- Chebotarev, I. 1955. *Metamorphism of Natural Waters in the Crust of Weathering*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 8, 22-32.

- Cloud P. & Dardenne M.A. 1973. *Proterozoic age of the Bambuí Group in Brazil*. Geological Society of America Bulletin, 84:673-676.
- Cook, P.G., Favreau, G., Dighton, J.C., Tickell, C. 2003. *Determining natural groundwater influx to a tropical river using radon, chlorofluorocarbons and ionic environmental tracers*. Ground Water, vol. 18 (1), pp 14-23.
- Cosmo, R.P. 2013 *Modelagem e simulação termodinâmica da precipitação de calcita em condições de poço*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. 220p.
- Costa, A.C.M. 2003. *Análise da poluição ambiental produzida por metais pesado em águas superficiais da Baía de Sepetiba usando SRTXRF*. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro (RJ).
- Couto Júnior, A.A. 2020. *Geocronologia, taxas de denudação e evolução do relevo na região de Caldas Novas-Rio Quente, sudeste de Goiás, durante o Cenozóio*. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista. 117 p.
- CPMTC, Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa. 2018. *Difração de Raios-X*. Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: <<http://www.cpmtc-igc-ufmg.org/laboratorios2.htm>>. Acesso em: 05/03/2020.
- CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 2013. *Mapa de Geodiversidade do Estado de Goiás e do Distrito Federal*. Disponível em: <https://www.terrabrasil.org.br/ecotecadigital/pdf/mapa-de-geodiversidade-do-estado-de-goias-e-do-distrito-federal.pdf>. Acesso em: 09/11/2021.
- Cothorn C.R., Smith J.E.Jr, 1987. *Environmental Radon*. Plenum Press, New York and London. Disponível em: https://books.google.rs/books?id=K7WvwZlc72MC&pg=PR3&hl=pt-BR&source=gbs_selected_pages&cad=2#v=onepage&q&f=false. Acesso em: 30/11/2021.
- Custódio, E. Llamas, M.R. 1983. *Hidrologia Subterrânea*. Ed. Omega, v.2. Barcelona, Espanha.
- Dardenne M.A., Mello S.M.G. & Moeri E. 1972. *Conophyton: um fóssil index do Precambriano no Grupo Bambuí*. Ciência e Cultura, 23(2):199-203.

- Dardenne M.A. 1979. *Les minéralisations plomb, zinc, fluor du Protérozoïque Supérieur dans le Brésil Central*. These de Doctorat d'Etat, Université Pierre et Marrie Curie - Paris VI, Paris, 251p.
- Dias, T.G., Caxito, F. 2018. *Manganês*. CODEMGE – Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/manganes/>. Acesso em: 12/11/2021.
- Dong, W., Ball, W.P., Liu, C., Wang, Z. Stone, A.T., Bai, J., Zachara, J.M. 2005. *Influence of calcite and dissolved calcium on uranium (VI) sorption to a Hanford subsurface sediment*. Environmental Science & Technology. 39, 20, 7949-7955.
- Durridge Company Inc. 2011. *RAD7 Radon Detector*. In: User Manual, Bedford, MA, United States.
- Durum, W. H., & Haffty, J. 1961. *Occurrence of minor elements in water*. United States Department of the Interior. Geological Survey. Washington. Vol. 445.
- EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2001. Condutividade. Convênio SRH/MMA/EMBRAPA/BIRD n. 475/98. Disponível em: <https://www.cnpma.embrapa.br/projetos/ecoagua/eco/condu.html>. Acessado em 19/10/2021.
- EPA – United States Environmental Protection Agency - *National Primary Drinking Water Regulations*. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf. Acesso em: 09/11/2021.
- European Union. 2020. *Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption*. Official Journal of the European Union. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj>. Acesso em: 09/11/2021.
- FEMAGO. Fundação Estadual do Meio Ambiente de Goiás. *Plano de Manejo do Parque Estadual da Serra de Caldas*. Disponível em: http://www.sgc.goias.gov.br/upload/arquivos/2017-03/plano_de_manejo_do_parque_estadual_da_serra_de_caldas_novas.pdf >. Acesso em: 13/02/2020.
- Fernández-Ruiz, R. 2019. *TXRF Workgroup: na alternative environment for scientific collaboration*. Servicio Interdepartamental de Investigación (SIIdI), Universidad Autónoma de Madrid (UAM). Madrid, Spain.

- Fianco, A.C.B. 2011. *Concentrações de radônio nas águas subterrâneas, rochas e solos de Porto Alegre – RS*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências.
- Figueira, R.C.L., Cunha, I.I.L. 1998. *A contaminação dos oceanos por radionuclídeos antropogênicos*. Química Nova, n. 21.
- Fraga, C.G. 1992. *Origem de fluoreto em águas subterrâneas dos Sistemas Aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia.
- Freeze, R A, Cherry, J. A. 1979. *Groundwater*. Englewood Cliffs, N.J: Prentice-Hall.
- Frizzo, S.J. 2006. *Elementos químicos (metais pesados) em águas de abastecimento público no estado do Ceará*. CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral.
- Fonte-Boa, T.M.R. 2018. *Recursos Minerais de Minas Gerais – Níquel e Cobalto*. CPMTC – IGC/UFMG.
- Fundação Biblioteca Nacional. Biblioteca Nacional Digital do Brasil. *As Viagens de Auguste de Saint-Hilaire*. Disponível em: <https://bndigital.bn.gov.br/dossies/dossie-antigo/matrizes-nacionais/figuras-de-viajantes/as-viagens-de-auguste-de-saint-hilaire/>. Acesso em: 10/02/2020.
- Garrels, R.M. Christ, C.L. 1965. *Solutions, minerals and equilibria*. London, Harper & Row. 450 p.
- Gastmans, D. Alberto, M.C., Bufon, A.G.M., Moraes, F.T., Santos, M.M., Silva, J.R.M., Chang, H.K. 2005. *Implicações hidroquímicas da interação rocha-água: interpretações através da representação gráfica de análises químicas de águas subterrâneas*. XIV Encontro Nacional de Perfuradores de Poços. II Simpósio de Hidrogeologia do Sudeste.
- Gibbs, J.R. 1970. *Mechanisms controlling world water chemistry*. Science (80-). 170, 1088 – 1090.
- Godoy, José Theóphilo de. 1978. *Histórias e estórias de Caldas Novas*. Goiânia. Editora Oriente.
- Gonzaga, G. M.; Tompkins, L. A. 1991. *Geologia do Diamante*. In: Schobbenhaus, Carlos; Coelho, C. E. Silva. (coord.) Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília:DNPM/CPRM, v.4, p.53-116

- Guerra, W., Alves, F.E., Cunha e Silva, K.C. 2011. *Elemento Químico: Bismuto*. Química Nova na Escola. Vol. 33, n.3. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc33_3/193-EQ0810.pdf. Acesso em: 25/11/2021.
- Haesbaert, F.F., Costa, J.F.G. 2000. *Geologia e Hidrologia da Região de Caldas Novas: Adequação à Portaria 231 do DNPM*. Relatório Técnico GEOCENTER/GEOCALDAS.
- Hamza, V.M. and Muñoz, M., 1996. *Heat flow map of South America*. Geothermics, 25(6), pp.599-646.
- Huang, H.H. 2016. *The Eh-pH Diagram and Its Advances*. Metals, 6(1), p.23.
- Hurter, S.J., Hamza, V.M., Iyer, S.S. and Costa, M.I., 1982. *Preliminary analysis of geothermal aspects of Brazilian thermal spring*. Revista Brasileira de Geofísica, 1(1), pp.45-54.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 1958. Caldas Novas (GO). In: *Enciclopédia dos municípios brasileiros*. Rio de Janeiro, v. 36. p. 140-145. Disponível em: http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv27295_36.pdf. Acesso em: 13/02/2020.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2019. *População estimada: Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais, Estimativas da população residente com data de referência 1º de julho de 2019*. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/go/caldas-novas/panorama>. Acesso em: 28/02/2020.
- Ichikawa, R. 2017. *Nanotecnologia e nanomateriais*. Disponível em: <https://www.humorcomciencia.com/bate-papo/nanotecnologia-e-nanomateriais/>. Acesso em: 05/03/2020.
- Irgolic, K. J. 1994. *Arsenic: exposure and health*; Chappell, W. R.; Abernathy, C. O.; Cothorn, C. R., eds.; Science and Technology Letters: Northwood.
- Ivanovich, M., Harmon, R.S. 1992. *Uranium-series disequilibrium*. 2nd Edition. Oxford (Clarendon Press). 910pp.
- Krauskopf, K.B. 1956. *Dissolution and precipitation of sílica at low temperatures*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 10, Issue 1, p. 1-26.
- Lacerda Filho, J. V. De; Rezende, A.; Silva, A. 1999. *Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - Geologia e Recursos Minerais do Estado de Goiás e Distrito Federal*. 1:500.000. 2o edição. Goiânia: conv. CPRM – Superintendência Regional de Goiânia/METAGO S.A./UnB. 217 p.

- Lauria, D.C., Silva Júnior, M.M., Nicoli, I.G., Costa, H.F., Pimenta, L.R., Carvalho, L.L., Correa, R.S. 2004. *Ocorrência de Radônio, de Rádio e de Chumbo-210 em águas subterrâneas nas cercanias de Goiânia*. XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas.
- LENNTECH. 2021. *Rubidium – Rb*. Lenntech Water Treatment Solutions. Holanda. Disponível em: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/rb.htm>. Acesso em: 25/11/2021.
- LNMRI. Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes. 2011. *Grandezas e unidades para radiação ionizantes (Recomendações e Definições)*. Rio de Janeiro, RJ.
- Loureiro, F.E.L., Monte, M.B.M., Nascimento, M. 2005. *Rochas e Minerais Industriais: Fosfato*. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações. Governo Federal, Brasil. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1043/3/07.%20Agrominerais-FOSFATO%20ok.pdf>. Acesso em: 25/11/2021.
- Luiz L.C., Batista R. T., Oliveira L. F., Santos R. S., Nascimento E. C. S., Brandão D. L., Freitas C. B. L., Anjos M. J. 2014. *O Uso da Fluorescência de Raios X como Técnica Complementar para Análise da Composição Química de Medicamentos Genéricos e Referência*. *Physicæ*. 10: 26 – 32.
- Lummerich, Karl-Heinz, 1845: *Nascia Wilhelm Conrad Röntgen, descobridor do raio X*. Deutsche Welle Brasil. 27/03/2019. Notícias/Calendário Histórico. Disponível em: < <https://p.dw.com/p/3HYy>>. Acesso em: 21/01/2020.
- Luz, A.B., Baltar, C.A.M. 2008. *Rochas e Minerais Industriais: Barita*. CETEM, Capítulo 13. 2ª edição.
- Luz A.B. & Lins F.A.F. 2008. *Rochas & Minerais Industriais – Usos e Especificações*. CETEM-MCT – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, 2ª ed., 974 p.
- Machado, I.C. 2013. *Os caminhos das contradição entre o valor simbólico e mercantil da água e sua apropriação pelo turismo de águas termais: turismo em Caldas Novas*. Dissertação (mestrado) – Universidade de Brasília.
- Mancini, L.H., Bonotto, D.M. 2021. *Contribuição dos isótopos naturais de urânio no estudo da movimentação das águas subterrâneas*. *Derbyana*, São Paulo, 42: e746.
- Marandi, A., Shand, P. 2018. *Groundwater chemistry and the Gibbs Diagram*, Applied Geochemistry. Flinders University. Australia. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.07.009.

- Mariani, C.F. 2006. *Reservatório Rio Grande: caracterização limnológica da água e biodisponibilidade de metais-traço no sedimento*. Tese de Mestrado. Instituto de Biociências. Universidade de São Paulo. 158 p.
- Marković S., Vučković B., Nikolić-Bujanović L., Kurilić S.M., Todorović N., Nikolov J., Jokić A., Đokić B. 2020. *Heavy metals and radon content in spring water of Kosovo*. Scientific Reports (10), Article number: 10359.
- Matteini M., Dantas E.L., Pimentel M.M., Alvarenga C.J.S. & Dardenne M.A. 2012. *U-Pb and Hf isotope study on detrital zircons from the Paranoá Group, Brasília Belt Brazil: constraints on depositional age at Mesoproterozoic-Neoproterozoic transition and tectono-magmatic events in the São Francisco craton*. Precambrian Research, 206-207:168-181.
- Moreira, M.L., Moreton, L.C., Araújo, V.A., Lacerda Filho, J.V., Costa, H.F. 2008. *Geologia do Estado de Goiás e Distrito Federal*. CPRM/SIC – FUNMINERAL. 143 p.
- Neal, C., Neal, M., Hughes, S., Wickham, H., Hill, L., Harman, S. 2007. *Bromine and bromide in rainfall, cloud, stream and groundwater in the Plynlimon area of mid-Wales*. Hydrology & Earth System Sciences. 11(1), 301-312.
- Oliveira, J. D., Mazzilli, B. P., Costa, P. D., & Tanigawa, P. A. 2000. *Natural radioactivity mineral bottled water samples commercially available in Sao Paulo and Minas Gerais States, Brazil*; Radioatividade natural em amostras de água mineral engarrafada consumida em São Paulo e Minas Gerais. IPEN.
- Okamura, F., Cavaleiro, E.T.G., Nóbrega, J.A. 2004. *Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica*. Quím. Nova vol.27 nº.5 São Paulo Set./Out. 2004.
- Ometto, Equipamentos de Radioproteção e Inspeção. 2005. *Espectrometria por fluorescência de raios x*. Disponível em: <<http://www.omettoequipamentos.com.br/espectrometria-fluorescencia-raios-x>>. Acesso em: 05/03/2020.
- ONU, Relatório de Desenvolvimento Humano. 1992. *Declaração Universal Dos Direitos Da Água*. Histoire de L'Eau, Georges Ifrah, Paris. Biblioteca virtual de Direitos Humanos da USP. Disponível em:<www.direitoshumanos.usp.br/index.php/Meio-Ambiente/declaracao-universal-dos-direitos-da-agua>. Acesso em: 12/02/2020.
- Oriente, T. 1976. *As fabulosas águas quentes de Caldas Novas*. Antologia. Goiânia (GO), Editora Oriente, 3ª edição, 166 p.

- Peixoto Filho S. 2000. *Contribuição à gestão do aquífero termal de Caldas Novas/Rio Quente-GO*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, 183 p.
- Peruzzo, T.; Canto, E. 2002. *Química na abordagem do cotidiano*. 2. ed. São Paulo: Editora Moderna.
- Pimentel M.M., Dardenne M.A., Fuck R.A., Viana M.G., Junges S.L., Fischel D.P., Seer H. & Dantas E.L. 2001. *Nd isotopes and the provenance of detrital sediments of the Neoproterozoic Brasília Belt, Central Brazil*. Journal of South American Earth Sciences, 14(6):571-585.
- Pinto, F.R., Barbosa, M.M.C., Nunes, A.P., Lopes, L.G., Amaral, L.A., Torres, H.L.H. 2010. *Presença de metais em água de fontes de abastecimento durante época de chuvas*. Disponível em: <https://iwra.org/member/congress/resource/PAP00-4856.pdf>. Acesso em: 10/11/2021.
- Piveli, R. 2012. *Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos – Ferro, Manganês e Metais Pesados*. ESALQ – USP. Disponível em: <http://www.leb.esalq.usp.br/leb/disciplinas/Fernando/leb360/Fasciculo%208%20-%20Ferro%20e%20Manganes%20e%20Metais%20Pesados.pdf>. Acesso em: 11/11/2021.
- Portal Domínio Público. *O Estado de Goiás*. Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/mre000049.pdf>. Acesso em: 13/02/2020.
- Pourbaix, M., 1974. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*. NACE (National Association of Corrosion Engineers) International, Cebelcor (Centre Belge d'Étude de la Corrosion). 645.
- Quaggio, C.S., Gastmans, D., Lunardi, M., Santarosa, L.V., Betancur, S.B., Gemeiner, H. 2020. *Zoneamento hidrogeoquímico dos sistemas aquíferos do estado de São Paulo como ferramenta de gestão das águas subterrâneas*. Anuário do Instituto de Geociências da UFRJ.
- Quaggio, C.S., Gastmans, D., Martins, V.T.S. 2021. *O que os isótopos de estrôncio nos ensinam sobre as águas subterrâneas*. Derbyana, São Paulo, 42: e747.
- Queiroz, M.T.A., Sabará, M.G., Queiroz, C.A., Leão, M.M.D., Amorim, C.C., Lima, L.R.P. 2017. *Estudo sobre os teores de tório, urânio e potássio nas águas superficiais e sedimento marginal do Rio Piracicaba, Minas Gerais, Brasil*. Artigo Técnico. Eng. Sanit. Ambient. 22 (02) Mar-Apr.

- Reimann, C. & Caritat, P. de. 1998. *Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Geol. Mag. 137 (5), 2000, pp. 593-598. Cambridge University Press.
- Renard, F.; Gundersen, E.; Hellmann, R.; Collombet, M.; Guen, Y. L. 2005. *Numerical modeling of the effect of carbon dioxide sequestration on the rate of pressure solution creep in limestone: preliminary results*. Oil & Gas Science and Technology, 60, p. 381-399.
- Roveri, C.D. 2010. *Petrologia aplicada da formação Corumbataí (região de Rio Claro, SP) e produtos cerâmicos*. Tese de Doutorado em Geologia Regional – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro (SP).
- Roy S. 1968. *Mineralogy of the different genetic types of manganese deposits*. Economic Geology, 63(7):760-786. doi: 10.2113/gsecongeo.63.7.760.
- Roy S. 1997. *Genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record*. In: Nicholson K., Hein J.R., Bühn B., Dasgupta S. (eds.). Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposit, Geological Society Special Publication, 119:5-27. ISSN: 20414927, doi: 10.1144/GSL.SP.1997.119.01.02.
- Roy S. 2006. *Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system*. Earth-Science reviews, 77(4):273-305. doi: 10.1016/j.earscirev.2006.03.004.
- Salih, I., Bäckström, M., Karlsson, S., Lund, E., Hakan, B.L. Pettersson. 2004. *Impact of fluoride and other aquatic parameters on radon concentration in natural waters*. Applied Radiation and Isotopes. v.60. 99-104.
- Salim, L.A. 2013. *Uso do RAD7 para a caracterização do torônio em águas de estâncias hidrominerais*. Dissertação de Mestrado em Geociências e Meio Ambiente. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Rio Claro (SP).
- Santos R.V., Alvarenga C.J.S., Dardenne M.A., Sial A.N. & Ferreira V.P. 2000. *Carbon and oxygen isotope profiles across Meso-Neoproterozoic limestones from central Brazil: Bambuí and Paranoá groups*. Precambrian Research, 104(3-4):107-122.
- Santos R.V., Alvarenga C.J.S., Babinski M., Ramos M.L.S., Cukrov A.N., Fonseca M.A., Sial A.N., Dardenne M.A. & Noce C.M. 2004. *Carbon isotopes of Mesoproterozoic-Neoproterozoic sequences from Southern São Francisco craton and Araçuaí Belt, Brazil: Paleographic implications*. Journal of South American Earth Sciences, 18(1):27-39.

- Santos Júnior, W.R, Gomes, I.M.S., Silva, K.A. 2009. *Diagnósticos das nascentes urbanas de Caldas Novas-GO, da bacia hidrográfica do Rio Pirapitinga, como subsídio para recuperação ambiental*. In: Seminário de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Paraíba do Sul: Recuperação de Áreas Degradadas, Serviços Ambientais e Sustentabilidade, II, Taubaté. Anais. Taubaté: IPABHi, p. 233-238.
- São Paulo. Decreto Estadual nº32.955, de 7 de fevereiro de 1991. Regulamenta a Lei nº6.134, de 2 de junho de 1988. *Noções e Definições em Hidrogeologia*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/informacoes-basicas/hidrogeologia/>. Acessado em 14/09/2021
- Schobbenhaus, C. 2001 – 2020. *Glossário Geológico Ilustrado*. Disponível em: <http://sigep.cprm.gov.br/glossario/verbete/brasiliano.htm> Acesso em: 18/02/2020.
- Schneider, M.O., Batista, I.T. 1995. *Análise ambiental do córrego Buritizinho, Uberlândia – MG*. Sociedade & Natureza, Uberlândia, v. 7, n. 13 e 14, p. 113-122.
- Sharma, P.V., 1997. *Environmental and engineering geophysics*. Cambridge University Press.
- Shimadzu. Analytical and Measuring Instruments. *Princípios e recursos da espectrometria de raios-x*. Disponível em: http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios_x/eds/edx7000_8000-1.shtml. Acesso em: 05/03/2020.
- Silva, M.L. 2005 *Estudo hidroquímico e dos isótopos de urânio nas águas subterrâneas em cidades do Estado do Amazonas (AM)*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Instituto de Geociências e Meio Ambiente.
- Silva, P.S. 2016. *Avaliação de viabilidade de aplicação de técnicas de recarga artificial em aquíferos salinizados, fraturados, Petrolina – PE*. Universidade de Brasília. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em hidrogeologia e meio ambiente.
- Silva, R.B.G. 1983. *Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu no Estado de São Paulo*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 133p.
- Silveira, E.G., Bonotto, D.M. 1995. *Comportamento hidrogeoquímicos dos isótopos de urânio em Águas de Lindóia (SP), Brasil*. Revista Brasileira de Geociências. 25(3): 165-172.
- Souza, E.N.S., Sousa, A.T., Oliveira, A.G. 2019. *Contaminação do solo: descarte dos resíduos sólidos urbanos na cidade de Caldas Novas/GO*. XVIII Simpósio Brasileiro de

Geografia Física Aplicada – Geografia Física e as Mudanças Globais. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza (CE). 11 a 15 de junho de 2019.

- Stiff, H.A. 1951. *The interpretation of chemical water analysis by means of patterns*. Journal of Petroleum Technology, v.3, no.10, section 1: p15, 16 and section 2: p3.
- Szikszay, M. 1993. *Geoquímica das águas*. Boletim IG-USP. Série Didática, (5), pp. 1 – 166.
- Teissedre, J.M., & Barner, U. (1981). *Comportamento geotérmico e geoquímico das águas do Aqüífero Botucatu na Bacia do Paraná*. Águas Subterrâneas, 4(1).
- Thomazini, F. O.; Cigagna, C.; Bonotto, D. M. 2015. *A comparative method for evaluating the natural uranium isotopes ^{238}U and ^{234}U in waters*. In: TAYLOR, J. C. (Org.). *Advances in Chemistry Research*. Nova York: Nova Science Publishers Inc. v. 26. p.43-56.
- Toledo, M.C.M.; Oliveira, S.M.B. de; Melfi, A.J. Cap 8 p.128-239 *Da rocha ao Solo – Intemperismo e pedogênese*. In: Teixeira, W.; Fairchild, T.R.; Toledo, M.C.M.; Taioli, F. *Decifrando a Terra*. 2ª ed. São Paulo: IBEP Editora Nacional-Conrad, 2009. 620p.
- Tröger, U., Costa, J.F.G., Haesbaert, F.F., Zschocke, A. 1999. *Novas contribuições aos aquíferos termais de Caldas Novas, Goiás*. In: Simp. Geol. Centro Oeste, 7 e Simp. Geol. Minas Gerais, 10, Brasília, p.131.
- UFRGS. 2021 *Bismuto – Bi*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/minmicro/Bismuto.pdf>. Acesso em: 25/11/2021.
- Uhlein, A., Fonseca, M. A., Seer, H. J., Dardenne, M. A. 2013. *Tectônica da faixa de dobramentos Brasília: setores setentrional e meridional*. Geonomos, 20(2), 1-14.
- USGS. United States Geological Survey. 1985. *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2254. 272p.
- USGS. United States Geological Survey. 2007. *Tampa Bay Studies: Biogeochemical Cycles – Radionuclides*. Disponível em: https://archive.usgs.gov/archive/sites/gulfsci.er.usgs.gov/tampabay/data/2_biogeochemical_cycles/radionuclides.html. Acesso em: 30/04/2020.
- Vink, B. W. 1996. *Chemical Geology*. 130, 21.
- WHO – World Health Organization. 2003. *Guidelines for drinking water quality. Recommendations*. vol. 1., 2nd edition, United Nations, Geneva.

- WHO – World Health Organization. 2011. *Hardness in drinking-water*: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality (No. WHO/HSE/WSH/10.01/10).

