

AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS ENVASADAS DE AQUÍFEROS CRISTALINOS NO SUL E SUDESTE DO BRASIL

Elias Hideo TERAMOTO

Juan NAVARRO

CHANG Hung Kiang

RESUMO

Os mecanismos relacionados à interação rocha