APÊNDICES

APÊNDICE A - ANÁLISES DE ELEMENTOS TRAÇO (PICOFOX)

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/07/2019 09:00:11

User: Administrator

Comment:

Sample: FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 1 - ML - 24-07-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 24/07/2019 09:28:58

Dead time: 6.9 %

Count rate: 24434 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit)

Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	8.45	0.12	1.5	0.15	6886	1633	1.03
K	K12	17.596	0.057	0.3	0.017	101274	1099	20.57
Fe	K12	18.586	0.024	0.1	0.002	676764	832	37.67
Ni	K12	0.074	0.001	1.8	0.001	3936	625	2.19
Cu	K12	0.293	0.002	0.8	0.001	17423	768	2.18
Zn	K12	10.493	0.013	0.1	0.001	724948	583	29.70
As	K12	Not det.			0.001	6	459	1.55
Se	K12	Not det.			0.001	1	599	21.92
Br	K12	0.110	0.001	1.0	0.001	12181	1705	49.77
Kr	K12	0.016	0.001	4.9	0.001	1813	3074	1.73
Sr	K12	0.130	0.001	1.0	0.002	15536	3995	1.72
Y (IS)	K12	5.000	0.007	0.1	0.001	544989	1547	3.40
Ba	L1	18.006	0.054	0.3	0.014	119246	903	7.17
Pb	L1	0.336	0.002	0.7	0.001	23207	426	1.23
Bi	L1	0.002	0.000	25.7	0.001	126	464	12.86
Th	L1	0.005	0.001	16.9	0.002	312	1231	3.73
U	L1	0.031	0.002	6.7	0.004	1729	5831	19.98

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/07/2019 09:00:46

User: Administrator

Comment

Sample: FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 2 - ML - 24-07-19

Quant. type:

Live time: 300 s

Liquid

Dead time: 9.1 %

Meas.date: 24/07/2019 09:40:50

Current: 600 μ A

Count rate: 31609 cps

Method: Yttrium (Profile bayes optimized
fit)

Voltage: 50 kV

Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	8.69	0.12	1.4	0.16	8400	2649	7.20
K	K12	11.399	0.043	0.4	0.021	77881	2242	28.39
Fe	K12	2.730	0.008	0.3	0.002	117995	697	8.72
Ni	K12	0.045	0.001	2.2	0.001	2802	557	1.63
Cu	K12	0.166	0.002	1.0	0.001	11704	717	1.25
Zn	K12	5.598	0.009	0.2	0.001	459151	636	20.14
As	K12	0.012	0.000	3.9	0.001	1393	744	1.30
Br	K12	0.131	0.001	0.8	0.001	17206	1639	1.35
Kr	K12	0.001	0.001	44.9	0.001	179	3156	1.90
Rb	K12	0.046	0.001	2.0	0.001	6517	4826	1.43
Sr	K12	0.138	0.001	0.9	0.002	19604	6304	2.42
Y (IS)	K12	5.000	0.007	0.1	0.001	646965	2049	4.18
Ba	L1	10.068	0.038	0.4	0.016	79154	1660	2.24
Pb	L1	0.083	0.001	1.3	0.001	6782	689	1.31
Bi	L1	Not det.			0.001	74	731	20.33
Th	L1	Not det.			0.002	77	3239	3.67
U	L1	Not det.			0.003	197	5429	2.72

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/07/2019 09:00:58

User: Administrator

Comment:

Sample: FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 3 - ML - 24-07-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 24/07/2019 09:48:58

Dead time: 7.5 %

Count rate: 26498 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	6.49	0.10	1.6	0.14	6812	2319	1.32
K	K12	5.255	0.028	0.5	0.015	38949	1444	11.59
Fe	K12	2.805	0.008	0.3	0.002	131501	629	11.86
Ni	K12	0.024	0.001	2.9	0.001	1641	270	15.43
Cu	K12	0.098	0.001	1.2	0.001	7490	373	1.88
Zn	K12	4.312	0.007	0.2	0.001	383637	187	20.13
As	K12	Not det.			0.000	19	330	1.92
Br	K12	0.060	0.001	1.2	0.001	8468	1082	1.59
Kr	K12	Not det.			0.001	2	1320	1.84
Rb	K12	0.023	0.001	3.2	0.001	3534	4765	1.53
Sr	K12	0.054	0.001	1.8	0.002	8285	7030	2.20
Y (IS)	K12	5.000	0.006	0.1	0.001	701777	1535	2.45
Ba	L1	8.059	0.032	0.4	0.012	68726	1102	3.41
Pb	L1	0.059	0.001	1.5	0.001	5258	304	1.82
Bi	L1	0.001	0.000	41.6	0.001	64	319	8.82
Th	L1	0.002	0.001	36.1	0.002	192	2319	4.51
U	L1	Not det.			0.003	6	4882	3.05

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/07/2019 09:01:22

User: Administrator

Comment:

Sample: FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 4 - ML - 24-07-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 24/07/2019 09:55:22

Dead time: 7.1 %

Count rate: 24440 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
K	K12	8.169	0.049	0.6	0.029	31602	1377	10.11
Fe	K12	2.039	0.010	0.5	0.002	49909	283	6.02
Ni	K12	0.070	0.002	2.2	0.001	2498	261	2.30
Cu	K12	0.141	0.002	1.5	0.002	5646	617	1.41
Zn	K12	5.036	0.011	0.2	0.001	233856	381	11.22
As	K12	Not det.			0.001	5	662	2.20
Br	K12	0.048	0.001	2.2	0.002	3548	1356	2.75
Kr	K12	Not det.			0.001	1	1383	2.35
Rb	K12	0.036	0.001	3.8	0.003	2880	4598	1.48
Sr	K12	0.074	0.002	2.3	0.003	5953	6521	2.18
Y (IS)	K12	5.000	0.009	0.2	0.002	366307	1864	8.38
Zr	L1	17.1	2.5	14.5	5.0	506	2424	13.24
Ba	L1	8.939	0.047	0.5	0.018	39789	731	1.46
Pb	L1	0.125	0.002	1.5	0.002	5801	616	1.42
Bi	L1	Not det.			0.002	34	713	20.04
Th	L1	0.012	0.001	11.4	0.003	507	1417	3.43
U	L1	Not det.			0.005	133	4021	1.99

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/07/2019 09:01:34

User: Administrator

Comment:

Sample: FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 5 - ML - 24-07-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 24/07/2019 10:01:46

Dead time: 5.0 %

Count rate: 17365 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	5.84	0.13	2.2	0.19	4066	1931	0.77
K	K12	5.971	0.037	0.6	0.024	29385	1503	10.06
Fe	K12	1.106	0.006	0.6	0.002	34451	364	3.13
Ni	K12	0.017	0.001	4.8	0.001	767	299	8.09
Cu	K12	0.086	0.002	1.7	0.001	4385	523	1.95
Zn	K12	4.417	0.009	0.2	0.001	260940	317	13.53
As	K12	Not det.			0.001	1	396	2.19
Se	K12	Not det.			0.001	7	510	8.97
Br	K12	0.044	0.001	1.9	0.001	4192	908	4.85
Kr	K12	0.002	0.001	31.3	0.001	214	2135	1.94
Sr	K12	0.055	0.001	2.3	0.002	5636	5157	1.24
Y (IS)	K12	5.000	0.008	0.2	0.002	466029	3308	2.82
Ba	L1	7.917	0.039	0.5	0.018	44834	1114	2.98
Hg	L1	Not det.			0.001	6	305	4.33
Pb	L1	0.053	0.001	2.0	0.001	3121	371	1.26
Bi	L1	Not det.			0.001	8	412	7.49
Th	L1	Not det.			0.002	96	1917	3.42
U	L1	Not det.			0.004	49	4091	3.20

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/07/2019 09:01:47

User: Administrator

Comment:

Sample: FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 6 - ML - 24-07-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 24/07/2019 10:09:13

Dead time: 7.7 %

Count rate: 26568 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	6.68	0.13	2.0	0.21	5377	3035	3.51
K	K12	6.332	0.036	0.6	0.023	35997	1887	10.95
Fe	K12	1.259	0.006	0.5	0.002	45292	425	4.31
Ni	K12	0.018	0.001	4.8	0.001	925	502	6.46
Cu	K12	0.083	0.001	1.7	0.002	4880	845	1.92
Zn	K12	4.115	0.008	0.2	0.001	280768	507	14.45
As	K12	0.003	0.000	15.0	0.001	255	600	2.03
Se	K12	Not det.			0.001	5	778	15.97
Br	K12	0.070	0.001	1.3	0.001	7639	1182	0.97
Kr	K12	0.008	0.001	9.1	0.001	878	2711	2.01
Rb	K12	0.033	0.001	2.8	0.002	3844	3939	1.67
Sr	K12	0.058	0.001	2.1	0.002	6837	6791	2.04
Y (IS)	K12	5.000	0.007	0.1	0.001	538280	1623	13.62
Ba	L1	7.320	0.035	0.5	0.016	47881	1293	5.17
Pb	L1	0.074	0.001	1.6	0.001	5011	556	1.82
Bi	L1	0.002	0.001	25.4	0.001	144	598	19.91
Th	L1	Not det.			0.002	101	2312	3.52
U	L1	Not det.			0.004	78	4237	2.07

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/07/2019 09:01:58

User: Administrator

Comment:

Sample: FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 7 - ML - 24-07-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 24/07/2019 10:15:59

Dead time: 14.4 %

Count rate: 51315 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	6.13	0.19	3.2	0.32	2685	2248	9.63
K	K12	30.72	0.11	0.3	0.04	95076	1541	30.54
Fe	K12	85.857	0.083	0.1	0.006	1681263	1316	117.60
Ni	K12	0.070	0.002	3.5	0.004	1987	1403	3.62
Cu	K12	0.290	0.004	1.3	0.004	9274	1993	2.88
Zn	K12	25.756	0.031	0.1	0.003	956935	1137	61.55
As	K12	0.022	0.001	5.1	0.002	1150	1159	1.63
Se	K12	Not det.			0.002	63	1573	37.91
Br	K12	0.024	0.002	6.3	0.003	1401	3167	2.82
Kr	K12	Not det.			0.004	3	6307	2.66
Rb	K12	0.234	0.003	1.2	0.004	14998	8001	1.44
Sr	K12	0.271	0.004	1.4	0.007	17386	20214	2.10
Y (IS)	K12	5.000	0.011	0.2	0.009	293081	30202	1.77
Nb	L1	Not det.			2.817	1	1976	74.57
Ba	L1	44.94	0.12	0.3	0.03	160053	1271	50.53
Pb	L1	0.302	0.003	1.1	0.003	11209	1079	1.43
Bi	L1	0.003	0.001	43.8	0.003	115	1203	10.40
Th	L1	Not det.			0.007	218	5951	2.79
U	L1	0.016	0.005	30.8	0.010	463	9956	1.72

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/07/2019 09:02:55

User: Administrator

Comment:

Sample: FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 8 - ML - 26-07-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 26/07/2019 13:33:19

Dead time: 6.0 %

Count rate: 20154 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
K	K12	4.786	0.035	0.7	0.014	20059	404	8.60
Mn	K12	0.025	0.002	8.1	0.004	513	606	2.12
Fe	K12	1.381	0.007	0.5	0.002	36622	304	16.74
Ni	K12	0.023	0.001	4.2	0.001	897	246	3.86
Cu	K12	0.079	0.002	2.0	0.002	3409	663	3.44
Zn	K12	1.446	0.006	0.4	0.002	72733	1368	37.81
As	K12	0.002	0.001	28.1	0.001	127	571	11.83
Br	K12	0.031	0.001	2.8	0.001	2510	1193	2.15
Kr	K12	0.005	0.001	17.9	0.002	395	2302	4.08
Rb	K12	0.025	0.001	4.8	0.002	2191	4314	2.11
Sr	K12	0.014	0.002	11.5	0.003	1245	9614	2.36
Y (IS)	K12	5.000	0.008	0.2	0.002	396902	1952	90.03
Ba	L1	2.480	0.024	1.0	0.013	11963	406	5.17
Ce	L1	0.024	0.007	29.4	0.015	170	1161	2.71
Pb	L1	0.065	0.001	2.0	0.001	3285	530	2.17
Bi	L1	0.002	0.001	38.8	0.001	92	586	14.11
Th	L1	0.009	0.001	14.9	0.003	399	1557	2.97
U	L1	Not det.			0.005	55	3776	2.69

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/07/2019 09:03:05

User: Administrator

Comment:

Sample: FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 9 - ML - 26-07-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 26/07/2019 13:39:43

Dead time: 9.5 %

Count rate: 33070 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	11.63	0.14	1.2	0.18	10719	3205	3.90
K	K12	10.979	0.044	0.4	0.022	71481	2275	50.15
Fe	K12	5.208	0.012	0.2	0.002	214502	995	83.86
Ni	K12	0.025	0.001	3.6	0.001	1522	692	3.36
Cu	K12	0.095	0.001	1.5	0.002	6412	1245	3.70
Zn	K12	10.655	0.013	0.1	0.003	832719	6252	449.60
As	K12	Not det.			0.001	62	555	3.25
Br	K12	0.045	0.001	1.7	0.001	5682	1597	4.04
Kr	K12	0.004	0.001	17.4	0.001	478	3197	2.97
Rb	K12	0.059	0.001	1.4	0.001	7946	1775	1.83
Sr	K12	0.114	0.001	1.1	0.002	15318	6496	5.33
Y (IS)	K12	5.000	0.007	0.1	0.001	616489	1719	159.43
Ba	L1	20.044	0.055	0.3	0.016	150157	1688	28.04
Pb	L1	0.086	0.001	1.3	0.001	6703	512	2.75
Bi	L1	Not det.			0.001	23	529	14.58
Th	L1	Not det.			0.002	115	2919	3.06
U	L1	Not det.			0.004	125	5440	1.78

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/07/2019 09:03:16

User: Administrator

Comment:

Sample: FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 10 - ML - 26-07-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 26/07/2019 13:46:16

Dead time: 9.4 %

Count rate: 32560 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	8.73	0.12	1.4	0.16	9111	3189	3.87
Mn	K12	0.051	0.002	4.6	0.004	1860	2729	3.36
Fe	K12	10.816	0.020	0.2	0.002	504655	627	206.14
Ni	K12	0.033	0.001	2.4	0.001	2260	257	3.54
Cu	K12	0.127	0.002	1.2	0.001	9685	973	4.12
Zn	K12	2.056	0.006	0.3	0.002	181973	2312	96.60
As	K12	Not det.			0.001	10	446	2.91
Br	K12	0.027	0.001	2.2	0.001	3778	1460	1.81
Kr	K12	0.004	0.001	14.4	0.001	620	3629	2.06
Rb	K12	0.076	0.001	1.1	0.001	11542	1638	1.96
Sr	K12	0.050	0.001	2.1	0.002	7678	9079	3.33
Y (IS)	K12	5.000	0.008	0.2	0.003	698348	22659	184.33
Ba	L1	5.078	0.027	0.5	0.012	43093	1108	56.68
Pb	L1	0.084	0.001	1.3	0.001	7412	421	2.55
Bi	L1	Not det.			0.001	68	580	22.05
Th	L1	0.008	0.001	11.6	0.002	645	2473	2.21
U	L1	Not det.			0.003	203	6498	2.79

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/07/2019 09:03:27

User: Administrator

Comment:

Sample: FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 11 - ML - 26-07-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 26/07/2019 13:53:28

Dead time: 9.2 %

Count rate: 31838 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	7.93	0.11	1.3	0.13	8961	2327	2.52
Fe	K12	10.667	0.019	0.2	0.002	538776	711	218.61
Ni	K12	0.021	0.001	3.2	0.001	1557	397	3.81
Cu	K12	0.125	0.001	1.1	0.001	10338	633	6.04
Zn	K12	4.219	0.009	0.2	0.002	404282	3647	220.02
As	K12	Not det.			0.001	48	456	4.18
Br	K12	0.026	0.001	2.1	0.001	4028	1462	3.73
Kr	K12	0.009	0.001	6.1	0.001	1526	3443	2.51
Rb	K12	0.073	0.001	1.1	0.001	12034	1477	3.49
Sr	K12	0.042	0.001	2.9	0.002	6946	16844	5.10
Y (IS)	K12	5.000	0.008	0.2	0.005	755973	51690	219.95
Ba	L1	8.464	0.034	0.4	0.010	77758	1008	35.08
Pb	L1	0.107	0.001	1.1	0.001	10198	424	3.06
Bi	L1	0.001	0.000	36.3	0.001	89	472	12.41
Th	L1	0.003	0.001	26.6	0.002	285	2735	2.49
U	L1	0.010	0.001	12.8	0.003	778	4518	1.79

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/07/2019 09:03:39

User: Administrator

Comment:

Sample: FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 12 - ML - 26-07-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 26/07/2019 14:16:13

Dead time: 2.8 %

Count rate: 9799 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
K	K12	13.72	0.10	0.7	0.03	19273	142	10.89
Mn	K12	0.221	0.009	3.8	0.014	1549	989	1.95
Fe	K12	69.364	0.098	0.1	0.004	616449	171	226.27
Ni	K12	0.060	0.003	5.0	0.004	769	337	2.06
Cu	K12	0.237	0.005	2.0	0.005	3438	500	2.85
Zn	K12	10.321	0.026	0.3	0.007	174029	1698	94.34
As	K12	0.017	0.001	8.4	0.002	400	361	1.65
Se	K12	Not det.			0.002	5	391	4.85
Br	K12	0.049	0.002	3.7	0.003	1326	540	2.11
Kr	K12	0.012	0.002	14.9	0.003	331	1047	2.01
Rb	K12	0.140	0.003	1.8	0.003	4065	659	2.18
Sr	K12	0.149	0.003	2.0	0.004	4350	1735	2.16
Y (IS)	K12	5.000	0.015	0.3	0.004	133013	1369	35.25
Ba	L1	16.90	0.10	0.6	0.02	27316	107	13.81
Pb	L1	0.159	0.004	2.2	0.003	2683	333	1.52
Bi	L1	Not det.			0.003	8	348	3.19
Th	L1	Not det.			0.006	4	998	3.23
U	L1	0.018	0.004	20.5	0.007	238	1076	3.28

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/07/2019 09:03:50

User: Administrator

Comment:

Sample: FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 13 - ML - 26-07-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 26/07/2019 14:22:54

Dead time: 2.1 %

Count rate: 7013 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
K	K12	9.522	0.094	1.0	0.057	12004	576	4.55
Mn	K12	0.119	0.007	6.2	0.013	747	687	2.00
Fe	K12	12.733	0.044	0.3	0.007	101555	319	36.05
Ni	K12	0.030	0.003	9.0	0.005	353	321	4.04
Cu	K12	0.118	0.004	3.1	0.004	1530	333	2.16
Zn	K12	5.056	0.020	0.4	0.006	76515	1065	33.48
As	K12	0.018	0.002	8.5	0.003	390	351	2.16
Br	K12	0.028	0.002	5.7	0.003	684	414	3.56
Kr	K12	Not det.			0.003	16	802	2.69
Rb	K12	0.072	0.003	3.7	0.004	1866	1392	1.74
Sr	K12	0.098	0.003	2.7	0.004	2562	998	2.01
Y (IS)	K12	5.000	0.016	0.3	0.003	119369	645	33.05
Ba	L1	9.748	0.087	0.9	0.038	14140	332	6.82
Pb	L1	0.123	0.003	2.7	0.003	1858	266	1.91
Bi	L1	Not det.			0.003	43	276	4.29
Th	L1	0.009	0.002	25.4	0.005	124	435	4.83
U	L1	Not det.			0.008	70	953	3.41

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/08/2019 15:02:01

User: Administrator

Comment:

Sample: PRÉ-FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 1 ML - 02-08-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 02/08/2019 14:52:56

Dead time: 23.5 %

Count rate: 88573 cps

Current: 598 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
Fe	K12	41.567	0.094	0.2	0.009	619586	1869	561.99
Ni	K12	0.257	0.007	2.8	0.013	5566	8707	3.27
Cu	K12	0.255	0.009	3.5	0.017	6206	19735	7.40
Zn	K12	579.70	0.72	0.1	0.03	16394723	100884	19630.81
As	K12	0.246	0.003	1.4	0.004	9758	3115	34.69
Se	K12	Not det.			0.000	1	2	41.35
Br	K12	0.139	0.002	1.4	0.001	6294	393	4.06
Kr	K12	0.118	0.003	2.3	0.004	5610	4822	14.72
Rb	K12	0.468	0.004	0.9	0.005	22803	6112	10.48
Sr	K12	3.532	0.012	0.3	0.003	172540	2726	148.26
Y (IS)	K12	5.000	0.016	0.3	0.003	223090	1439	172.16
Zr	L1	Not det.			0.000	1		105.89
Ru	L1	3223.8	6.7	0.2	1.0	839028	7710	17982.74
Ba	L1	76.22	0.24	0.3	0.00	206619		164.26
Pb	L1	1.121	0.008	0.7	0.006	31677	2759	27.77
Bi	L1	0.207	0.003	1.6	0.003	6090	875	3.06
Th	L1	Not det.			0.004	3	979	2.41
U	L1	Not det.			0.009	147	4218	3.27

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/08/2019 15:10:38

User: Administrator

Comment:

Sample: PRÉ-FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 2 ML - 02-08-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 02/08/2019 15:02:15

Dead time: 25.5 %

Count rate: 97152 cps

Current: 598 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
Fe	K12	9.302	0.014	0.2	0.002	726994	3254	662.06
Ni	K12	0.042	0.001	3.3	0.003	4753	9989	4.11
Cu	K12	0.101	0.002	1.9	0.003	12893	21298	11.91
Zn	K12	111.912	0.069	0.1	0.007	16595141	1105996	20209.70
As	K12	0.001	0.000	22.7	0.001	291	2040	23.52
Se	K12	0.012	0.000	2.6	0.000	2661	966	813.80
Br	K12	0.021	0.000	2.3	0.001	4899	3702	24.39
Kr	K12	0.006	0.001	8.4	0.001	1540	7602	23.99
Rb	K12	0.025	0.001	2.4	0.001	6509	8970	547.38
Sr	K12	0.678	0.002	0.3	0.001	173754	13850	152.09
Y (IS)	K12	5.000	0.007	0.1	0.002	1169726	20513	59231.99
Zr	L1	Not det.			0.000	1		85.16
Ru	L1	Not det.			0.000	1		3364.90
Ba	L1	40.658	0.069	0.2	0.016	577927	5470	278.56
Pb	L1	0.395	0.002	0.5	0.001	58496	1193	21.37
Bi	L1	0.040	0.001	1.5	0.001	6157	835	4.20
Th	L1	Not det.			0.001	63	3777	43.16
U	L1	1.483	0.004	0.3	0.002	175034	8115	116626.87

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/08/2019 15:19:32

User: Administrator

Comment:

Sample: PRÉ-FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 3 ML - 02-08-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 02/08/2019 15:10:49

Dead time: 21.9 %

Count rate: 82140 cps

Current: 598 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
Fe	K12	28.951	0.094	0.3	0.006	259202	327	236.01
Ni	K12	0.247	0.011	4.3	0.020	3213	7320	3.88
Cu	K12	0.274	0.014	5.0	0.027	3998	16890	4.69
Zn	K12	898.0	1.4	0.2	0.1	15254059	90243	17999.99
As	K12	0.400	0.006	1.4	0.007	9506	2911	25.73
Se	K12	Not det.			0.000	1	1	22.29
Br	K12	0.258	0.004	1.4	0.002	7014	206	4.79
Kr	K12	0.141	0.004	2.6	0.006	4036	2895	10.89
Rb	K12	0.529	0.005	1.0	0.004	15489	1296	2.38
Sr	K12	5.169	0.021	0.4	0.009	151674	7804	137.13
Y (IS)	K12	5.000	0.020	0.4	0.004	134001	1211	103.61
Zr	L1	Not det.			0.000	1		38.56
Ru	L1	4506	11	0.2	2	704352	6169	14675.63
Ba	L1	348.38	0.91	0.3	0.12	567287	4351	198.30
Pb	L1	1.459	0.012	0.8	0.009	24771	2578	18.75
Bi	L1	0.355	0.005	1.4	0.001	6266	17	2.71
Th	L1	Not det.			0.005	1	535	11.77
U	L1	Not det.			0.006	49	746	19.03

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/08/2019 15:34:11

User: Administrator

Comment:

Sample: PRÉ-FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 4 ML - 02-08-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 02/08/2019 15:19:38

Dead time: 21.1 %

Count rate: 79018 cps

Current: 598 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
Fe	K12	4.439	0.010	0.2	0.001	241434	312	216.44
Ni	K12	0.043	0.002	3.8	0.003	3377	6599	3.38
Cu	K12	0.035	0.002	6.2	0.004	3069	16134	6.35
Zn	K12	139.488	0.082	0.1	0.008	14393633	85341	16835.64
As	K12	0.002	0.000	17.4	0.001	325	1437	13.90
Se	K12	0.007	0.000	5.9	0.001	1130	1605	126.92
Br	K12	0.020	0.001	3.1	0.001	3261	3236	9.55
Kr	K12	0.010	0.001	6.4	0.001	1797	5632	12.83
Rb	K12	0.024	0.001	3.1	0.001	4225	6332	452.40
Sr	K12	0.910	0.003	0.3	0.002	162141	10802	141.17
Y (IS)	K12	5.000	0.007	0.1	0.003	813979	21749	50025.34
Zr	L1	Not det.			0.000	1		63.18
Ru	L1	Not det.			0.000	1		1970.17
Ba	L1	50.503	0.088	0.2	0.019	499539	4094	183.04
Pb	L1	0.379	0.002	0.6	0.001	39122	1190	12.97
Bi	L1	0.028	0.001	3.1	0.001	2982	2663	6.24
Th	L1	Not det.			0.001	1	2018	165.96
U	L1	1.569	0.005	0.3	0.003	128865	5939	93431.82

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/08/2019 15:56:07

User: Administrator

Comment:

Sample: PRÉ-FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 5 ML - 02-08-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 02/08/2019 15:43:01

Dead time: 23.4 %

Count rate: 90014 cps

Current: 598 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
Fe	K12	18.454	0.073	0.4	0.006	313707	1169	272.84
Ni	K12	0.136	0.007	4.8	0.012	3350	10022	3.76
Cu	K12	0.204	0.008	4.0	0.016	5652	20482	7.12
Zn	K12	485.7	1.2	0.2	0.0	15667530	97225	18490.78
As	K12	0.129	0.003	2.1	0.004	5819	2980	22.85
Se	K12	Not det.			0.000	1	2	32.88
Br	K12	0.124	0.002	1.5	0.000	6382	5	203.65
Kr	K12	0.045	0.002	4.6	0.004	2452	4513	14.39
Rb	K12	0.923	0.006	0.7	0.001	51279	547	30.89
Sr	K12	2.824	0.013	0.5	0.002	157318	1939	136.25
Y (IS)	K12	5.000	0.021	0.4	0.002	254433	1002	198.54
Zr	L1	Not det.			0.000	1		73.61
Ru	L1	4437	14	0.3	1	1316944	13134	26173.22
Ba	L1	74.16	0.32	0.4	0.00	229275	1	151.43
Pb	L1	0.985	0.008	0.8	0.005	31755	2638	17.68
Bi	L1	0.180	0.003	1.7	0.003	6018	838	2.73
Th	L1	Not det.			0.003	2	670	3.52
U	L1	0.102	0.003	3.0	0.004	2609	1340	6.68

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/08/2019 15:42:03

User: Administrator

Comment:

Sample: PRÉ-FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 6 ML - 02-08-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 02/08/2019 15:34:17

Dead time: 23.3 %

Count rate: 89559 cps

Current: 598 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
Fe	K12	46.99	0.20	0.4	0.01	427396	889	393.14
Ni	K12	0.289	0.011	3.8	0.019	3822	7179	2.04
Cu	K12	0.257	0.014	5.5	0.027	3814	18110	5.84
Zn	K12	928.1	2.7	0.3	0.1	16018438	95429	19294.17
As	K12	0.420	0.007	1.6	0.007	10152	3591	33.78
Se	K12	Not det.			0.000	1	2	39.72
Br	K12	0.208	0.003	1.6	0.002	5740	267	12.06
Kr	K12	0.177	0.005	2.6	0.007	5119	4859	13.24
Rb	K12	1.523	0.012	0.8	0.007	45308	4319	20.01
Sr	K12	5.551	0.029	0.5	0.010	165479	9774	154.28
Y (IS)	K12	5.000	0.027	0.5	0.004	136142	1523	99.86
Zr	L1	Not det.			0.000	1		42.21
Ru	L1	5350	20	0.4	2	849694	7445	17715.90
Ba	L1	360.9	1.4	0.4	0.1	597096	5142	223.66
Pb	L1	1.812	0.016	0.9	0.010	31251	3178	25.40
Bi	L1	0.400	0.006	1.5	0.001	7175	49	3.16
Th	L1	Not det.			0.005	1	710	7.31
U	L1	Not det.			0.011	100	2485	6.38

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/08/2019 16:04:38

User: Administrator

Comment:

Sample: PRÉ-FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 7 ML - 02-08-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 02/08/2019 15:56:30

Dead time: 19.6 %

Count rate: 73762 cps

Current: 598 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
Mn	K12	0.715	0.013	1.9	0.016	6872	2747	2.20
Fe	K12	52.62	0.19	0.4	0.02	642229	5660	503.15
Ni	K12	0.181	0.010	5.8	0.020	3209	14090	4.15
Cu	K12	0.316	0.012	3.9	0.023	6288	22867	6.72
Zn	K12	640.9	1.7	0.3	0.0	14843524	93880	16403.21
As	K12	Not det.			0.0	26	1833	11.40
Se	K12	Not det.			0.0	1	1714	12.50
Br	K12	0.249	0.004	1.5	0.004	9230	1876	249.73
Kr	K12	[0.005]	0.002	49.8	0.005	187	4181	17.83
Sr	K12	1.227	0.009	0.7	0.003	49065	1759	40.64
Y (IS)	K12	5.000	0.025	0.5	0.010	182681	14191	151.49
Zr	L1	186.9	4.5	2.4	4.2	2757	427	13.39
Ru	L1	Not det.			0.3	1	317	463.40
Ba	L1	92.13	0.43	0.5	0.01	204528	112	199.83
Pb	L1	1.609	0.013	0.8	0.005	37239	1652	10.43
Bi	L1	0.175	0.004	2.4	0.006	4224	2237	2.73
Th	L1	Not det.			0.006	1	1573	7.29
U	L1	0.446	0.008	1.8	0.010	8229	4070	470.32

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/08/2019 16:11:48

User: Administrator

Comment:

Sample: PRÉ-FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 8 ML - 02-08-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 02/08/2019 16:04:45

Dead time: 20.6 %

Count rate: 77636 cps

Current: 598 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
Mn	K12	0.555	0.009	1.5	0.000	4982		3.92
Fe	K12	37.11	0.11	0.3	0.01	423341	667	376.46
Ni	K12	0.229	0.008	3.4	0.014	3794	5815	3.34
Cu	K12	0.309	0.011	3.5	0.020	5760	15751	6.64
Zn	K12	689.5	1.1	0.2	0.0	14921664	87093	17563.27
As	K12	0.313	0.004	1.4	0.005	9498	2728	26.35
Se	K12	Not det.			0.000	1	2	25.37
Br	K12	0.156	0.003	1.6	0.002	5383	628	4.25
Kr	K12	0.109	0.003	3.0	0.005	3973	4353	11.18
Rb	K12	0.590	0.005	0.8	0.002	21984	827	10.22
Sr	K12	3.242	0.014	0.4	0.006	121171	5190	108.53
Y (IS)	K12	5.000	0.019	0.4	0.003	170718	1268	130.54
Zr	L1	Not det.			0.000	1		77.97
Ru	L1	3118.4	8.1	0.3	1.1	621067	5185	13424.08
Ba	L1	62.70	0.26	0.4	0.00	130082		139.74
Pb	L1	1.239	0.010	0.8	0.007	26799	2353	20.11
Bi	L1	0.275	0.004	1.5	0.004	6194	678	2.66
Th	L1	Not det.			0.005	3	1021	2.10
U	L1	0.048	0.005	9.9	0.009	818	2786	3.32

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/08/2019 16:21:02

User: Administrator

Comment:

Sample: PRÉ-FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 9 ML - 02-08-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 02/08/2019 16:12:16

Dead time: 21.2 %

Count rate: 80588 cps

Current: 598 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
Fe	K12	58.62	0.19	0.3	0.02	570974	3522	499.13
Ni	K12	0.439	0.012	2.8	0.021	6217	9632	3.58
Cu	K12	0.407	0.014	3.5	0.026	6463	19540	5.11
Zn	K12	759.3	1.6	0.2	0.0	14032597	87973	16163.47
As	K12	0.348	0.005	1.5	0.006	9015	2857	25.36
Se	K12	Not det.			0.000	1	7	19.96
Br	K12	0.131	0.003	2.0	0.002	3858	439	3.34
Kr	K12	0.128	0.004	2.9	0.006	3967	3675	10.05
Rb	K12	0.791	0.007	0.9	0.006	25193	4332	11.26
Sr	K12	5.142	0.022	0.4	0.003	164139	1012	136.59
Y (IS)	K12	5.000	0.022	0.4	0.004	145776	1194	111.78
Zr	L1	Not det.			0.000	1		45.99
Ru	L1	5336	15	0.3	2	907454	9289	17424.12
Ba	L1	234.61	0.80	0.3	0.11	415602	4295	184.56
Pb	L1	1.218	0.011	0.9	0.008	22484	2529	20.39
Bi	L1	0.279	0.005	1.6	0.003	5363	385	2.84
Th	L1	Not det.			0.004	1	554	6.96
U	L1	Not det.			0.010	105	2445	3.51

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/08/2019 16:29:40

User: Administrator

Comment:

Sample: PRÉ-FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 10 ML - 02-08-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 02/08/2019 16:21:12

Dead time: 33.1 %

Count rate: 130696 cps

Current: 598 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
Fe	K12	41.646	0.033	0.1	0.006	3560089	28035	3411.52
Ni	K12	0.064	0.002	2.8	0.003	7965	19784	4.76
Cu	K12	0.127	0.002	1.7	0.004	17736	33013	20.99
Zn	K12	131.332	0.062	0.0	0.007	21301587	148195	27542.98
As	K12	Not det.			0.001	7	5806	22.75
Se	K12	0.008	0.000	3.8	0.001	1879	1603	728.14
Br	K12	0.021	0.000	2.1	0.001	5348	3611	8.20
Kr	K12	0.008	0.000	5.8	0.001	2076	6136	35.14
Rb	K12	0.037	0.000	1.3	0.001	10476	3640	717.89
Sr	K12	0.749	0.002	0.3	0.001	209920	13154	198.80
Y (IS)	K12	5.000	0.006	0.1	0.001	1279442	8126	56954.69
Zr	L1	Not det.			0.000	1		60.01
Ru	L1	Not det.			0.000	1		2705.92
Ba	L1	66.914	0.083	0.1	0.013	1040341	4824	701.73
Pb	L1	0.396	0.002	0.5	0.001	64116	5171	19.34
Bi	L1	0.028	0.001	2.5	0.001	4676	4471	4.73
Th	L1	Not det.			0.001	46	677	46.56
U	L1	1.260	0.004	0.3	0.001	162634	3499	2173256.01

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/08/2019 16:38:39

User: Administrator

Comment:

Sample: PRÉ-FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 11 ML - 02-08-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 02/08/2019 16:29:47

Dead time: 31.3 %

Count rate: 123293 cps

Current: 598 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
Fe	K12	193.94	0.31	0.2	0.01	4352840	1868	3979.03
Ni	K12	0.298	0.007	2.2	0.011	9703	15435	6.66
Cu	K12	0.543	0.008	1.5	0.014	19898	27493	18.24
Zn	K12	442.61	0.61	0.1	0.03	18848724	126639	23970.81
As	K12	0.288	0.003	1.1	0.004	17148	6134	38.09
Se	K12	Not det.			0.000	1	17	69.87
Br	K12	0.091	0.001	1.4	0.000	6192	6	10.13
Kr	K12	0.058	0.002	3.2	0.003	4166	5996	16.38
Rb	K12	0.682	0.004	0.6	0.003	50037	6274	18.83
Sr	K12	2.729	0.010	0.4	0.005	200710	13935	187.27
Y (IS)	K12	5.000	0.015	0.3	0.008	335924	31749	323.98
Zr	L1	Not det.			0.000	1		61.17
Ru	L1	3531.5	7.0	0.2	0.9	1383981	12841	28480.46
Ba	L1	157.19	0.38	0.2	0.02	641653	424	693.12
Eu	L1	2.399	0.024	1.0	0.033	29949	19380	66.35
Pb	L1	0.737	0.006	0.8	0.005	31376	5472	32.55
Bi	L1	0.117	0.003	2.1	0.004	5182	2959	4.50
Th	L1	0.015	0.002	15.1	0.005	591	3629	5.11
U	L1	Not det.			0.006	140	4541	6.00

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/08/2019 16:45:48

User: Administrator

Comment:

Sample: PRÉ-FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 12 ML - 02-08-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 02/08/2019 16:38:45

Dead time: 17.2 %

Count rate: 64502 cps

Current: 598 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
K	K12	80.71	0.30	0.4	0.00	74325		47.89
Ti	K12	42.49	0.14	0.3	0.05	99047	1445	56.56
Cr	K12	1.774	0.027	1.5	0.034	6686	1791	61.23
Mn	K12	5.363	0.047	0.9	0.070	24610	11339	10.80
Fe	K12	617.47	0.33	0.1	0.08	3597662	24053	2815.96
Ni	K12	0.610	0.019	3.1	0.036	5168	10117	2.99
Cu	K12	1.641	0.023	1.4	0.039	15604	15359	8.57
Zn	K12	952.26	0.31	0.0	0.07	10527110	66409	11402.71
As	K12	0.388	0.006	1.6	0.008	6006	1509	15.21
Se	K12	Not det.			0.001	1	18	4.18
Br	K12	0.072	0.003	3.9	0.004	1272	573	3.21
Kr	K12	0.131	0.005	3.7	0.009	2438	2761	4.83
Rb	K12	0.638	0.006	0.9	0.003	12152	361	8.79
Sr	K12	0.221	0.006	2.8	0.011	4223	4679	3.51
Y (IS)	K12	5.000	0.019	0.4	0.018	87203	11012	77.54
Zr	L1	318	10	3.2	16	2242	1450	17.18
Nb	L1	Not det.			0	1		1479.22
Ru	L1	2325.7	4.8	0.2	0.0	236599		3445.04
Pb	L1	1.256	0.012	0.9	0.010	13880	1334	11.82
Bi	L1	0.280	0.006	2.1	0.007	3218	706	1.85
Th	L1	Not det.			0.007	3	589	2.43
U	L1	0.118	0.007	6.1	0.013	1040	1489	2.10

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 02/08/2019 16:54:03

User: Administrator

Comment:

Sample: PRÉ-FILTRO

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 13 ML - 02-08-19

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 02/08/2019 16:45:54

Dead time: 32.7 %

Count rate: 129325 cps

Current: 598 μ A

Voltage: 50 Kv

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
Mn	K12	4.548	0.030	0.7	0.037	33417	8156	3.27
Fe	K12	220.14	0.16	0.1	0.04	2054016	12957	2010.99
Ni	K12	1.728	0.017	1.0	0.027	23423	15371	13.27
Cu	K12	1.018	0.018	1.8	0.035	15501	30844	16.69
Zn	K12	1305.09	0.31	0.0	0.07	23104287	153802	30285.40
As	K12	0.778	0.007	1.0	0.010	19284	7261	47.15
Se	K12	Not det.			0.000	1	12	82.24
Br	K12	0.286	0.003	1.1	0.000	8108		4.03
Kr	K12	0.206	0.004	2.1	0.008	6131	5520	19.03
Rb	K12	1.075	0.007	0.6	0.007	32783	5577	5.73
Sr	K12	7.529	0.017	0.2	0.011	230215	13603	224.10
Y (IS)	K12	5.000	0.016	0.3	0.019	139646	32098	130.79
Zr	L1	Not det.			0.000	1		28.86
Ru	L1	7743.1	7.1	0.1	0.0	1261477		26013.08
Ba	L1	339.62	0.46	0.1	0.02	576315	192	331.64
Pb	L1	1.903	0.012	0.6	0.014	33672	6488	37.83
Bi	L1	0.383	0.006	1.7	0.010	7041	3444	4.86
Th	L1	Not det.			0.011	2	3243	4.45
U	L1	0.016	0.006	37.0	0.012	221	3244	7.45

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 17/05/2018 15:21:47

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS - CAMPANHA 2018

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 1 - 17-05-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 17/05/2018 11:01:44

Dead time: 1.0 %

Count rate: 3322 cps

Current: 600 µA

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	2.576	0.055	2.1	0.011	2213	10	1.38
K	K12	0.772	0.012	1.5	0.005	4682	91	1.78
Mn	K12	0.005	0.000	9.8	0.000	139	24	4.38
Fe	K12	0.040	0.001	2.6	0.000	1539	10	1.82
Ni	K12	0.002	0.000	11.1	0.000	95	8	1.96
Cu	K12	0.005	0.000	5.7	0.000	333	10	2.31
Zn	K12	0.018	0.001	2.8	0.000	1284	6	2.00
As	K12	Not det.			0.000	1	12	8.04
Se	K12	0.001	0.000	18.0	0.000	64	34	0.95
Kr	K12	0.001	0.000	33.1	0.000	77	284	4.66
Rb	K12	Not det.			0.000	1	143	625.42
Sr	K12	0.003	0.001	21.1	0.001	323	2161	3.88
Y (IS)	K12	5.000	0.007	0.1	0.002	574588	6937	277.89
Nb	L1	Not det.			0.759	61	551	3.56
Os	L1	0.001	0.000	15.6	0.000	73	29	2.01
Pb	L1	0.004	0.000	6.4	0.000	281	23	4.22
Bi	L1	0	0	21.7	0	34	10	0.57
Th	L1	Not det.			0	12	355	4.37
U	L1	0.142	0.002	1.3	0.002	8248	1200	3291.62

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 17/05/2018 15:21:58

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS - CAMPANHA 2018

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 2 - 17-05-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 17/05/2018 11:08:37

Dead time: 0.7 %

Count rate: 2391 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	2.488	0.092	3.7	0.107	1047	227	1.94
K	K12	0.987	0.019	1.9	0.010	2936	92	1.41
Ti	K12	0.024	0.003	10.7	0.004	179	93	2.92
Mn	K12	0.003	0.001	31.5	0.001	38	53	1.49
Fe	K12	0.037	0.002	4.1	0.001	692	46	4.19
Ni	K12	0.002	0.000	15.4	0.000	45	2	0.49
Cu	K12	0.003	0.000	12.8	0.001	103	35	1.65
Zn	K12	0.012	0.001	5.3	0.001	434	46	3.92
Ge	K12	0	0	34.1	0	12	2	0.83
As	K12	Not det.			0	1	1	8.44
Br	K12	0.004	0.000	8.6	0.000	235	87	3.25
Kr	K12	Not det.			0.001	2	123	3.72
Sr	K12	0.012	0.001	5.1	0.001	711	313	1.10
Y (IS)	K12	5.000	0.010	0.2	0.001	281611	189	16.36
Nb	L1	2.03	0.40	19.8	0.73	92	122	3.26
Nd	L1	0.012	0.002	18.0	0.003	78	59	1.34
Os	L1	0.001	0.000	47.5	0.001	21	38	0.52
Pb	L1	0.007	0.000	7.0	0.000	235	17	3.36
Bi	L1	Not det.			0.000	1		1.15
Th	L1	Not det.			0.002	5	270	2.97
U	L1	0.004	0.001	23.0	0.002	104	235	3.52

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 17/05/2018 15:22:10

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2018

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 3 - 17-05-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 17/05/2018 11:46:07

Dead time: 0.7 %

Count rate: 2347 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	2.079	0.070	3.4	0.022	903	10	1.27
K	K12	0.995	0.018	1.8	0.006	3054	37	1.06
Ti	K12	0.017	0.002	12.3	0.003	130	63	6.55
Fe	K12	0.050	0.002	3.4	0.001	964	66	1.84
Cu	K12	0.004	0.000	9.8	0.000	138	23	1.74
Zn	K12	0.023	0.001	3.5	0.000	857	9	1.20
Ga	K12	0.001	0.000	20.1	0.000	26		0.29
As	K12	Not det.			0.000	1		8.31
Br	K12	0.004	0.000	8.9	0.000	224	84	3.84
Kr	K12	Not det.			0.001	6	269	3.76
Sr	K12	0.007	0.001	8.0	0.001	467	466	1.07
Y (IS)	K12	5.000	0.010	0.2	0.001	290576	184	16.57
Nb	L1	0.74	0.35	47.4	0.69	35	118	3.16
Pb	L1	0.012	0.001	5.0	0.000	429	12	3.98
Bi	L1	Not det.			0.000	1		1.05
Th	L1	Not det.			0.001	39	218	3.08
U	L1	Not det.			0.002	26	391	5.54

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 17/05/2018 15:21:13

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2018

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: Measured_1

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 17/05/2018 15:14:51

Dead time: 1.2 %

Count rate: 3927 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	2.576	0.064	2.5	0.062	2044	271	2.12
K	K12	1.060	0.014	1.3	0.005	5940	103	1.59
Ti	K12	0.066	0.003	3.7	0.003	938	143	2.90
Mn	K12	0.007	0.001	8.0	0.001	194	24	7.04
Fe	K12	0.190	0.002	1.2	0.000	6746	5	2.03
Ni	K12	0.012	0.001	4.3	0.000	599	27	3.16
Cu	K12	0.039	0.001	2.1	0.000	2278	7	1.26
Zn	K12	0.059	0.001	1.6	0.000	3959	12	1.39
Ge	K12	Not det.			0.000	14	38	0.46
As	K12	0.004	0.000	6.0	0.000	343	41	7.21
Se	K12	0.000	0.000	30.7	0.000	38	50	0.90
Kr	K12	Not det.			0.000	30	206	2.26
Rb	K12	Not det.			0.001	60	787	2.11
Sr	K12	0.015	0.000	3.1	0.001	1779	595	1.37
Y (IS)	K12	5.000	0.007	0.1	0.001	530762	284	19.40
Nb	L1	3.11	0.27	8.8	0.42	267	143	1.29
Os	L1	0.002	0.000	10.5	0.000	120	20	12.14
Pb	L1	0.001	0.000	19.5	0.000	59	38	6.96
Bi	L1	0.001	0.000	25.2	0.000	46	43	0.88
Th	L1	0.001	0.000	32.6	0.001	73	249	6.14
U	L1	0.003	0.001	21.0	0.001	147	404	1.93

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 17/05/2018 15:22:20

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2018

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 5 - 17-05-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 17/05/2018 12:29:52

Dead time: 0.7 %

Count rate: 2341 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	2.114	0.069	3.3	0.021	954	10	1.06
K	K12	1.672	0.023	1.4	0.010	5334	114	2.02
Ti	K12	0.040	0.003	7.0	0.004	323	94	5.13
Mn	K12	0.007	0.001	13.1	0.001	103	39	3.19
Fe	K12	0.221	0.003	1.5	0.001	4467	12	1.34
Ni	K12	0.003	0.000	13.6	0.000	77	16	1.68
Cu	K12	0.007	0.001	6.9	0.000	242	18	3.39
Zn	K12	0.020	0.001	3.8	0.001	757	40	3.13
Ga	K12	Not det.			0.001	23	55	0.71
Ge	K12	0.001	0.000	22.1	0.000	26	4	0.56
As	K12	Not det.			0.000	1	1	8.29
Br	K12	0.004	0.000	8.4	0.000	228	69	3.87
Sr	K12	0.012	0.001	4.2	0.001	787	163	1.18
Y (IS)	K12	5.000	0.009	0.2	0.001	302065	171	16.49
Nb	L1	3.84	0.51	13.4	0.91	187	221	3.11
Pb	L1	0.006	0.000	6.7	0.000	246	14	3.25
Bi	L1	Not det.			0.000	1		1.21
Th	L1	Not det.			0.001	12	281	2.77
U	L1	Not det.			0.002	15	317	1.89

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 17/05/2018 15:22:31

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2018

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 6 - 17-05-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 17/05/2018 12:39:21

Dead time: 0.8 %

Count rate: 2765 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	2.885	0.074	2.6	0.019	1554	11	1.45
K	K12	1.031	0.017	1.6	0.008	3924	109	2.23
Mn	K12	0.006	0.001	11.3	0.001	111	22	3.25
Fe	K12	0.174	0.003	1.6	0.000	4179	1	1.20
Ni	K12	0.001	0.000	19.1	0.000	28		0.81
Cu	K12	0.005	0.000	7.5	0.000	202	14	4.50
Zn	K12	0.023	0.001	3.2	0.000	1050	34	1.11
As	K12	0.001	0.000	18.8	0.000	67	47	6.36
Se	K12	0.001	0.000	21.0	0.000	55	40	0.53
Kr	K12	Not det.			0.001	5	236	4.15
Rb	K12	0.002	0.000	25.7	0.001	135	533	4.33
Sr	K12	0.012	0.001	4.2	0.001	925	297	1.41
Y (IS)	K12	5.000	0.009	0.2	0.001	360340	199	17.57
Nb	L1	5.41	0.40	7.4	0.55	315	115	2.53
Pb	L1	0.007	0.000	6.3	0.000	318	44	7.05
Bi	L1	0.002	0.000	12.6	0.000	72	5	0.23
Th	L1	Not det.			0.001	11	185	2.99
U	L1	0.004	0.001	13.7	0.001	147	129	4.73

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 17/05/2018 15:22:46

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2018

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 7 - 17-05-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 17/05/2018 12:45:29

Dead time: 0.8 %

Count rate: 2651 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	3.452	0.082	2.4	0.016	1786	8	1.36
K	K12	0.845	0.016	1.9	0.009	3088	121	1.04
Ti	K12	0.013	0.002	16.6	0.004	117	131	5.23
Mn	K12	0.008	0.001	8.8	0.000	142	7	5.55
Fe	K12	0.940	0.006	0.7	0.000	21740	1	1.74
Ni	K12	0.001	0.000	14.5	0.000	48		0.69
Cu	K12	0.007	0.000	6.7	0.000	259	21	2.81
Zn	K12	0.015	0.001	4.2	0.000	640	43	1.93
Br	K12	0.006	0.000	5.7	0.000	405	65	3.79
Rb	K12	0.001	0.000	36.1	0.001	91	489	3.03
Sr	K12	0.009	0.000	4.5	0.000	714	149	0.97
Y (IS)	K12	5.000	0.009	0.2	0.001	346084	177	15.94
Nb	L1	2.04	0.32	15.8	0.55	114	105	3.03
Os	L1	0.001	0.000	44.3	0.001	23	39	1.13
Ir	L1	Not det.			0.000	1		0.39
Pb	L1	0.012	0.001	4.7	0.000	513	30	4.18
Bi	L1	Not det.			0.000	1		1.56
Th	L1	Not det.			0.001	11	316	2.89
U	L1	0.002	0.001	21.4	0.001	82	112	1.64

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 17/05/2018 15:22:55

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2018

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 8 - 17-05-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 17/05/2018 13:20:05

Dead time: 1.1 %

Count rate: 3824 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	2.924	0.062	2.1	0.014	2272	13	3.06
K	K12	1.645	0.017	1.1	0.003	9027	26	1.59
Mn	K12	0.003	0.001	16.4	0.001	88	60	2.79
Fe	K12	0.038	0.001	2.8	0.000	1322	17	2.23
Ni	K12	0.002	0.000	10.0	0.000	118	11	1.84
Cu	K12	0.041	0.001	2.1	0.000	2322		1.25
Zn	K12	0.034	0.001	2.1	0.000	2217		1.06
Ge	K12	0.001	0.000	10.9	0.000	87	2	0.99
As	K12	Not det.			0.000	1	3	4.98
Br	K12	0.001	0.000	13.4	0.000	156	141	3.54
Kr	K12	Not det.			0.000	1	101	4.44
Rb	K12	0.001	0.000	47.2	0.001	94	947	3.60
Sr	K12	0.016	0.000	2.8	0.001	1852	446	1.65
Y (IS)	K12	5.000	0.007	0.1	0.000	519764	240	23.81
Nb	L1	3.51	0.32	9.1	0.52	294	215	4.22
Ba	L1	0.053	0.004	6.6	0.004	332	76	7.63
Pb	L1	0.011	0.000	4.1	0.000	733	83	1.57
Bi	L1	0.001	0.000	12.7	0.000	66	2	0.70
Th	L1	Not det.			0.001	15	430	7.02
U	L1	0.001	0.000	33.7	0.001	72	255	2.19

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 17/05/2018 15:23:05

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2018

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 9 - 17-05-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 17/05/2018 13:32:42

Dead time: 0.9 %

Count rate: 3085 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
K	K12	1.460	0.019	1.3	0.004	6067	31	1.61
Mn	K12	0.004	0.001	17.0	0.001	85	61	2.82
Fe	K12	0.049	0.001	2.8	0.000	1291	12	0.89
Ni	K12	0.005	0.000	8.2	0.000	178	18	3.26
Cu	K12	0.008	0.000	5.9	0.000	351	38	3.06
Zn	K12	0.026	0.001	2.8	0.000	1288	1	1.27
Se	K12	0.001	0.000	11.5	0.000	81	3	0.81
Br	K12	0.001	0.000	19.5	0.000	100	141	1.92
Rb	K12	0.003	0.000	11.7	0.001	277	388	1.92
Sr	K12	0.013	0.001	4.0	0.001	1141	448	0.99
Y (IS)	K12	5.000	0.008	0.2	0.001	393497	209	17.70
Nb	L1	0.87	0.36	41.7	0.72	55	236	0.78
Ba	L1	0.058	0.005	8.3	0.007	275	121	8.98
Ir	L1	Not det.			0.000	18	34	0.49
Pb	L1	0.007	0.000	5.7	0.000	343	22	3.81
Bi	L1	Not det.			0.000	1		1.07
Th	L1	Not det.			0.001	39	296	3.83
U	L1	0.006	0.001	9.1	0.001	249	134	3.78

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 17/05/2018 15:23:18

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2018

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 10 - 17-05-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 17/05/2018 13:44:09

Dead time: 0.8 %

Count rate: 2750 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	2.789	0.097	3.5	0.066	926	53	1.52
K	K12	3.072	0.037	1.2	0.010	7203	63	1.69
Fe	K12	0.187	0.004	1.9	0.001	2780	46	1.36
Ni	K12	0.001	0.000	33.6	0.001	27	28	0.50
Cu	K12	0.003	0.000	16.4	0.001	69	30	1.30
Zn	K12	0.012	0.001	6.1	0.001	331	37	4.92
As	K12	0.004	0.000	9.7	0.000	158	37	14.14
Rb	K12	0.008	0.001	7.8	0.001	406	296	2.55
Sr	K12	0.048	0.001	2.3	0.001	2344	331	1.19
Y (IS)	K12	5.000	0.011	0.2	0.001	222028	218	10.09
Ba	L1	0.182	0.010	5.6	0.013	492	137	1.84
Eu	L1	0.006	0.002	27.9	0.003	50	71	1.79
Lu	L1	0.003	0.001	18.9	0.001	53	24	0.35
Pb	L1	0.009	0.001	7.2	0.001	250	35	15.04
Bi	L1	0.002	0.000	16.0	0.000	56	12	0.34
Th	L1	Not det.			0.002	18	252	2.33
U	L1	Not det.			0.003	13	538	2.30

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 17/05/2018 15:23:33

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2018

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 11 - 17-05-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 17/05/2018 13:52:17

Dead time: 0.9 %

Count rate: 2955 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	3.02	0.13	4.3	0.18	965	365	2.01
K	K12	3.462	0.040	1.2	0.016	7827	147	1.51
Ti	K12	0.065	0.005	7.1	0.007	370	160	1.34
Cr	K12	Not det.			0.003	28	97	2.23
Mn	K12	0.004	0.001	27.7	0.002	48	66	1.24
Fe	K12	0.209	0.004	1.9	0.002	2989	50	1.61
Cu	K12	0.007	0.001	10.4	0.001	168	69	4.73
Zn	K12	0.016	0.001	5.3	0.001	438	50	4.75
As	K12	Not det.			0.000	7	5	8.74
Br	K12	0.006	0.000	7.6	0.001	271	78	4.18
Rb	K12	0.006	0.001	12.1	0.001	298	501	3.03
Sr	K12	0.050	0.001	2.3	0.001	2337	295	1.07
Y (IS)	K12	5.000	0.011	0.2	0.001	214097	222	12.39
Ce	L1	0.033	0.005	16.3	0.010	124	142	3.07
Pb	L1	0.011	0.001	6.2	0.001	300	22	6.63
Bi	L1	Not det.			0.000	1		1.35
Th	L1	Not det.			0.002	17	324	2.64
U	L1	Not det.			0.003	4	387	2.04

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 17/05/2018 14:54:18

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2018

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: Measured_1

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 17/05/2018 14:00:36

Dead time: 0.7 %

Count rate: 2425 cps

Current: 600 µA

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	1.661	0.062	3.7	0.018	736	7	1.06
K	K12	1.094	0.019	1.7	0.004	3425	14	1.23
Ti	K12	0.028	0.002	8.6	0.003	224	72	2.62
Mn	K12	0.011	0.001	8.7	0.001	164	19	5.46
Fe	K12	0.976	0.007	0.7	0.000	19330	1	2.30
Ni	K12	0.000	0.000	27.1	0.000	14		1.09
Cu	K12	0.013	0.001	5.1	0.000	420	16	2.47
Zn	K12	0.022	0.001	3.7	0.000	810	33	1.86
Ga	K12	0.001	0.000	40.8	0.000	24	35	0.20
As	K12	0.002	0.000	11.3	0.000	120	32	1.90
Se	K12	0.001	0.000	13.9	0.000	72	14	0.60
Br	K12	0.001	0.000	19.6	0.001	89	108	1.78
Kr	K12	Not det.			0.001	41	231	2.36
Sr	K12	0.007	0.001	7.8	0.001	451	392	1.19
Y (IS)	K12	5.000	0.010	0.2	0.001	296328	190	13.90
Nb	L1	6.59	0.42	6.3	0.40	315	41	4.58
Pb	L1	0.001	0.000	19.7	0.000	53	29	1.91
Bi	L1	0.001	0.000	22.0	0.000	26	3	0.81
Th	L1	Not det.			0.001	4	223	2.38
U	L1	Not det.			0.002	39	346	5.96

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 17/05/2018 15:14:07

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2018

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: Measured_1

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 17/05/2018 14:55:13

Dead time: 1.0 %

Count rate: 3619 cps

Current: 600 µA

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	1.390	0.043	3.1	0.032	1165	79	1.14
K	K12	1.739	0.017	1.0	0.003	10293	27	2.29
Mn	K12	Not det.			0.001	9	52	0.72
Fe	K12	0.077	0.001	1.9	0.000	2868	19	1.54
Ni	K12	0.001	0.000	22.9	0.000	30	9	0.41
Cu	K12	0.002	0.000	10.0	0.000	140	28	3.05
Zn	K12	0.006	0.000	5.4	0.000	399	33	2.21
As	K12	Not det.			0.000	1	38	4.54
Se	K12	0.000	0.000	39.9	0.000	33	71	0.70
Br	K12	0.001	0.000	17.7	0.000	104	118	3.79
Kr	K12	Not det.			0.000	1	139	3.36
Sr	K12	0.020	0.001	3.4	0.001	2438	2288	1.54
Y (IS)	K12	5.000	0.007	0.1	0.002	560368	6849	243.82
Ba	L1	0.120	0.005	3.7	0.003	819	57	0.75
Hg	L1	0.001	0.000	17.5	0.000	51	15	0.35
Pb	L1	0.003	0.000	9.0	0.000	188	48	2.85
Bi	L1	Not det.			0.000	3	62	0.44
Th	L1	Not det.			0.001	13	305	3.25
U	L1	Not det.			0.002	7	1195	15.18

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/01/2019 12:28:12

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2014

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 14 - 30-01-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 30/01/2019 10:24:23

Dead time: 1.2 %

Count rate: 4269 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	4.21	0.10	2.4	0.07	2028	132	3.35
K	K12	4.384	0.037	0.8	0.010	14910	120	3.37
Ti	K12	0.051	0.004	7.2	0.006	440	283	4.70
Mn	K12	0.050	0.002	3.9	0.002	841	112	1.19
Fe	K12	0.999	0.007	0.7	0.001	21494	88	1.48
Ni	K12	0.002	0.000	25.0	0.001	47	45	1.26
Cu	K12	0.053	0.001	2.4	0.001	1871	33	0.77
Zn	K12	0.053	0.001	2.2	0.000	2154	28	1.06
As	K12	0.004	0.000	7.4	0.000	245	42	7.07
Se	K12	0.002	0.000	13.0	0.000	100	34	2.33
Br	K12	0.009	0.000	5.4	0.001	593	221	1.39
Rb	K12	0.009	0.001	7.1	0.001	617	655	1.23
Sr	K12	0.070	0.001	1.5	0.001	4913	394	1.63
Y (IS)	K12	5.000	0.009	0.2	0.001	322033	444	20.76
Pb	L1	0.001	0.000	28.5	0.000	37	37	7.47
Bi	L1	Not det.			0.000	1	4	1.63
Th	L1	Not det.			0.001	15	311	4.66
U	L1	Not det.			0.002	27	495	1.50

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/01/2019 12:26:31

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2014

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 15 - 30-01-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 30/01/2019 10:17:54

Dead time: 1.1 %

Count rate: 3798 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	1.969	0.068	3.4	0.072	1129	190	1.50
K	K12	6.620	0.041	0.6	0.006	26830	74	4.21
Ti	K12	0.050	0.003	5.7	0.004	516	173	10.98
Mn	K12	0.014	0.001	7.8	0.002	280	98	10.56
Fe	K12	0.384	0.004	1.0	0.001	9838	47	1.68
Ni	K12	0.004	0.000	10.6	0.000	131	31	2.25
Cu	K12	0.040	0.001	2.5	0.000	1661	17	1.26
Zn	K12	0.093	0.001	1.5	0.000	4518	18	0.75
As	K12	Not det.			0.000	1	4	14.05
Br	K12	0.014	0.000	3.4	0.000	1089	139	1.16
Kr	K12	Not det.			0.000	1	158	6.69
Rb	K12	0.012	0.001	4.7	0.001	967	548	1.56
Sr	K12	0.053	0.001	1.6	0.001	4467	315	1.31
Y (IS)	K12	5.000	0.008	0.2	0.001	383792	367	23.80
Pb	L1	0.010	0.000	5.0	0.000	468	40	5.41
Bi	L1	Not det.			0.000	1	1	1.96
Th	L1	Not det.			0.001	12	348	4.20
U	L1	0.004	0.001	17.3	0.001	142	231	1.61

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/01/2019 12:28:32

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2014

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 16 - 30-01-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 30/01/2019 10:31:22

Dead time: 1.5 %

Count rate: 5208 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
K	K12	3.386	0.028	0.8	0.006	15481	85	3.35
Fe	K12	0.127	0.002	1.7	0.001	3681	24	1.34
Ni	K12	0.005	0.000	8.9	0.001	198	57	4.59
Cu	K12	0.088	0.001	1.6	0.000	4133	22	1.26
Zn	K12	0.047	0.001	2.0	0.000	2586	18	1.13
As	K12	0.003	0.000	7.1	0.000	245	29	3.48
Se	K12	0.001	0.000	13.0	0.000	77	12	0.90
Br	K12	0.012	0.000	3.6	0.000	1056	202	1.44
Kr	K12	0.001	0.000	29.7	0.001	106	439	3.69
Rb	K12	0.006	0.001	9.0	0.001	525	855	2.05
Sr	K12	0.418	0.002	0.5	0.001	39663	422	3.85
Y (IS)	K12	5.000	0.008	0.2	0.001	432968	485	28.67
Zr	L1	35.6	1.0	2.9	0.6	1245	43	4.44
Ba	L1	0.133	0.006	4.7	0.008	701	193	2.95
Eu	L1	0.010	0.001	9.5	0.001	168	42	3.80
Os	L1	0.002	0.000	14.5	0.000	83	31	3.82
Pb	L1	0.007	0.000	5.5	0.000	381	25	2.32
Bi	L1	Not det.			0.000	1	1	1.32
Th	L1	0.002	0.001	30.2	0.001	85	286	5.72
U	L1	Not det.			0.002	61	609	2.00

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/01/2019 12:28:49

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2014

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 17 - 30-01-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 30/01/2019 10:38:10

Dead time: 1.3 %

Count rate: 4599 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	3.182	0.071	2.2	0.068	2571	333	2.11
K	K12	1.458	0.016	1.1	0.005	8323	89	1.93
Fe	K12	0.046	0.001	2.5	0.001	1657	50	1.53
Ni	K12	0.004	0.000	7.8	0.000	184	11	5.28
Cu	K12	0.065	0.001	1.6	0.000	3802	8	1.18
Zn	K12	0.032	0.001	2.2	0.000	2160	4	1.56
As	K12	0	0	22.1	0	37	15	2.71
Br	K12	0.003	0.000	8.5	0.000	331	228	3.83
Kr	K12	0.001	0.000	48.1	0.001	65	460	3.75
Rb	K12	0.001	0.000	40.7	0.001	118	1097	5.05
Sr	K12	0.027	0.001	2.0	0.001	3233	417	1.41
Y (IS)	K12	5.000	0.007	0.1	0.001	540477	472	35.74
Ba	L1	0.150	0.006	3.9	0.007	985	254	0.90
Os	L1	0.001	0.000	15.5	0.000	72	26	2.35
Pb	L1	0.014	0.000	3.3	0.000	949	13	2.00
Bi	L1	Not det.			0.000	1	1	1.29
Th	L1	Not det.			0.001	42	382	5.22
U	L1	Not det.			0.001	5	575	1.79

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/01/2019 12:29:03

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2014

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 18 - 30-01-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 30/01/2019 10:44:29

Dead time: 1.1 %

Count rate: 3968 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
K	K12	4.747	0.041	0.9	0.013	13949	156	3.01
Mn	K12	0.004	0.001	25.5	0.002	62	94	2.66
Fe	K12	0.154	0.003	1.9	0.001	2853	62	1.23
Cu	K12	0.025	0.001	4.0	0.001	772	89	2.55
Zn	K12	0.042	0.001	2.7	0.001	1468	49	1.01
As	K12	0.001	0.000	26.3	0.000	39	34	4.11
Br	K12	0.014	0.001	4.2	0.001	770	140	2.65
Rb	K12	0.005	0.001	13.2	0.001	322	744	1.70
Sr	K12	0.062	0.001	1.8	0.001	3748	354	1.26
Y (IS)	K12	5.000	0.010	0.2	0.001	278235	407	21.34
Ba	L1	0.229	0.010	4.5	0.013	775	208	0.96
Pb	L1	0.006	0.000	7.6	0.000	219	29	4.37
Bi	L1	0.000	0.000	29.4	0.000	14	1	1.27
Th	L1	Not det.			0.002	4	359	3.98
U	L1	0.003	0.001	32.4	0.002	85	340	3.27

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/01/2019 12:29:13

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2014

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 19 - 30-01-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 30/01/2019 10:50:41

Dead time: 1.3 %

Count rate: 4339 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
Mg	K12	7.08	0.47	6.7	0.32	249	14	15.86
K	K12	5.776	0.043	0.7	0.011	18930	144	3.63
Fe	K12	0.646	0.006	0.9	0.001	13390	89	2.10
Ni	K12	0.003	0.000	16.5	0.001	76	40	2.35
Cu	K12	0.157	0.002	1.4	0.000	5327	20	1.14
Zn	K12	0.072	0.001	1.9	0.001	2833	68	1.46
Ga	K12	Not det.			0.001	10	95	1.25
Br	K12	0.013	0.001	4.4	0.001	802	210	2.81
Rb	K12	0.010	0.001	6.7	0.001	707	761	1.56
Sr	K12	0.072	0.001	1.6	0.001	4875	506	1.39
Y (IS)	K12	5.000	0.009	0.2	0.001	310338	475	19.78
Ba	L1	0.175	0.010	5.5	0.014	661	320	2.11
Eu	L1	0.022	0.002	9.4	0.003	252	151	2.04
Pb	L1	0.013	0.001	4.7	0.000	527	40	3.13
Bi	L1	0.000	0.000	34.7	0.000	15	6	0.79
Th	L1	Not det.			0.002	3	451	4.57
U	L1	Not det.			0.002	37	614	1.60

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/01/2019 12:29:32

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2014

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 20 - 30-01-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 30/01/2019 11:19:46

Dead time: 1.4 %

Count rate: 4870 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
K	K12	12.045	0.064	0.5	0.014	36960	195	5.95
Ti	K12	0.127	0.005	4.0	0.007	983	295	4.05
Mn	K12	0.018	0.002	9.2	0.003	270	171	6.32
Fe	K12	0.403	0.005	1.2	0.001	7816	78	1.02
Ni	K12	0.005	0.001	10.0	0.001	143	31	4.31
Cu	K12	0.115	0.002	1.7	0.000	3629	14	1.18
Zn	K12	0.100	0.002	1.7	0.000	3679	18	1.17
As	K12	0.003	0.000	9.6	0.000	134	16	5.85
Br	K12	0.055	0.001	1.9	0.001	3248	237	5.70
Kr	K12	Not det.			0.001	12	343	5.71
Sr	K12	0.129	0.002	1.2	0.001	8221	408	1.94
Y (IS)	K12	5.000	0.010	0.2	0.001	290558	462	29.35
Pb	L1	0.002	0.000	18.8	0.000	58	30	5.62
Bi	L1	Not det.			0.000	1	1	0.99
Th	L1	Not det.			0.002	13	317	4.33
U	L1	0.003	0.001	48.2	0.003	84	778	3.19

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/01/2019 12:29:44

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2014

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 21 - 30-01-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 30/01/2019 11:31:59

Dead time: 1.4 %

Count rate: 4999 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
K	K12	10.143	0.061	0.6	0.012	28980	125	7.82
Ti	K12	0.354	0.008	2.2	0.008	2562	350	13.06
Mn	K12	0.027	0.002	6.9	0.003	378	154	15.70
Fe	K12	0.725	0.007	0.9	0.002	13097	124	1.27
Ni	K12	0.004	0.001	20.7	0.001	100	165	4.55
Cu	K12	0.612	0.005	0.8	0.001	18069	125	2.06
Zn	K12	0.562	0.004	0.7	0.001	19289	118	1.19
As	K12	0.002	0.000	16.3	0.001	100	83	1.38
Br	K12	0.041	0.001	2.3	0.001	2227	234	7.38
Kr	K12	0.003	0.001	19.2	0.001	162	401	1.51
Sr	K12	0.144	0.002	1.2	0.001	8521	536	1.43
Y (IS)	K12	5.000	0.010	0.2	0.001	270545	614	18.61
Pb	L1	0.048	0.001	2.6	0.001	1634	76	1.22
Bi	L1	Not det.			0.001	21	77	1.21
Th	L1	Not det.			0.002	7	364	6.64
U	L1	Not det.			0.003	53	943	3.16

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/01/2019 12:29:57

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2014

Serial number: 422480715 ID-No.:

Disc:

Quant. type: Liquid

Spectrum: 22 - 30-01-18

Meas.date: 30/01/2019 12:12:55

Live time: 300 s

Count rate: 5399 cps

Dead time: 1.6 %

Voltage: 50 kV

Current: 600 μ A

Excitation: Mo K radiation

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit)

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
K	K12	1.606	0.014	0.9	0.003	12877	48	2.14
Mn	K12	0.007	0.001	7.7	0.001	272	84	7.02
Fe	K12	0.162	0.002	1.1	0.000	8213	14	1.66
Ni	K12	0.001	0.000	14.4	0.000	68	14	2.29
Cu	K12	0.024	0.001	2.3	0.000	1956	1	1.50
Zn	K12	0.068	0.001	1.2	0.000	6561	1	1.42
As	K12	0	0	16.5	0	60	20	6.34
Br	K12	0.004	0.000	5.7	0.000	556	227	7.39
Kr	K12	Not det.			0.000	1	275	2.63
Sr	K12	0.025	0.000	1.7	0.000	4119	460	1.67
Y (IS)	K12	5.000	0.006	0.1	0.001	759403	520	40.65
Ba	L1	0.112	0.004	3.4	0.003	1032	88	1.83
Ce	L1	0.008	0.001	18.0	0.002	100	112	18.56
Pb	L1	0.004	0.000	5.6	0.000	351	17	6.63
Bi	L1	Not det.			0.000	1		1.12
Th	L1	Not det.			0.001	50	454	6.04
U	L1	Not det.			0.001	65	897	6.70

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/01/2019 12:30:08

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2014

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 23 - 30-01-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 30/01/2019 12:19:18

Dead time: 1.4 %

Count rate: 4680 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	2.493	0.063	2.5	0.047	1795	125	2.81
K	K12	1.926	0.020	1.0	0.007	9794	127	1.77
Mn	K12	0.011	0.001	8.1	0.001	272	106	1.61
Fe	K12	0.117	0.002	1.7	0.001	3748	42	1.10
Ni	K12	0.003	0.000	9.1	0.000	122		2.01
Cu	K12	0.064	0.001	1.7	0.000	3375	5	1.58
Zn	K12	0.089	0.001	1.4	0.000	5443	10	1.34
As	K12	0.003	0.000	7.2	0.000	214	12	1.35
Br	K12	0.005	0.000	5.7	0.000	455	104	3.64
Kr	K12	Not det.			0.000	1	174	1.82
Rb	K12	0.002	0.000	23.6	0.001	173	749	3.23
Sr	K12	0.019	0.001	2.7	0.001	1957	378	1.12
Y (IS)	K12	5.000	0.008	0.2	0.001	481595	447	34.50
Ba	L1	0.124	0.006	4.6	0.007	727	189	2.83
Pb	L1	0.044	0.001	1.9	0.000	2667	7	1.09
Bi	L1	Not det.			0.000	1	1	1.28
Th	L1	0.002	0.000	24.9	0.001	102	271	8.42
U	L1	0.005	0.001	11.3	0.001	249	272	1.55

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/01/2019 12:30:18

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2014

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 24 - 30-01-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 30/01/2019 12:26:30

Dead time: 1.1 %

Count rate: 3772 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	2.656	0.078	3.0	0.075	1456	190	2.53
K	K12	3.655	0.031	0.9	0.007	14150	75	2.70
Ti	K12	0.067	0.003	5.1	0.005	656	231	2.57
Mn	K12	0.022	0.001	5.4	0.001	432	52	1.20
Fe	K12	0.453	0.004	1.0	0.001	11095	16	1.51
Ni	K12	0.001	0.000	23.2	0.000	41	25	1.27
Cu	K12	0.042	0.001	2.5	0.000	1686	9	0.64
Zn	K12	0.048	0.001	2.1	0.000	2232	27	1.66
As	K12	0.004	0.000	7.0	0.000	263	35	6.91
Br	K12	0.012	0.000	3.9	0.000	854	130	1.15
Kr	K12	Not det.			0.001	2	289	4.78
Rb	K12	0.006	0.000	7.8	0.001	442	368	8.27
Sr	K12	0.077	0.001	1.3	0.001	6206	323	1.37
Y (IS)	K12	5.000	0.009	0.2	0.001	366610	376	24.39
Pb	L1	0.010	0.000	5.1	0.000	444	32	3.72
Bi	L1	0.002	0.000	11.4	0.000	83	3	1.05
Th	L1	0.001	0.000	34.9	0.001	59	180	5.48
U	L1	0.005	0.001	13.7	0.001	188	237	3.22

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/01/2019 12:30:32

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2014

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 25 - 30-01-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 30/01/2019 12:33:27

Dead time: 1.0 %

Count rate: 3349 cps

Current: 600 μ A

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit) Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
P	K12	2.987	0.069	2.3	0.023	1924	24	2.08
K	K12	1.512	0.018	1.2	0.005	6881	57	2.63
Mn	K12	0.008	0.001	10.4	0.001	187	97	3.74
Fe	K12	0.120	0.002	1.7	0.001	3445	44	1.79
Cu	K12	0.023	0.001	3.1	0.000	1095	40	1.57
Zn	K12	0.056	0.001	1.8	0.000	3081	6	1.24
As	K12	0.001	0.000	14.6	0.000	77	25	3.79
Br	K12	0.012	0.000	3.6	0.000	1025	177	1.57
Kr	K12	Not det.			0.001	18	322	3.06
Rb	K12	Not det.			0.001	4	826	2.55
Sr	K12	0.019	0.001	2.9	0.001	1795	476	1.64
Y (IS)	K12	5.000	0.008	0.2	0.001	431066	388	25.34
Nb	L1	1.61	0.43	26.4	0.84	112	383	3.12
Ba	L1	0.062	0.005	7.6	0.007	323	135	3.04
Ce	L1	Not det.			0.004	5	99	3.34
Nd	L1	Not det.			0.003	13	132	2.95
Hg	L1	0.001	0.000	14.0	0.000	56	3	0.17
Pb	L1	0.006	0.000	5.9	0.000	323	22	3.79
Bi	L1	Not det.			0.000	3	8	1.28
Th	L1	Not det.			0.001	11	374	6.15
U	L1	0.003	0.001	21.2	0.001	120	262	2.33

S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 31/01/2019 12:30:45

User: Administrator

Comment:

Sample: ÁGUAS – CAMPANHA 2014

Serial number: 422480715

Disc:

ID-No.:

Spectrum: 26 - 30-01-18

Quant. type: Liquid

Live time: 300 s

Meas.date: 30/01/2019 12:51:18

Dead time: 0.7 %

Count rate: 2521 cps

Current: 600 µA

Voltage: 50 kV

Method: Yttrium (Profile bayes optimized fit)

Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc. (mg/l)	Sigma (mg/l)	RSD (%)	LLD (mg/l)	Net area	Backgr.	Chi
K	K12	8.130	0.072	0.9	0.020	13689	132	2.68
Ti	K12	0.097	0.007	6.7	0.009	413	172	1.80
Mn	K12	0.041	0.003	6.7	0.003	341	91	7.55
Fe	K12	0.916	0.010	1.0	0.002	9758	54	1.29
Cu	K12	0.082	0.002	2.8	0.002	1420	80	1.75
Zn	K12	0.076	0.002	2.6	0.001	1536	34	1.10
Ga	K12	Not det.			0.001	18	59	0.55
As	K12	Not det.			0.000	1	15	4.82
Br	K12	0.023	0.001	4.1	0.001	729	86	2.76
Kr	K12	Not det.			0.001	27	140	4.07
Rb	K12	0.012	0.001	8.9	0.002	430	515	1.40
Sr	K12	0.069	0.002	2.2	0.001	2391	211	1.27
Y (IS)	K12	5.000	0.013	0.3	0.002	159442	264	12.08
Pb	L1	0.011	0.001	7.7	0.001	222	35	2.63
Bi	L1	0.002	0.000	19.0	0.000	37	6	1.01
Th	L1	Not det.			0.003	3	259	3.26
U	L1	Not det.			0.003	36	302	3.02

APÊNDICE B - PADRÕES DE POTABILIDADE DAS ÁGUAS MINERAIS

Valores de referência para padrões de potabilidade no Brasil, nos Estados Unidos e na União Européia.

Parâmetro	Unidade	Portaria MS nº 2.914/2011 – VMP (Valor Máximo Permitido)	US-EPA (<i>National Primary Drinking Water Regulations</i>)	União Européia (Diretiva 2020/2184 do Parlamento Europeu)	Fontes de contaminação na água potável	Potenciais efeitos para a saúde da exposição a longo prazo acima do VMP
Alumínio	mg/L	0,2	0,05 a 0,2	0,2	—	—
Antimônio	mg/L	0,006	0,006	0,010	Descarga de refinarias de petróleo; retardantes de fogo; cerâmica; eletrônicos; solda	Aumento do colesterol no sangue; diminuição do açúcar no sangue
Arsênio	mg/L	0,010	0,010	0,010	Erosão de depósitos naturais; escoamento de pomares, escoamento de resíduos de produção de vidro e eletrônicos	Danos na pele ou problemas com o sistema circulatório, podendo ter risco aumentado de contrair câncer
Bário	mg/L	0,7	2,0	—	Descarte de resíduos de perfuração; descarga de refinarias de metal; erosão de depósitos naturais	Aumento da pressão arterial
Cádmio	mg/L	0,003	0,005	0,005	Corrosão de tubos galvanizados; erosão de depósitos naturais; descarga de refinarias de metal; escoamento de baterias e tintas usadas	Danos nos rins
Chumbo	mg/L	0,010	0,015	0,005	Corrosão de sistemas de encanamento doméstico; erosão de depósitos naturais	Crianças: atrasos no desenvolvimento físico ou mental; ligeiros déficits na capacidade de atenção e habilidades de aprendizagem. Adultos: problemas renais; pressão alta
Cloreto	mg/L	250	250	250	—	—
Cobre	mg/L	2,0	1,0	2,0	Corrosão de sistemas de encanamento doméstico; erosão de depósitos naturais	Exposição de curto prazo: desconforto gastrointestinal. Exposição de longo prazo: danos ao fígado ou rins
Condutividade	µS/cm	—	—	2500	—	—
Cromo	mg/L	0,050	0,100	0,025	Descarga de fábricas de aço e celulose; erosão de	Dermatite alérgica

					depósitos naturais	
Dureza total	mg/L	300	—	—	—	—
Ferro	mg/L	0,3	0,3	0,2	—	—
Fluoreto	mg/L	1,5	4,0	1,5	Aditivo de águas para promover dentes fortes; erosão de depósitos naturais; descarga de fábricas de fertilizantes e alumínio	Doença óssea (dor e sensibilidade nos ossos); As crianças podem ficar com os dentes manchados
Manganês	mg/L	0,10	0,05	0,05	—	—
Mercurio Total	mg/L	0,001	0,002	0,001	Erosão de depósitos naturais; descarte de refinarias e fábricas; escoamento de aterros e áreas de cultivo	Danos nos rins
Níquel	mg/L	0,070	—	0,020	—	—
Nitrato (como N)	mg/L	10	10	50	Escoamento do uso de fertilizantes; vazamento de fossas sépticas, esgoto; erosão de depósitos naturais	Bebês com menos de seis meses de idade que bebem água contendo nitrato acima do VMP podem ficar gravemente doentes e, se não forem tratados, podem morrer. Os sintomas incluem falta de ar e síndrome do bebê azul.
Nitrito (como N)	mg/L	1	1	0,5	Escoamento do uso de fertilizantes; vazamento de fossas sépticas, esgoto; erosão de depósitos naturais	Bebês com menos de seis meses de idade que bebem água contendo nitrato acima do VMP podem ficar gravemente doentes e, se não forem tratados, podem morrer. Os sintomas incluem falta de ar e síndrome do bebê azul.
Partículas Alfa	0,5 Bq/L		15 pCi/L	—	Erosão de depósitos naturais de minerais radioativos que emitem radiação alfa	Aumento do risco de câncer
Partículas Beta	1,0 Bq/L		4 milirems por ano	—	Decaimento de depósitos naturais e artificiais de minerais radioativos que podem emitir formas de radiação conhecidas como fótons e radiação beta	Aumento do risco de câncer

pH	—	6,0 – 9,5	6,5 – 8,5	6,5 – 9,5	—	—
Rádio-226		1 Bq/L	5 pCi/L	—	Erosão de depósitos naturais	Aumento do risco de câncer
Rádio-228		0,1 Bq/L	5 pCi/L	—	Erosão de depósitos naturais	Aumento do risco de câncer
Selênio	mg/L	0,040	0,050	0,020	Descarga de refinarias de petróleo; erosão de depósitos naturais; descarga de minas	Perda de cabelo ou unha; dormência nos dedos das mãos ou dos pés; problemas circulatórios
Sódio	mg/L	200	—	200	—	—
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	500	500	—	—	—
Sulfato	mg/L	250	250	250	—	—
Urânio	mg/L	0,030	0,030	0,030	Erosão de depósitos naturais	Aumento do risco de câncer, toxicidade renal
Zinco	mg/L	5	5	—	—	—

APÊNDICE C – ESPECTROS DE URÂNIO (SOFTWARE MAESTRO)

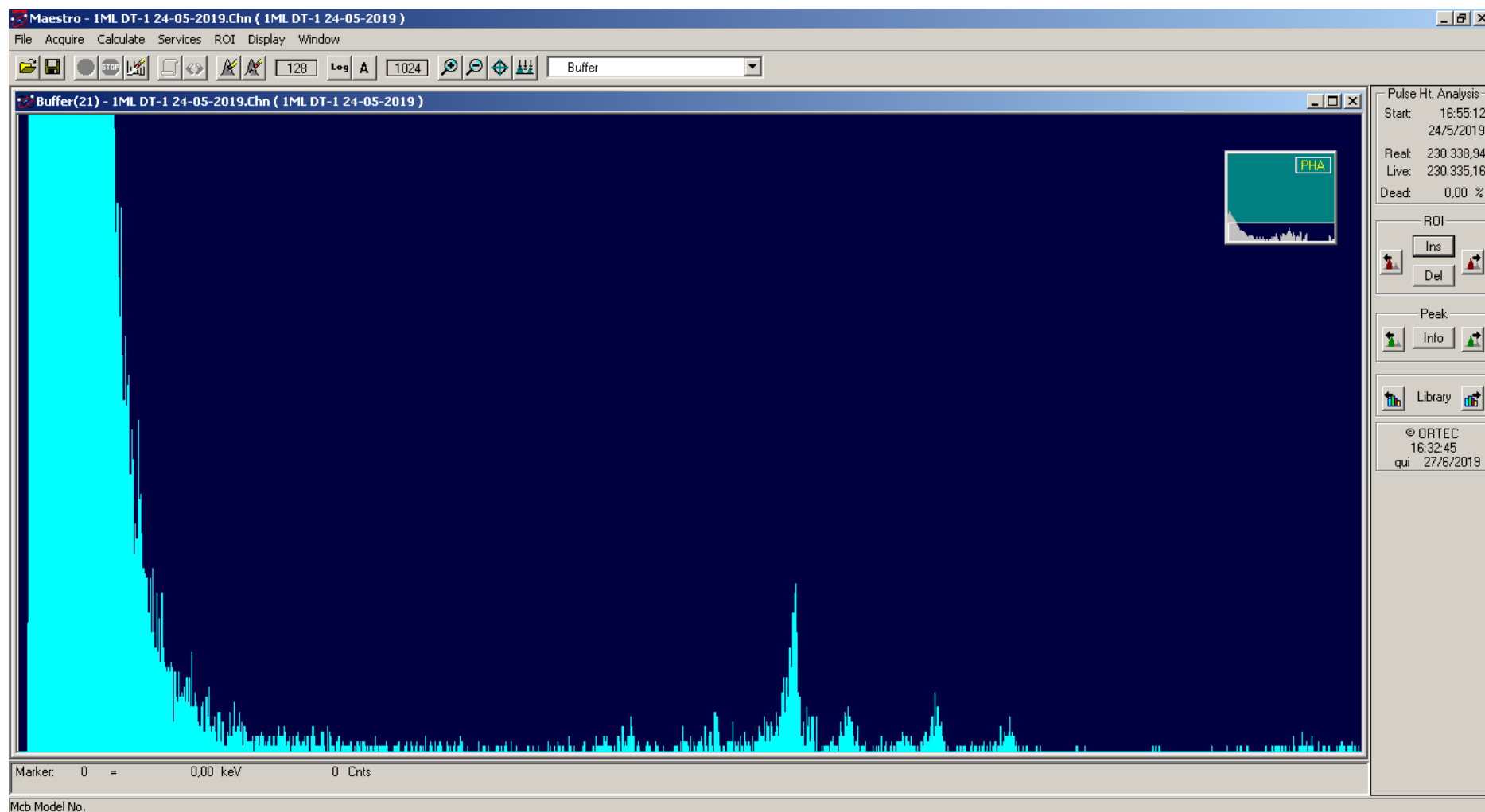


Figura C.1 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 1.

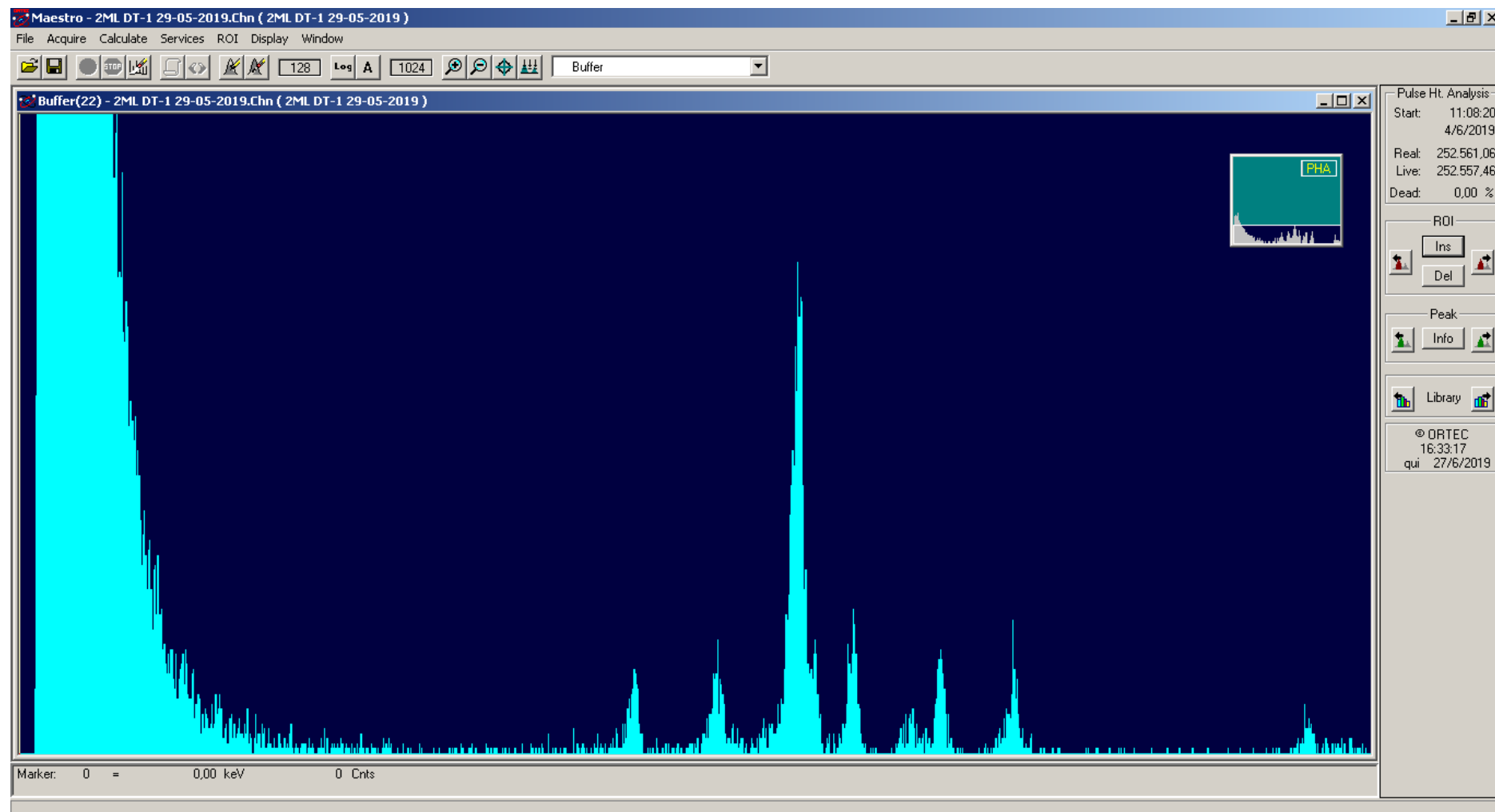


Figura C.2 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 2.

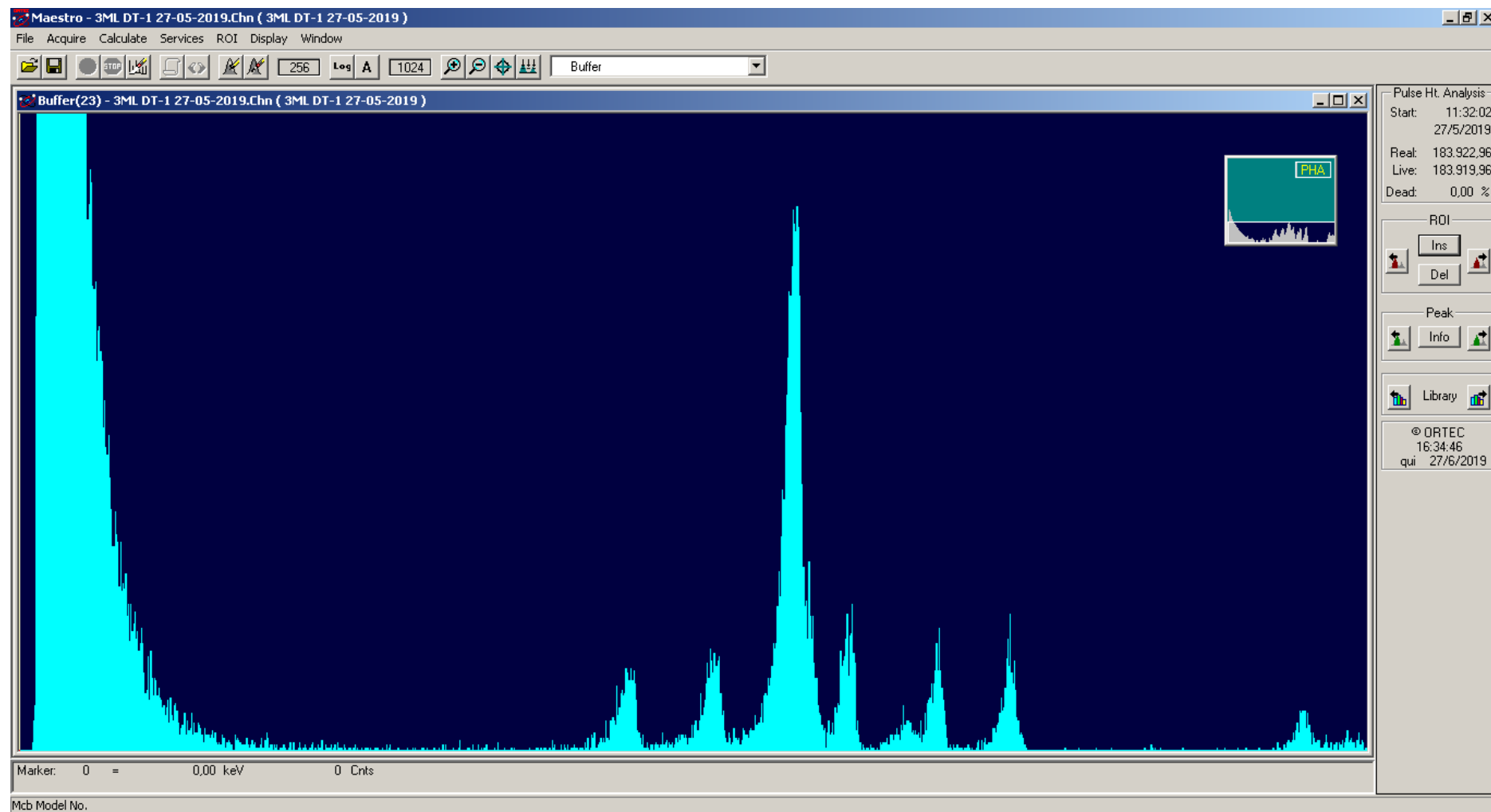


Figura C.3 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 3.

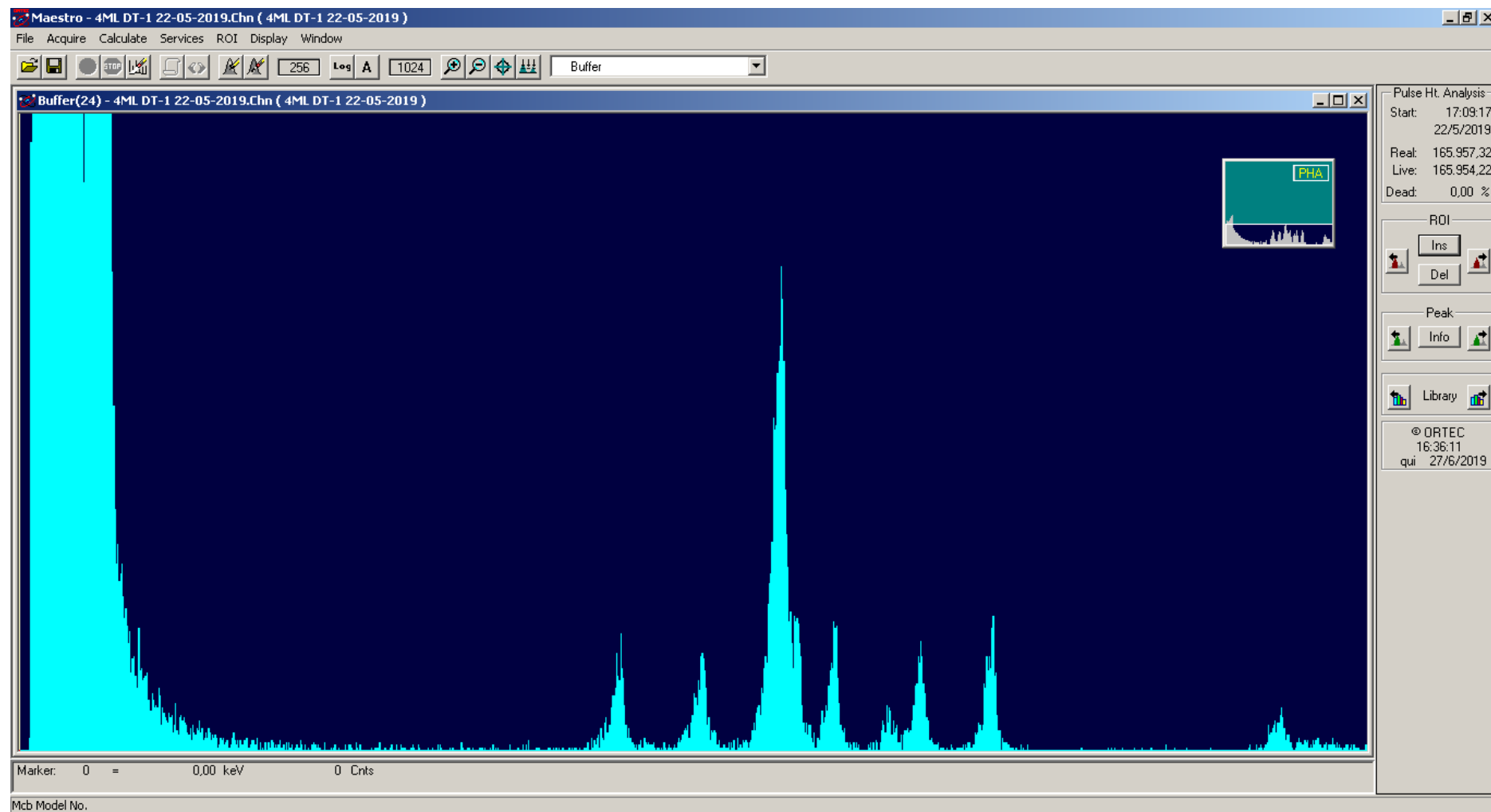


Figura C.4 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 4.

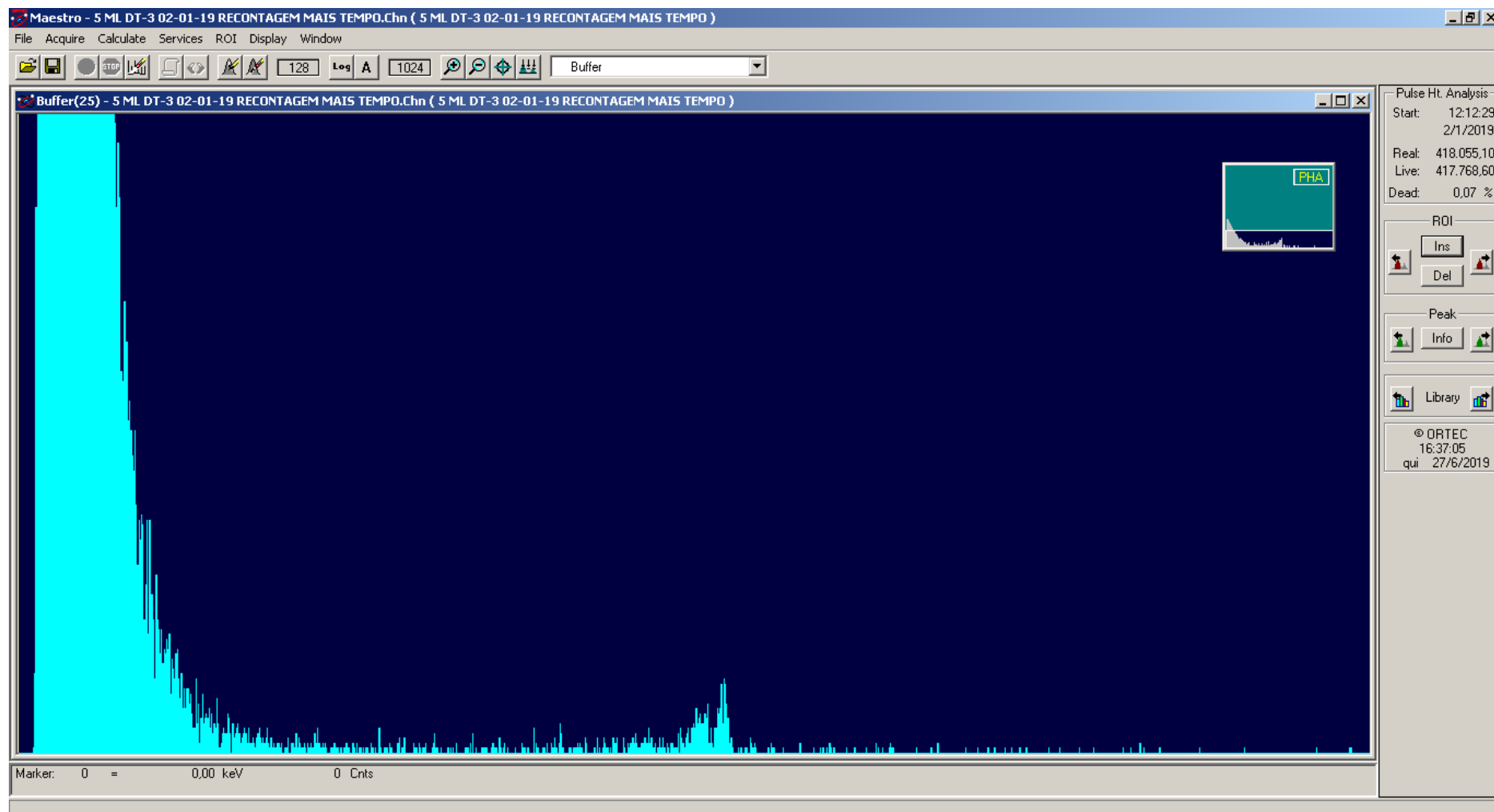


Figura C.5 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 5.

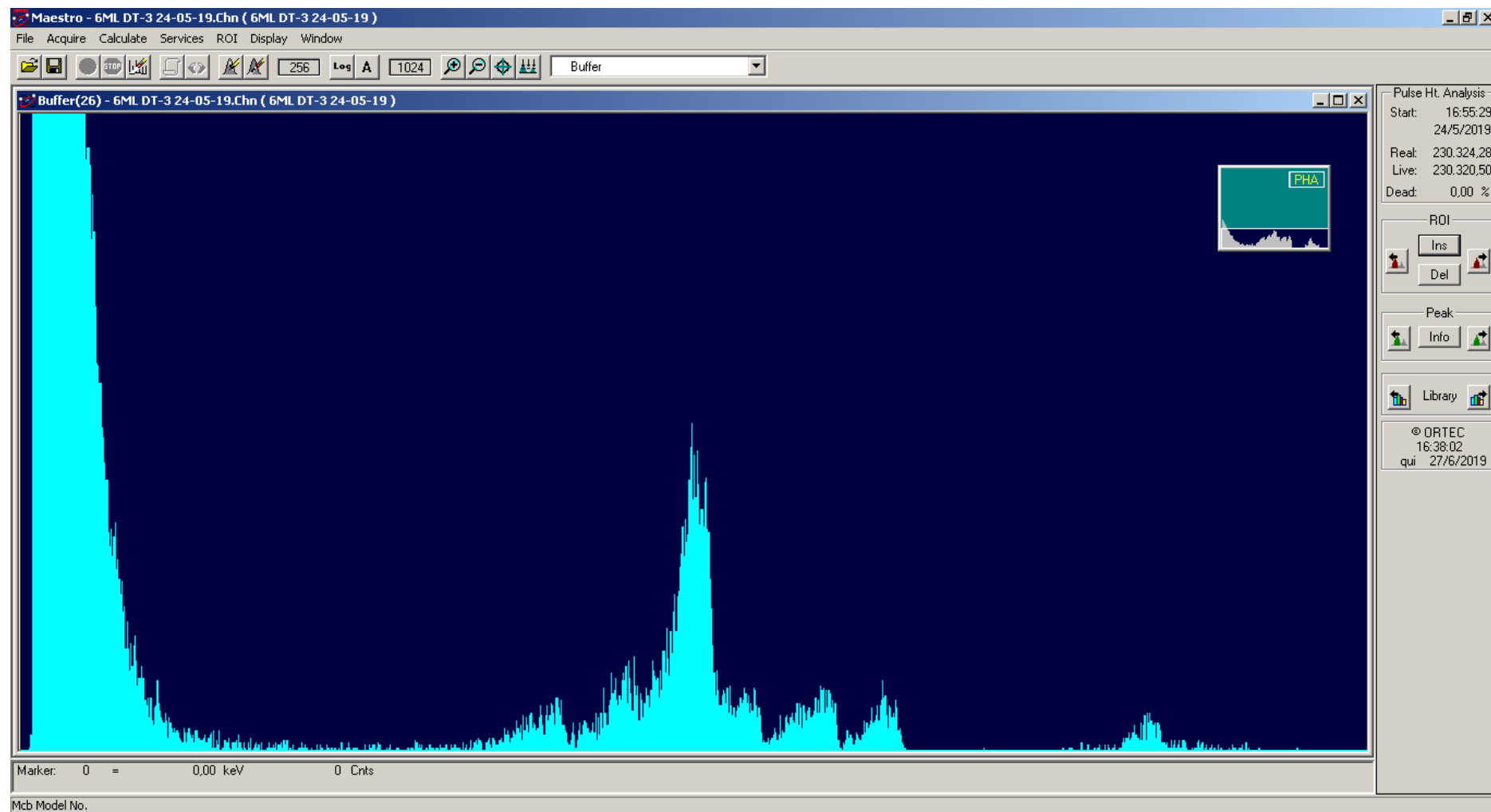


Figura C.6 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 6.

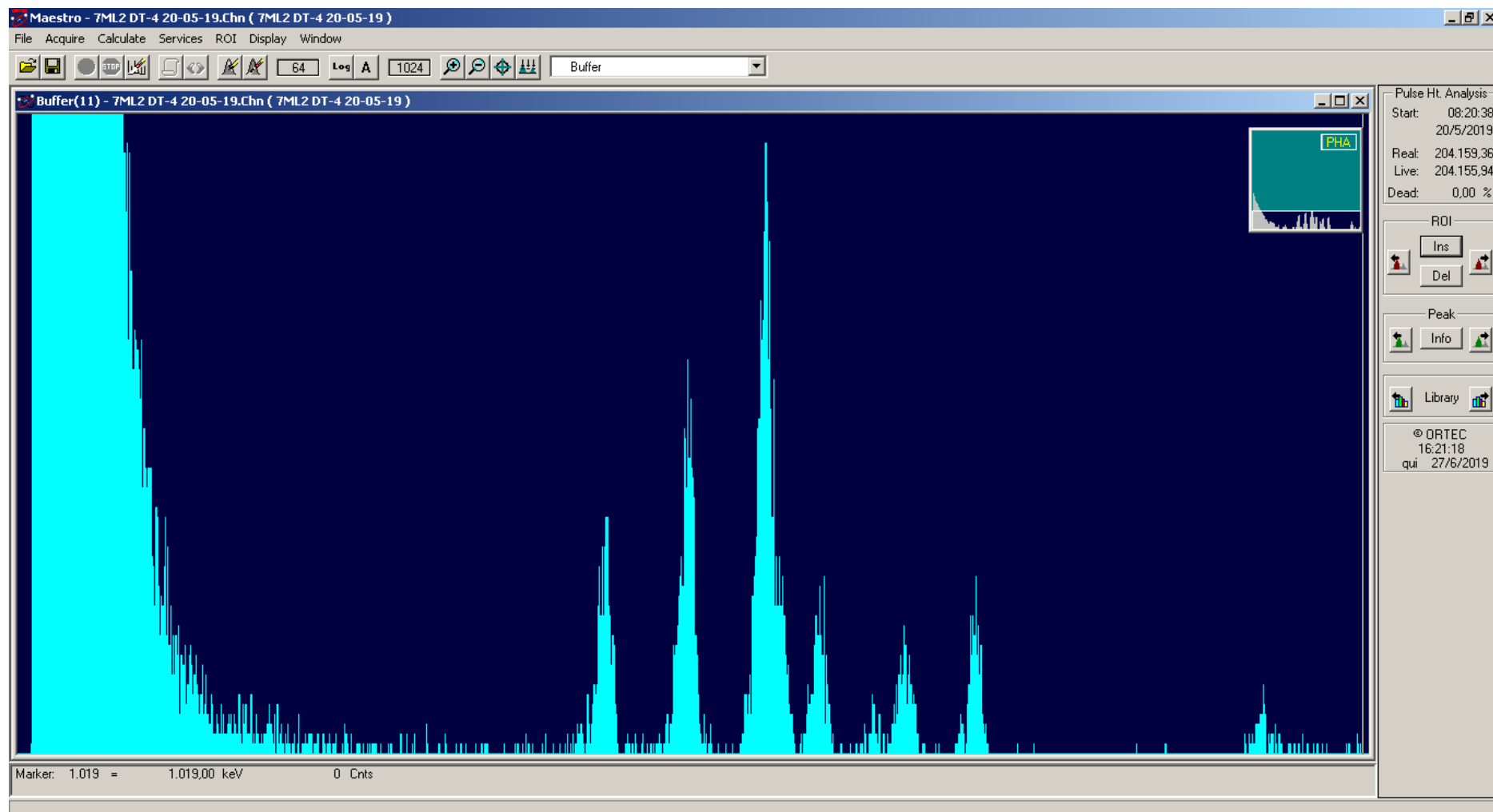


Figura C.7 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 7.

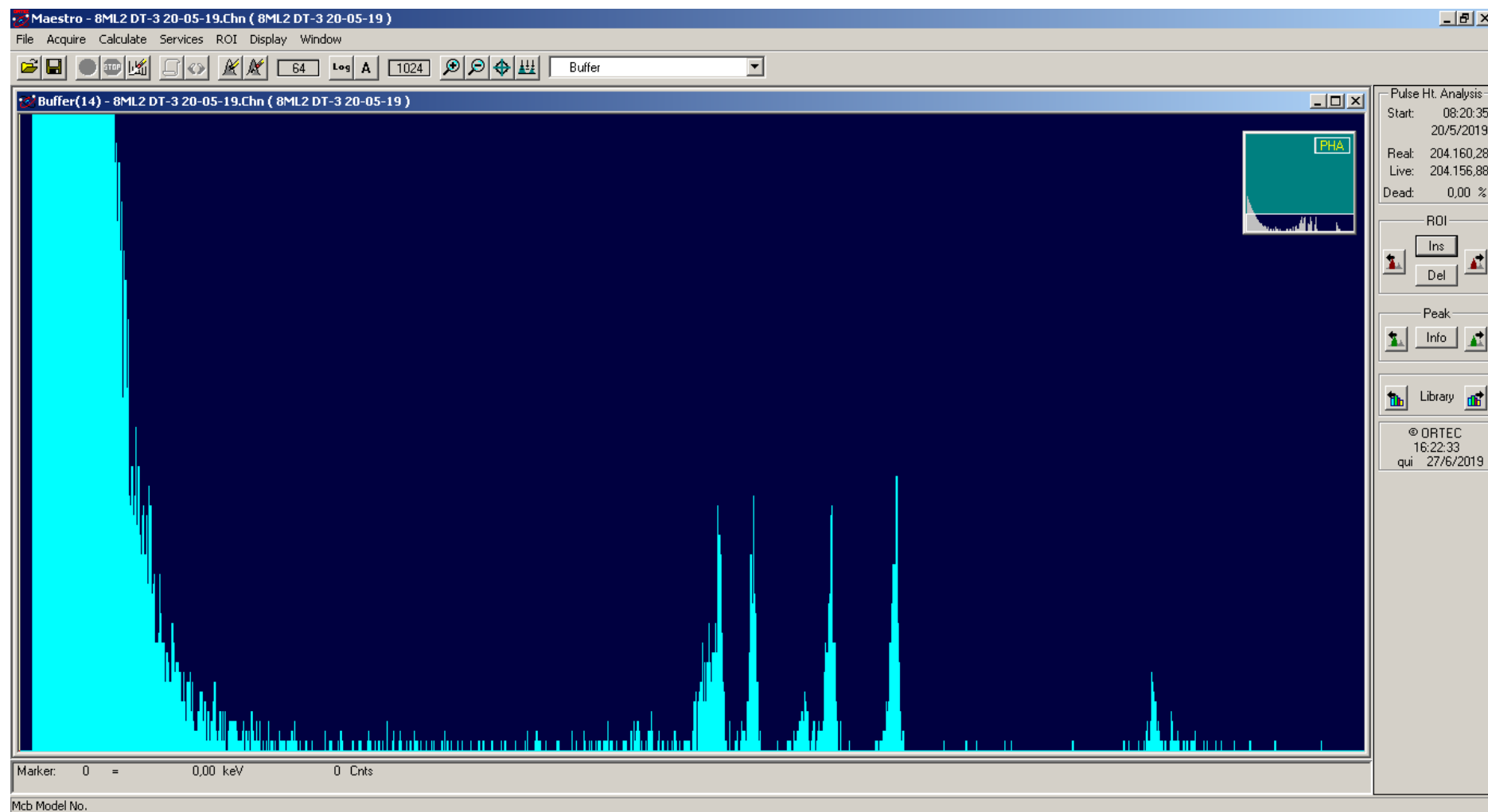


Figura C.8 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 8.

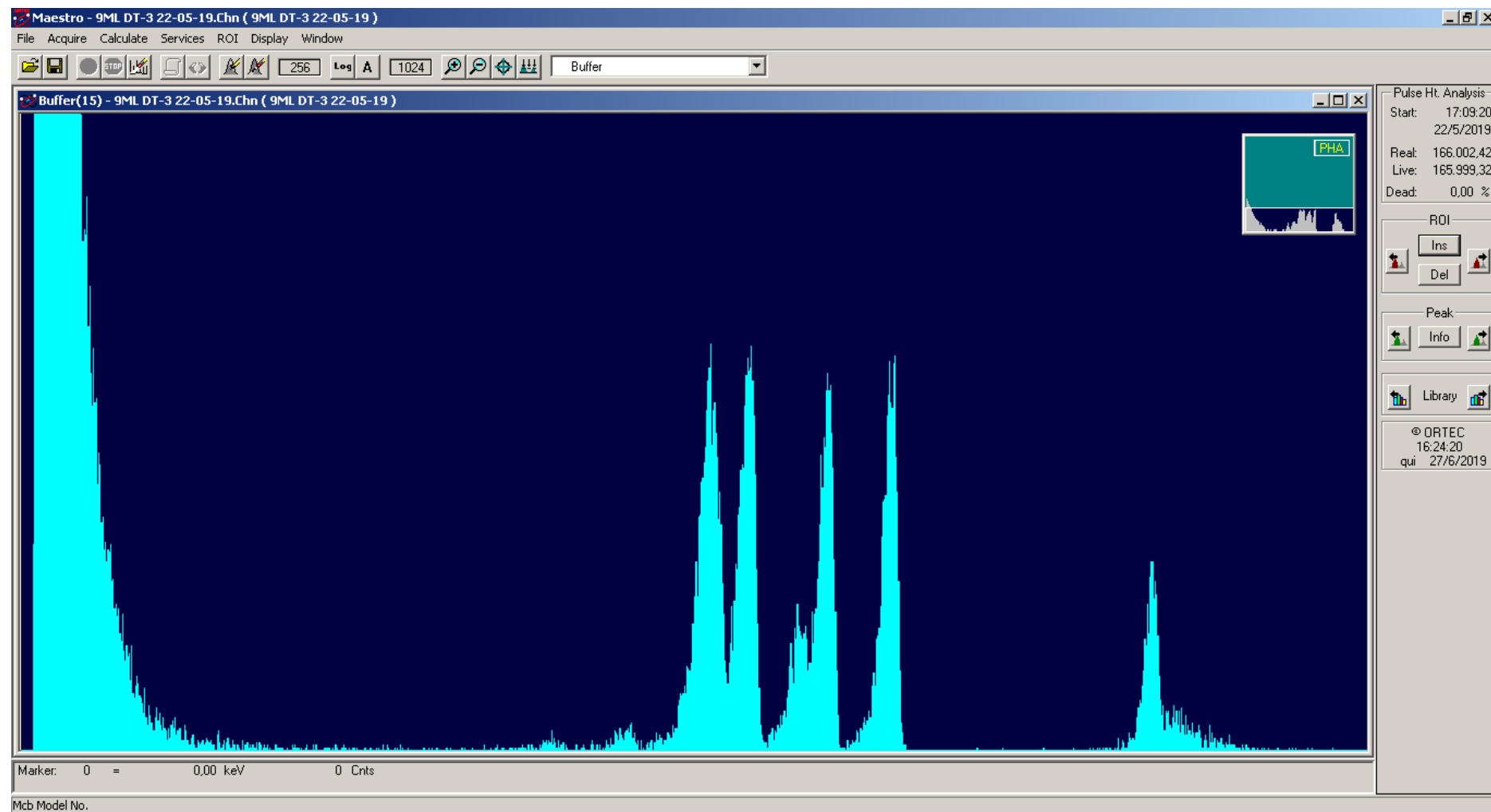


Figura C.9 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 9.

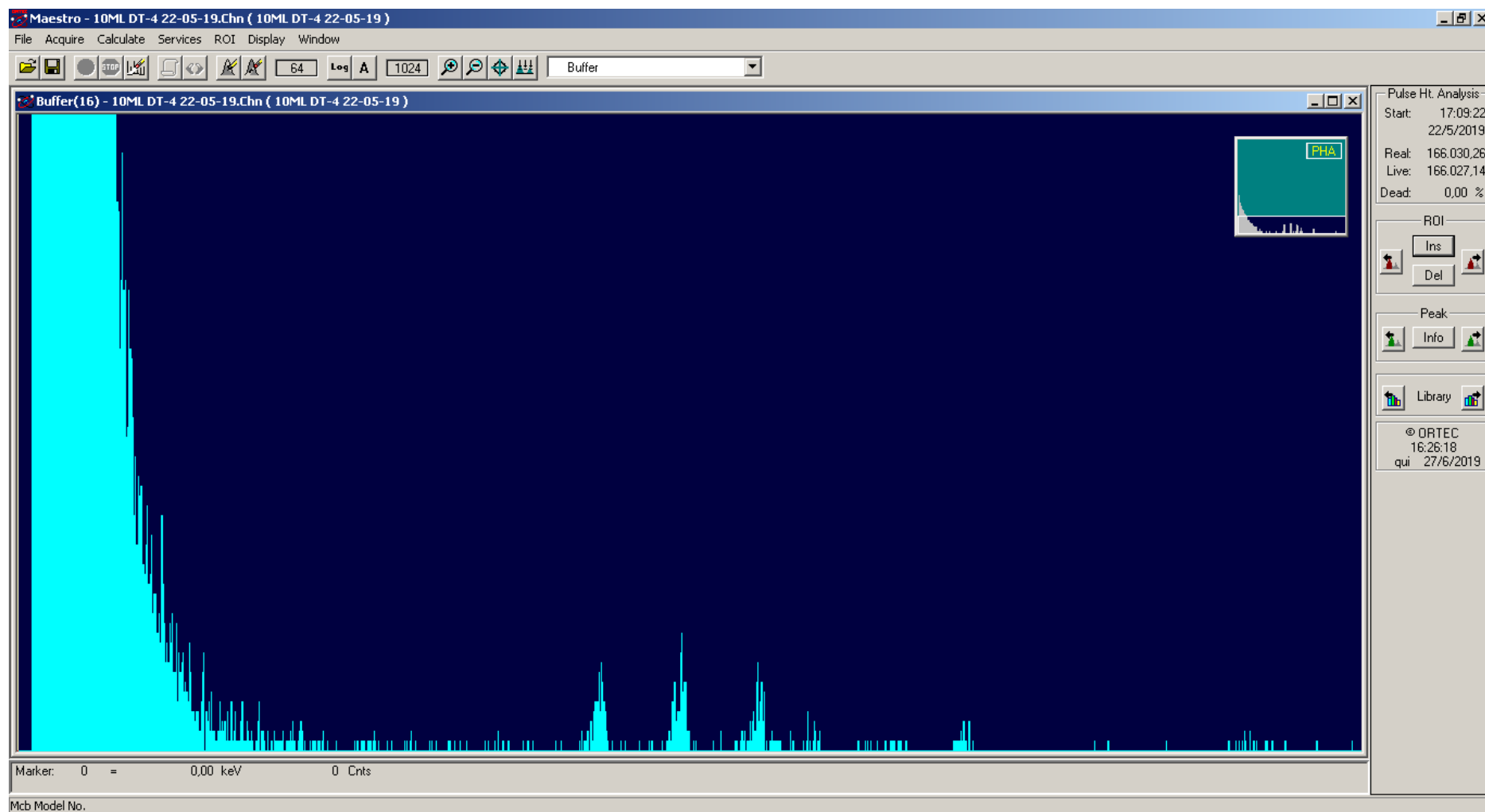


Figura C.10 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 10.

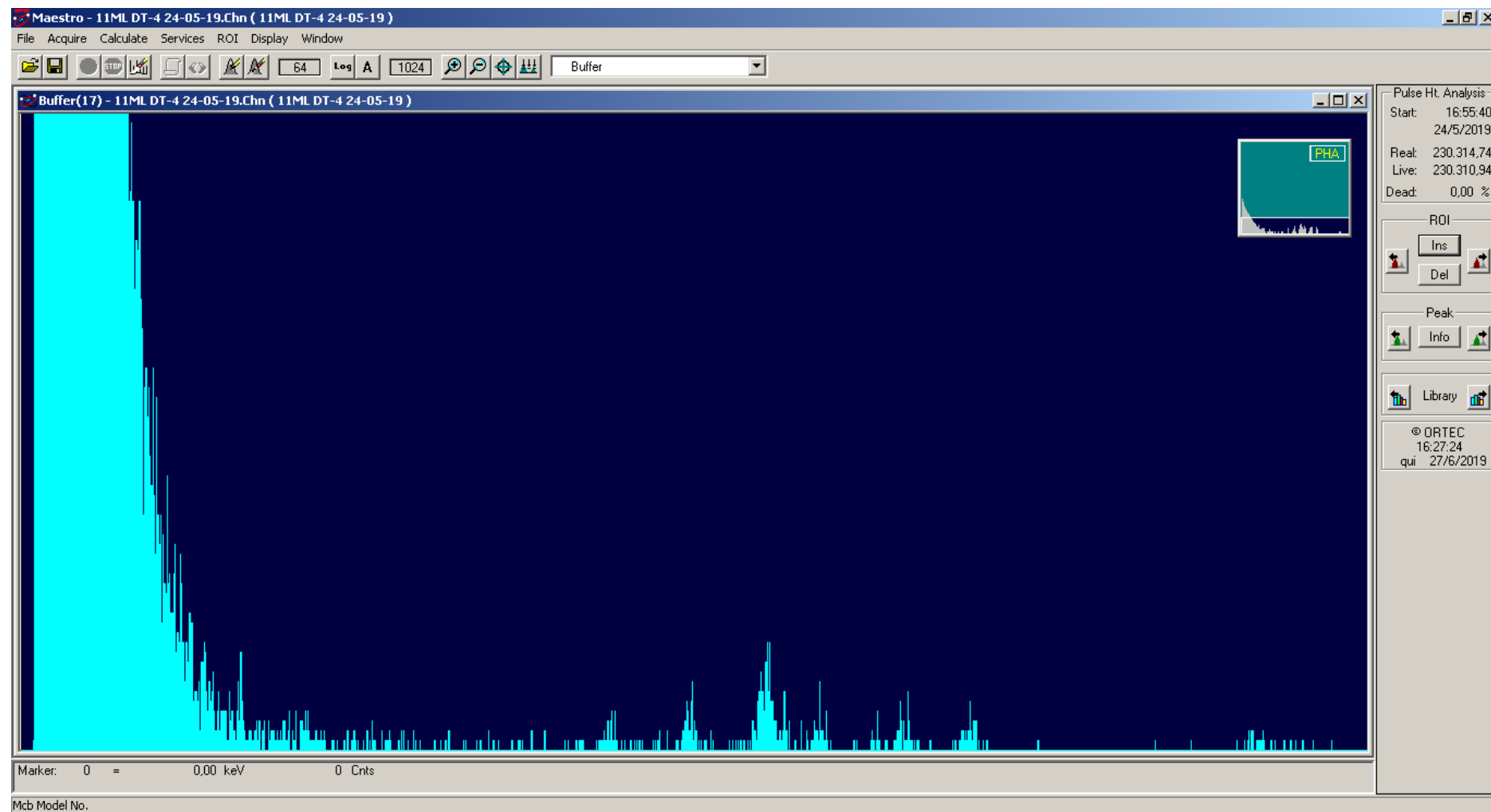


Figura C.11 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 11.

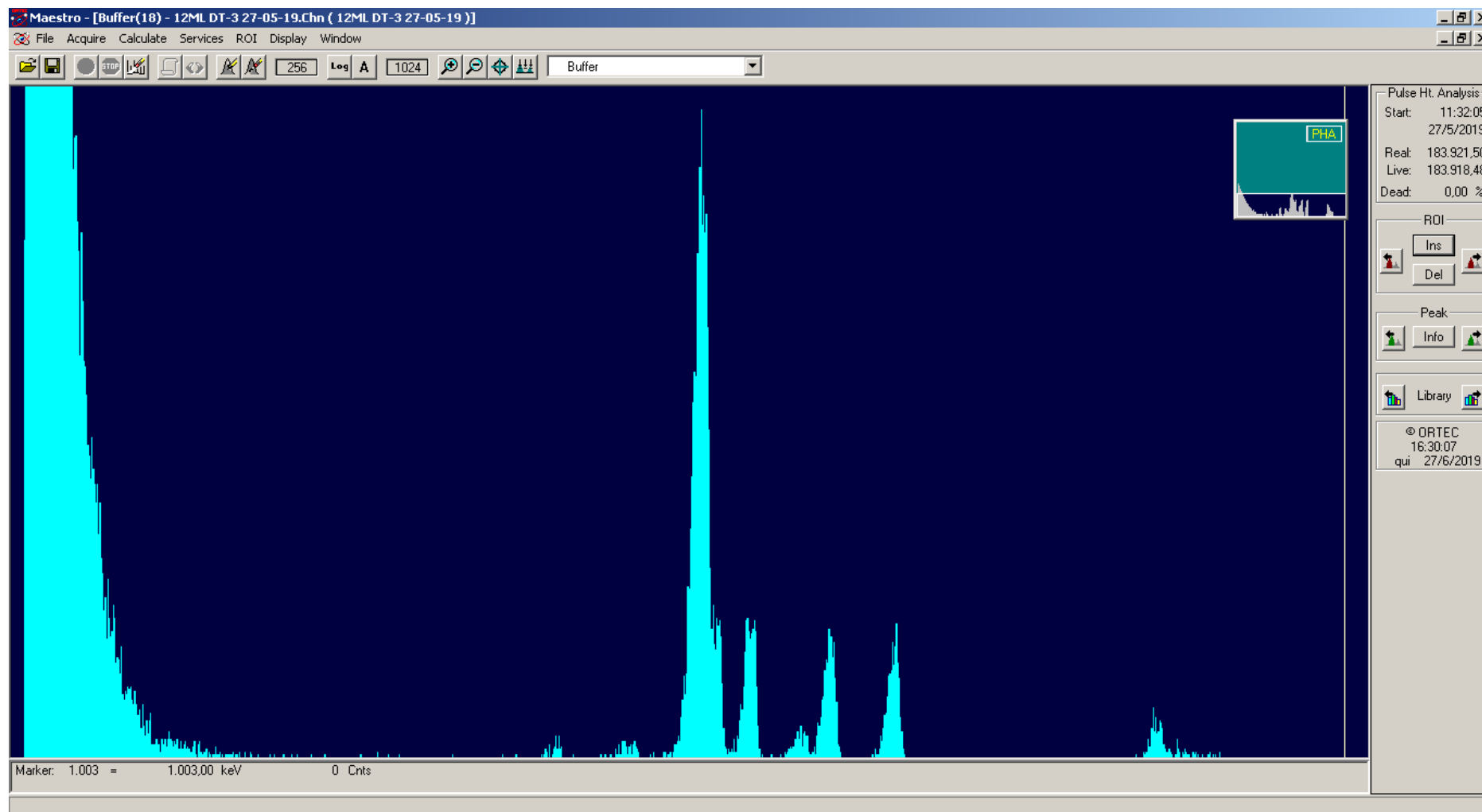


Figura C.12 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 12.

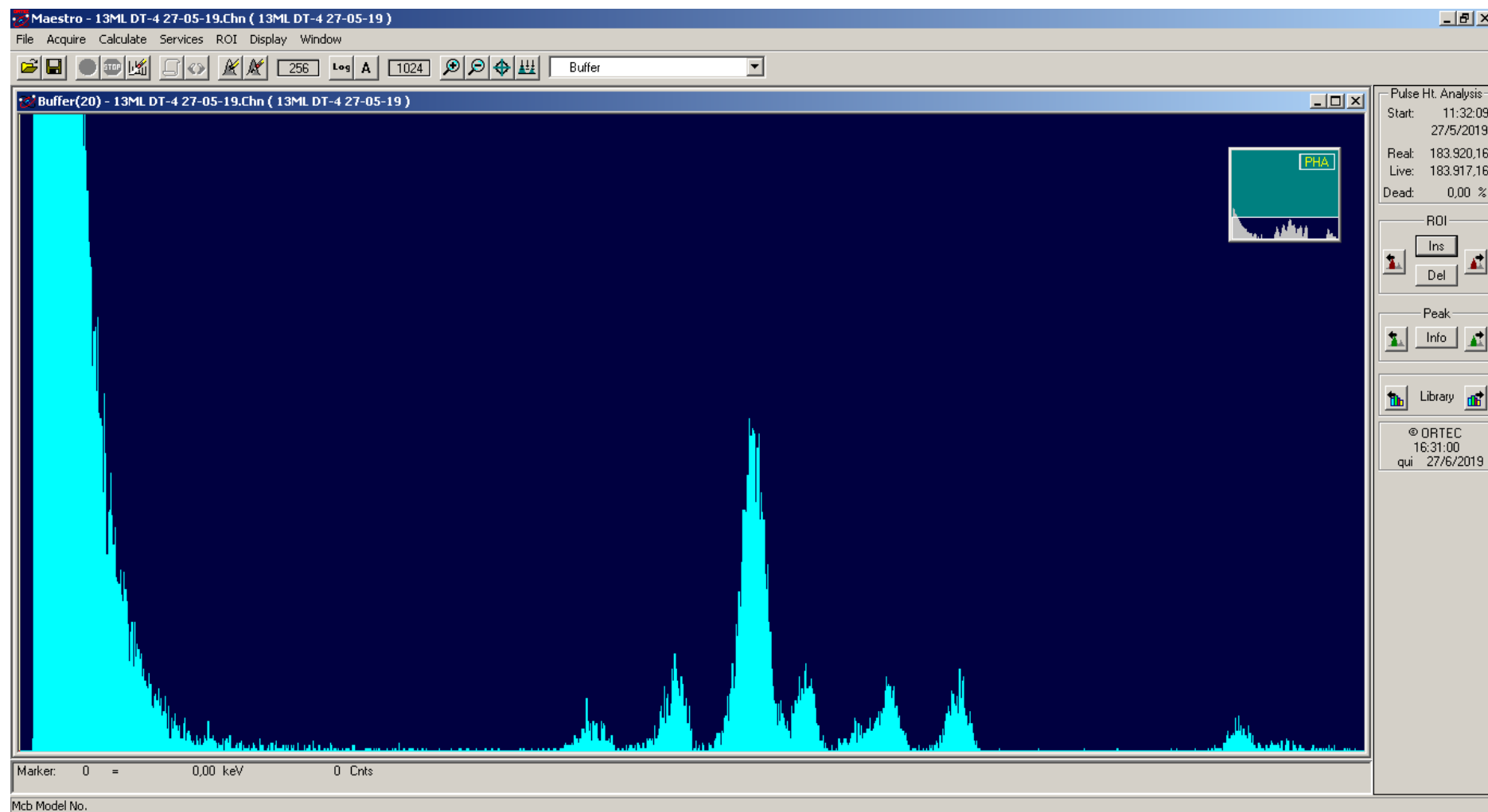


Figura C.13 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 13.

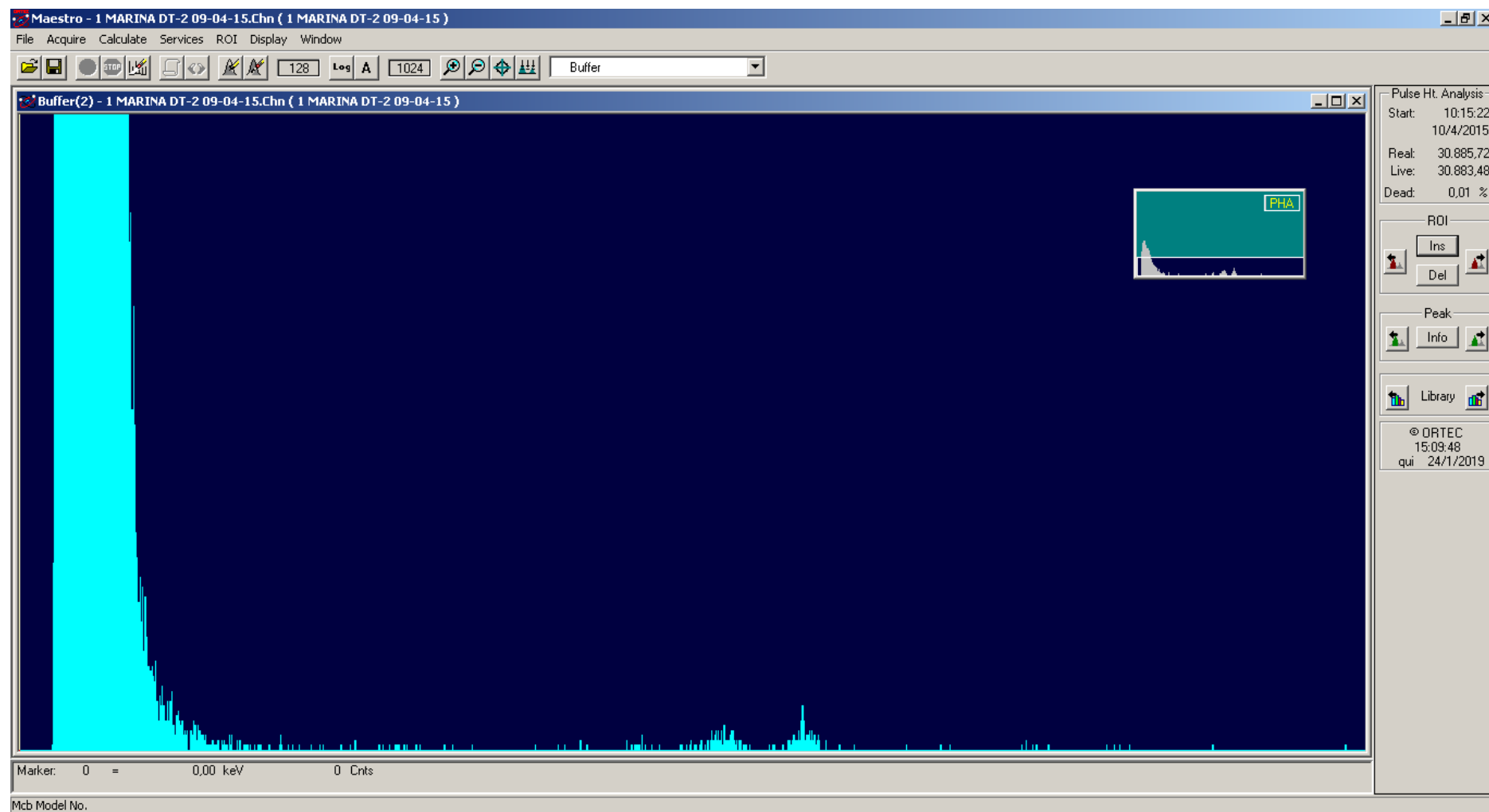


Figura C.14 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 14.

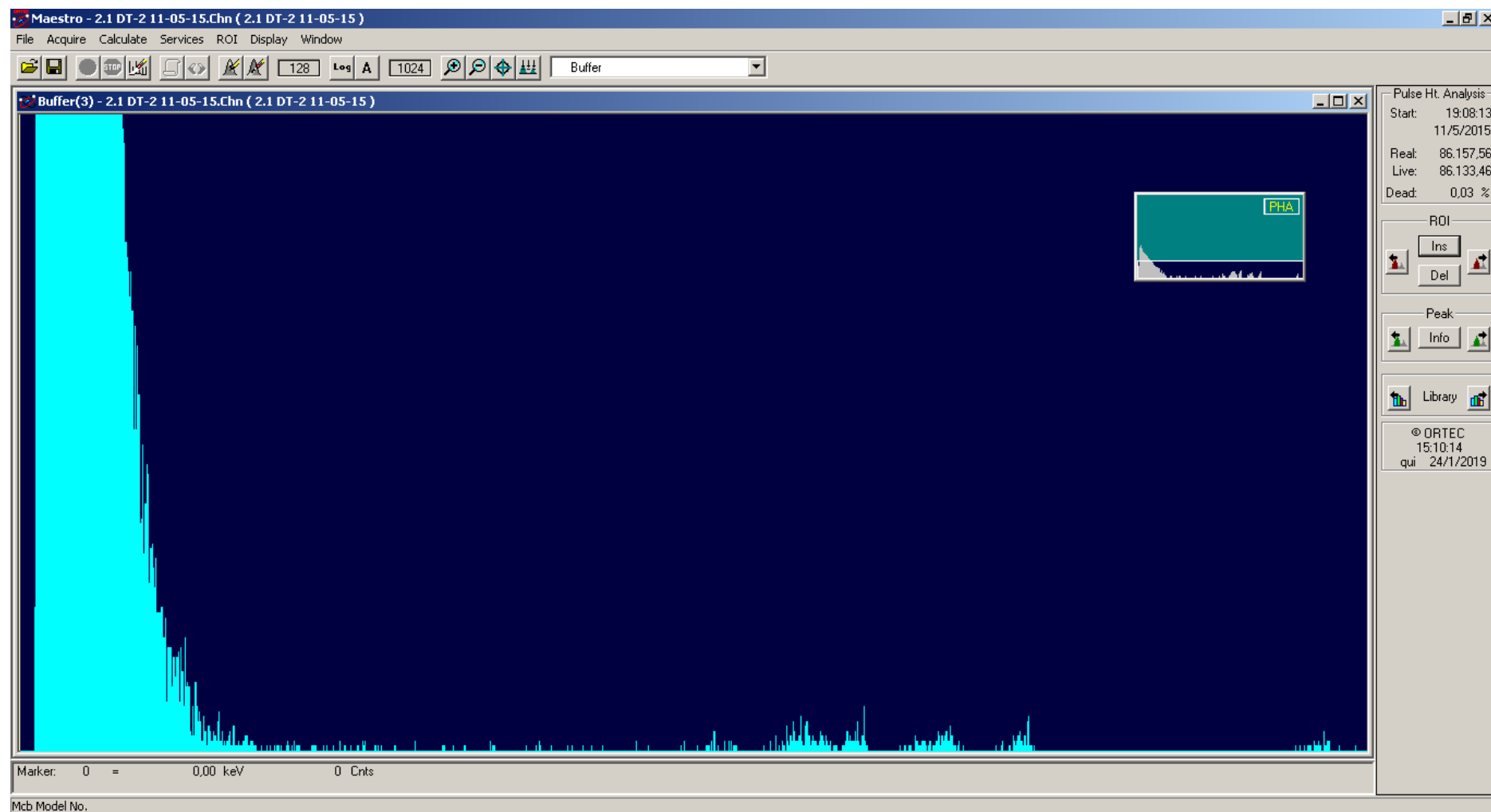


Figura C.15 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 16.

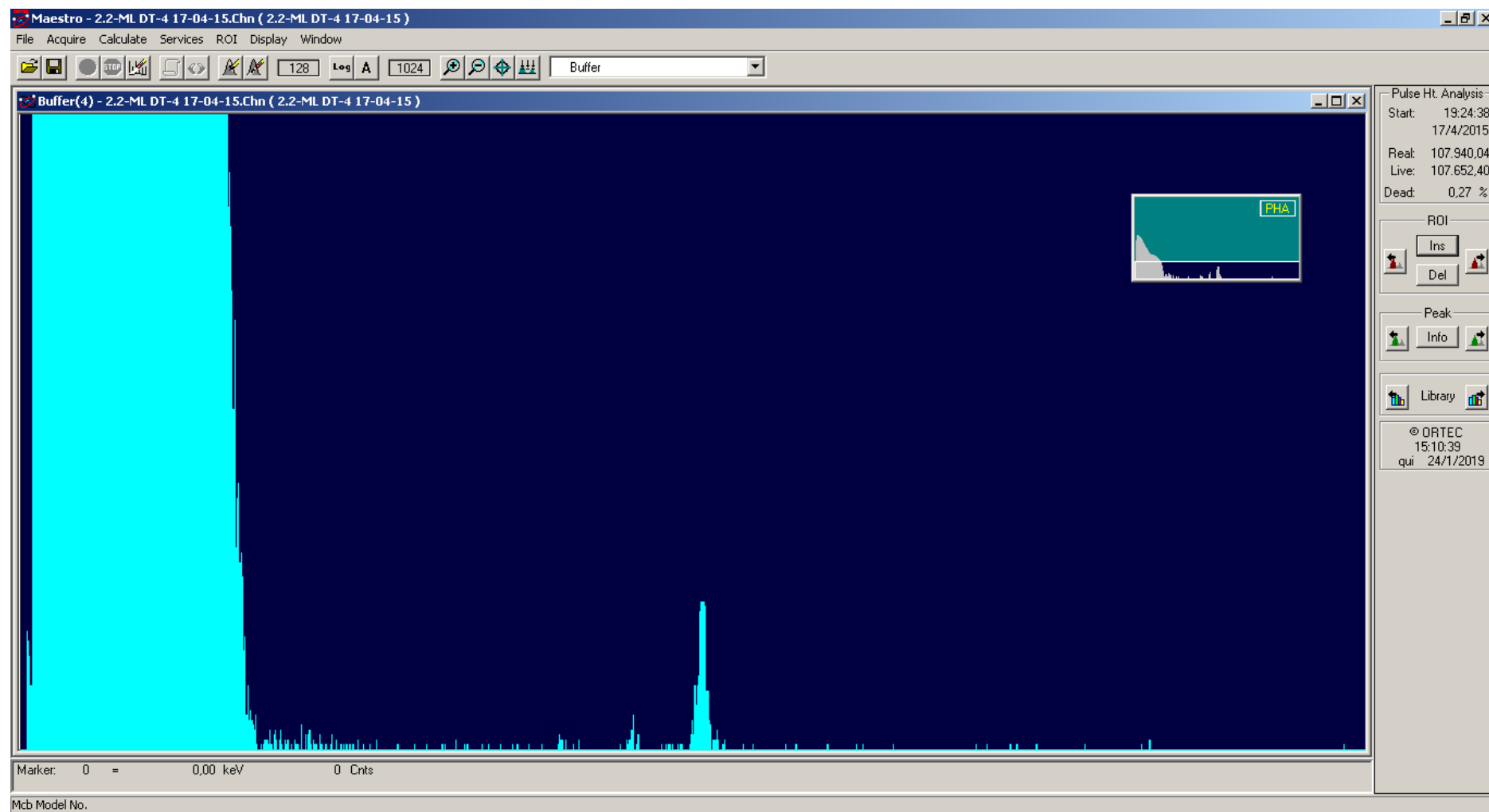


Figura C.16 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 17.

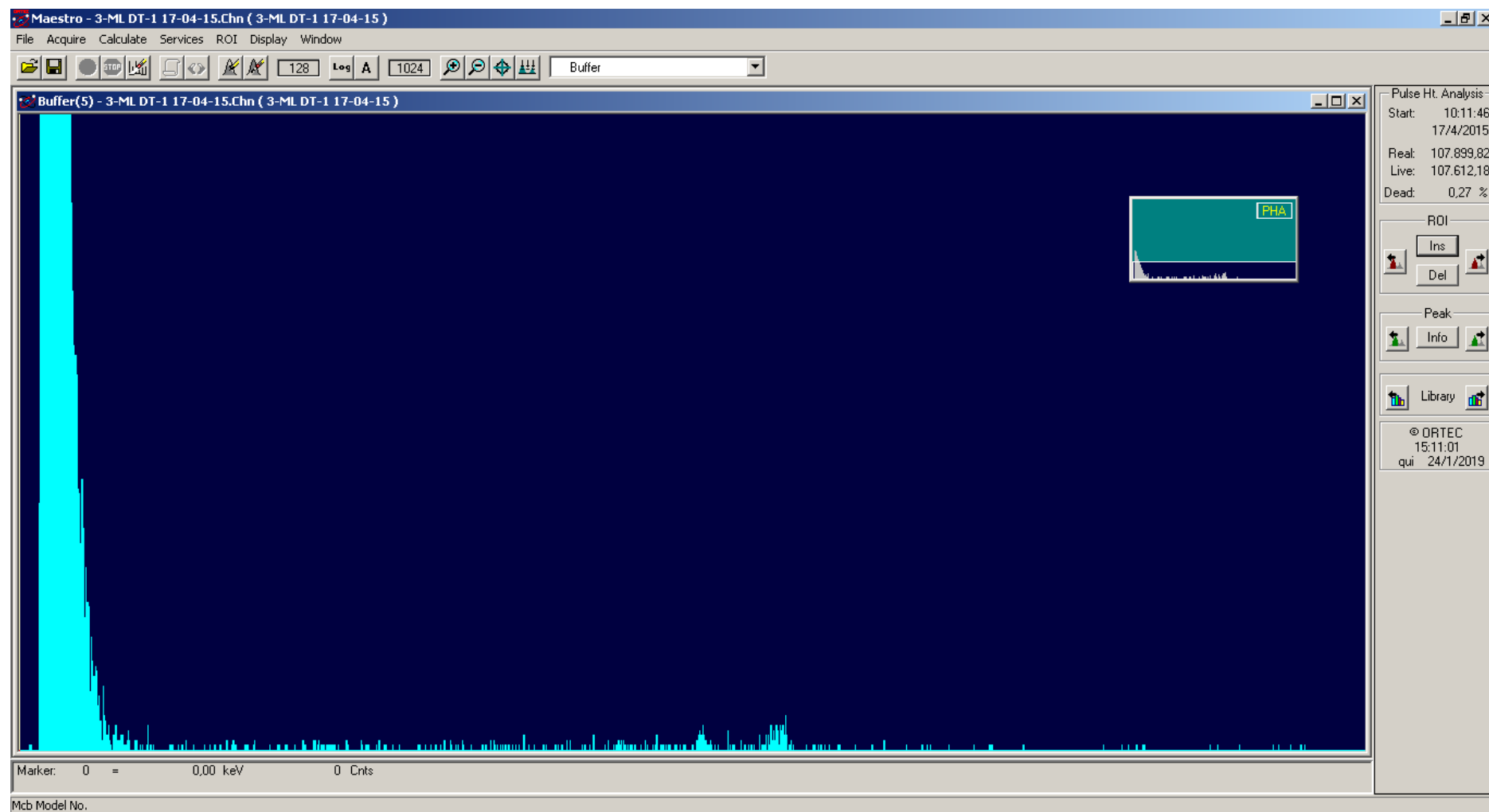


Figura C.17 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 18.

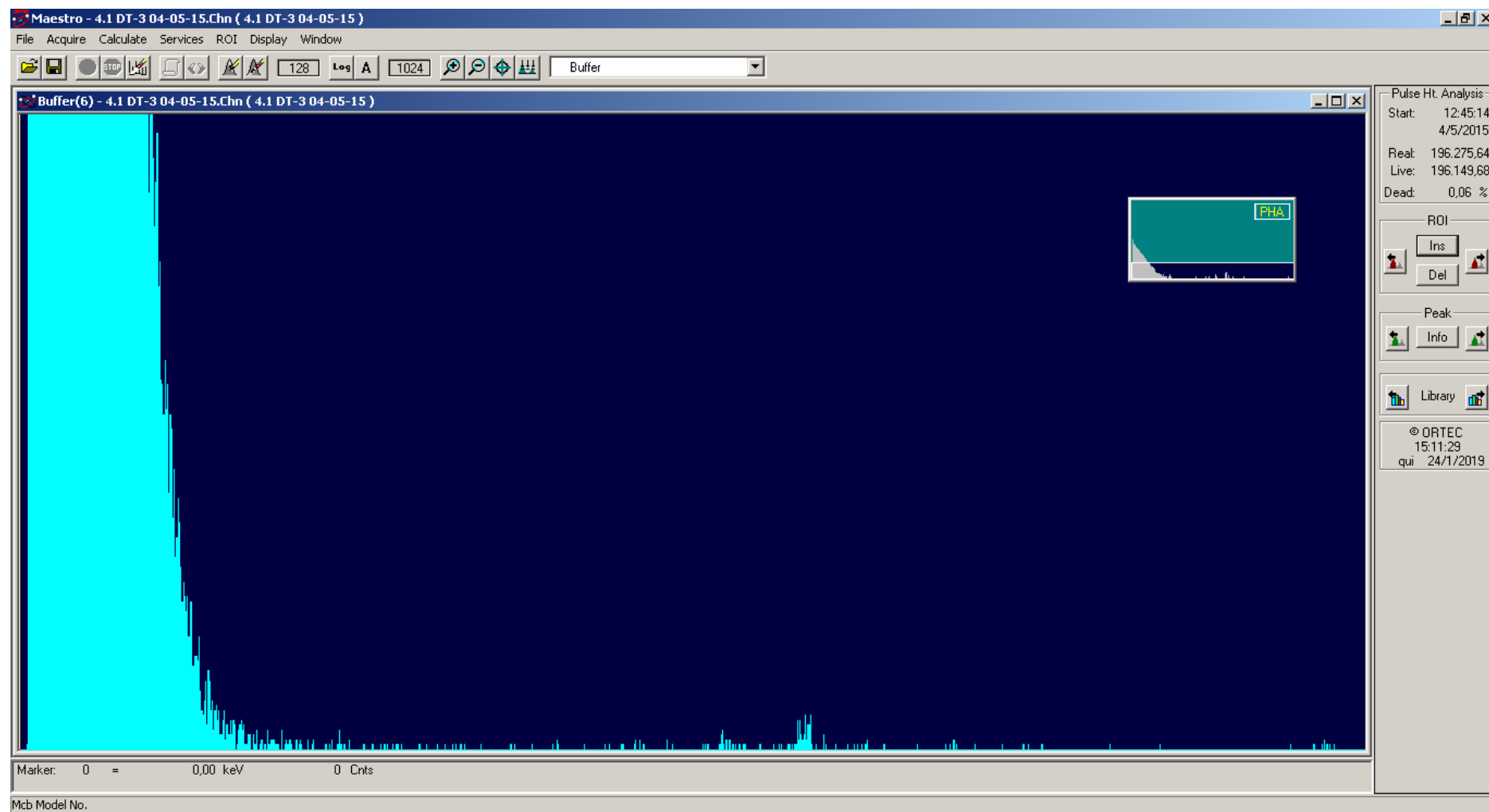


Figura C.18 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 19.

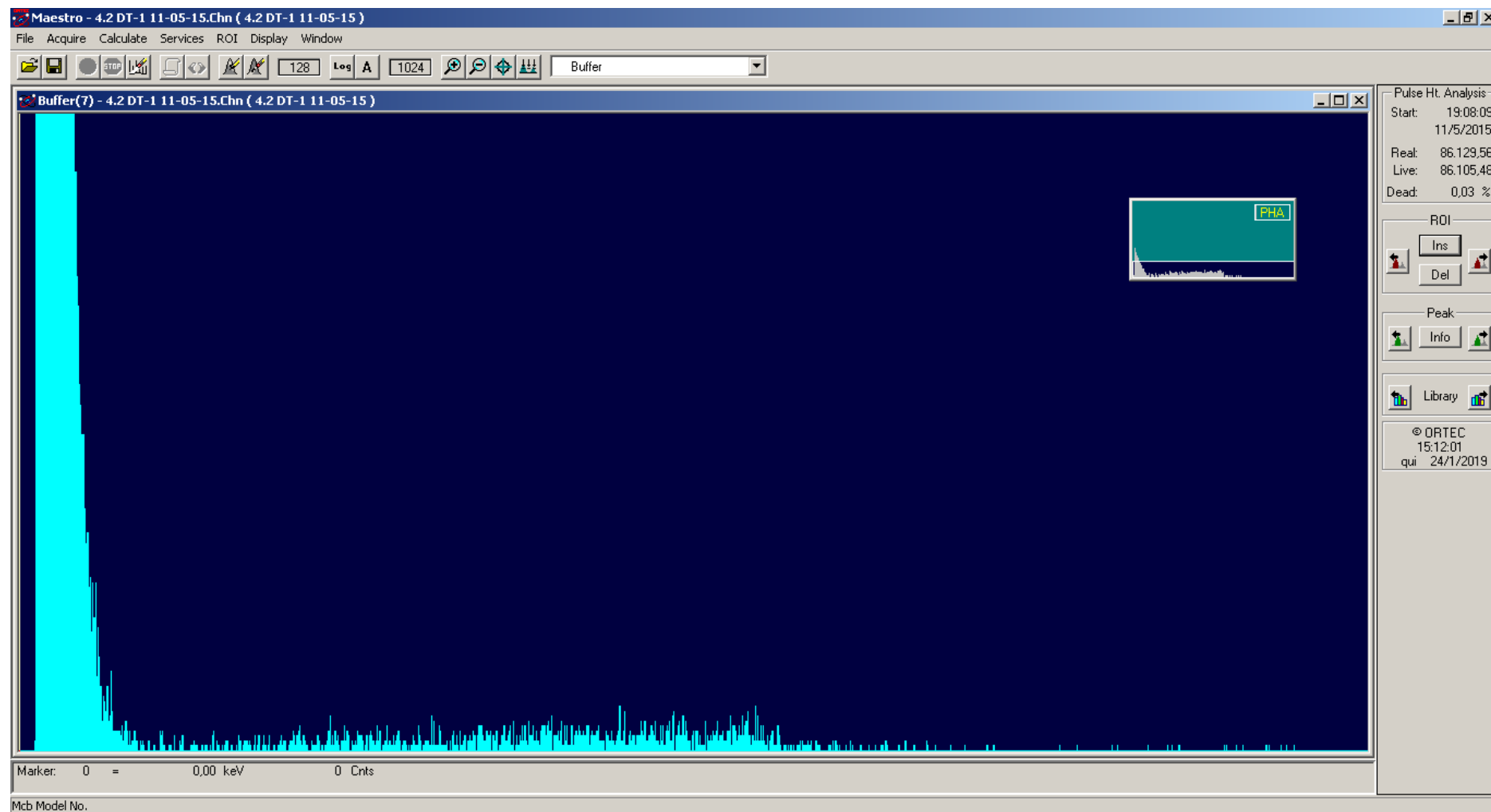


Figura C.19 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 20.

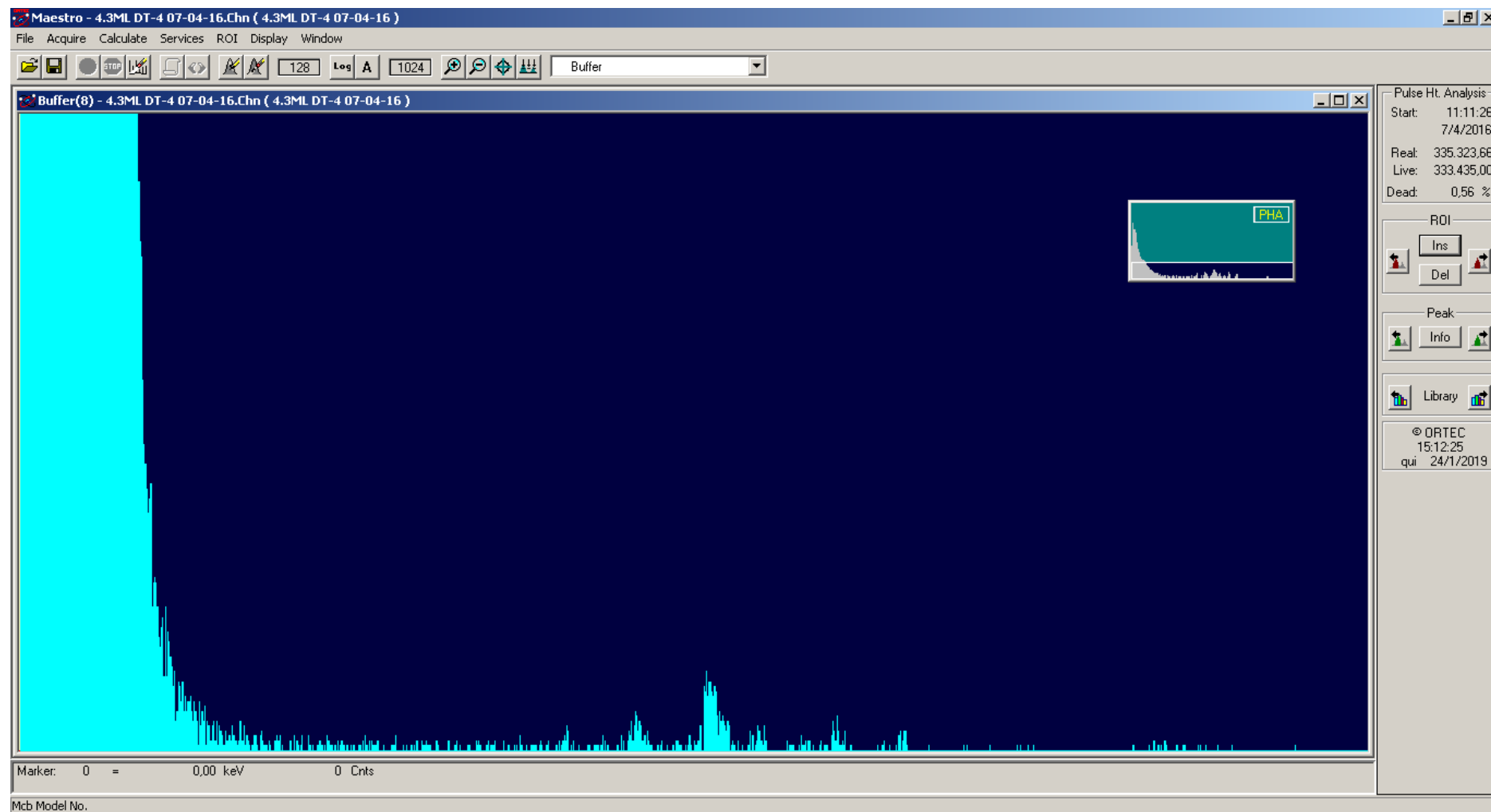


Figura C.20 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 21.

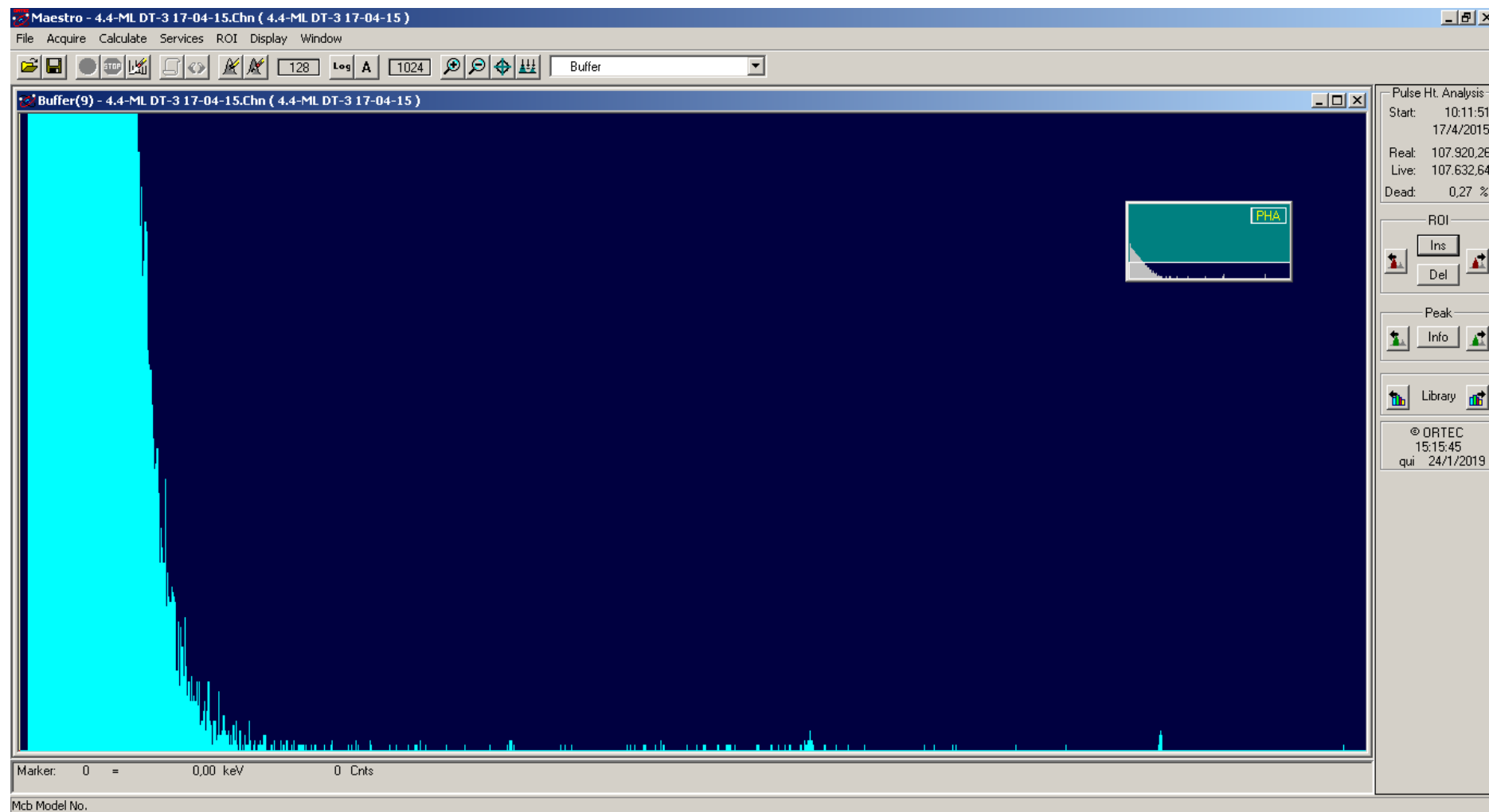


Figura C.21 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 22.

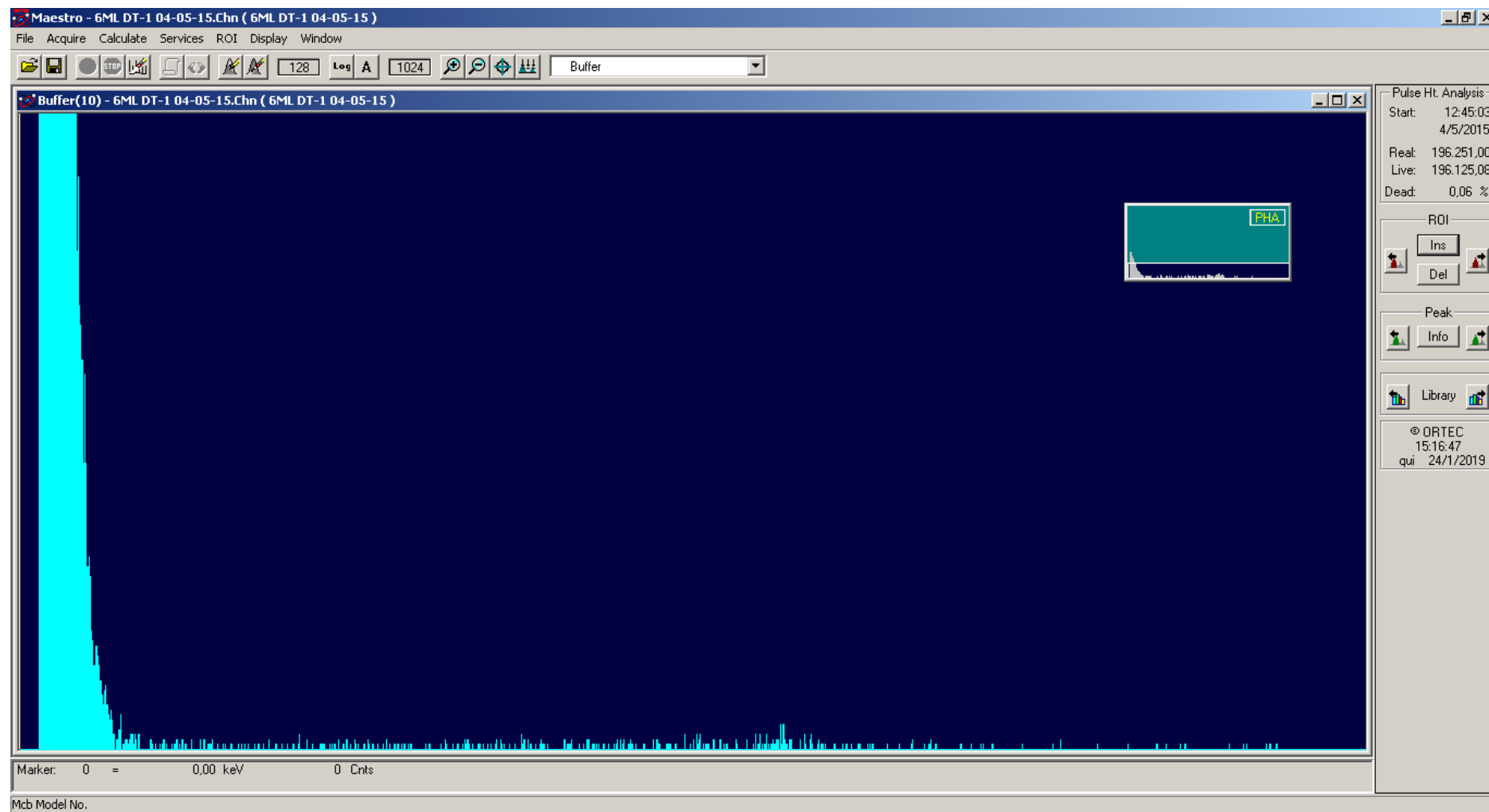


Figura C.22 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 24.

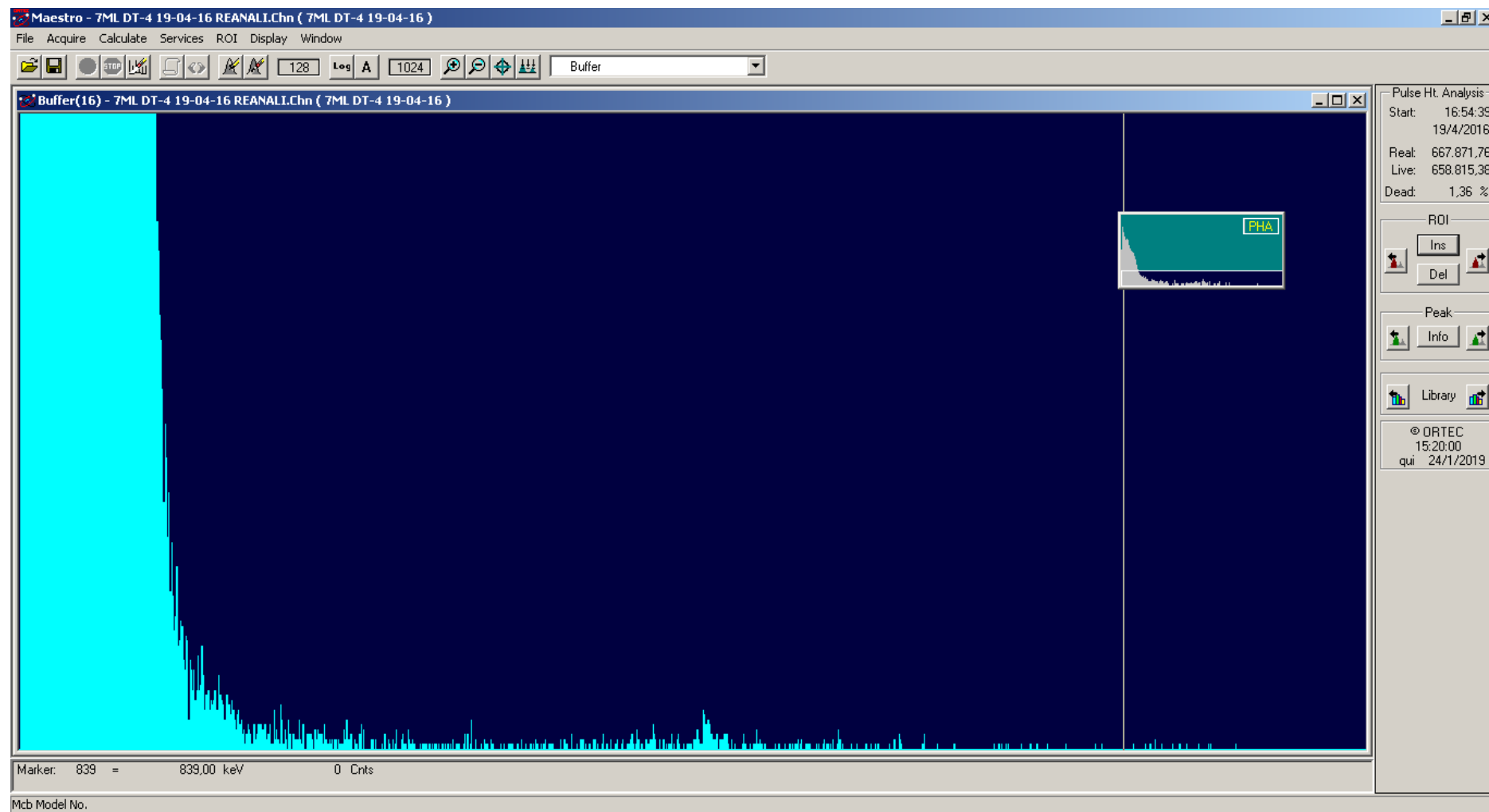


Figura C.23 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 25.

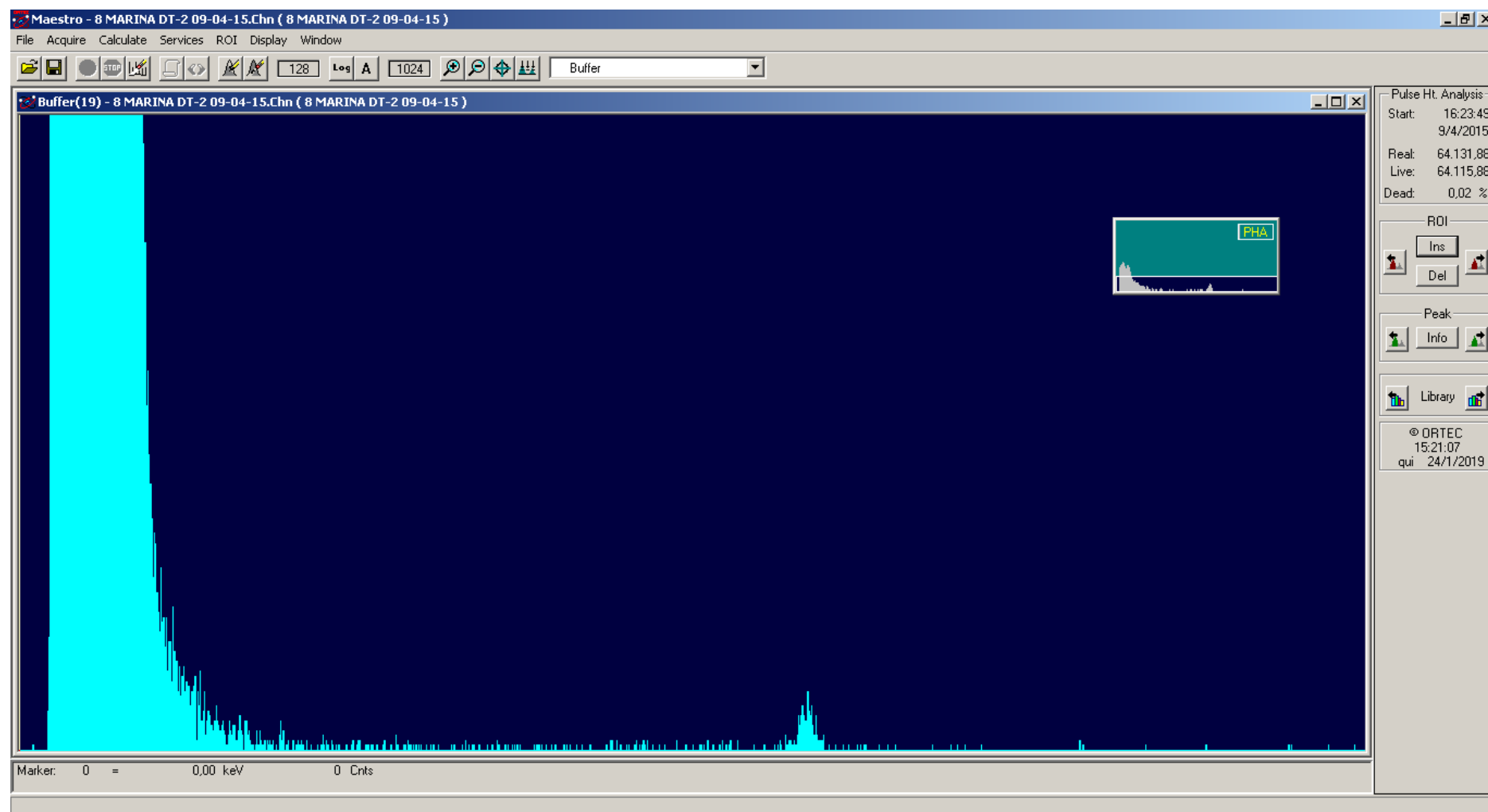


Figura C.24 - Espectros de urânio para a amostra de água nº 26.

APÊNDICE D - FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"CAMPUS DE RIO CLARO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS
EXATAS



LABORATÓRIO DE GEOQUÍMICA

Departamento de Petrologia e Metalogenia
IGCE - UNESP, Rio Claro, SP.



RELATÓRIO DE ANÁLISES QUÍMICAS

Interessado: Marina Lunardi / Prof. Daniel Bonotto

Material entregue declarado: Rocha (quartzito?)

Natureza do Trabalho: MAIORES.

Referência: LABOGEO-AMOSTRAS 15558 a 15560.

RESULTADOS (%):

Amostra	Identif.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Soma
15558	MLRQ – 1	68,98	0,64	16,05	2,77	0,01	1,78	0,04	0,06	6,03	0,04	3,07	99,47
15559	MLRQ – 2	69,06	0,68	17,09	2,25	0,00	1,71	0,05	0,11	6,02	0,03	3,14	100,14
15560	MLRQ – 3	96,44	0,08	1,60	1,18	0,00	0,02	0,05	0,04	0,01	0,03	0,56	100,01

Obs: As determinações foram realizadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, empregando amostras fundidas em matriz de borato.

Rio Claro, 21 de março de 2019.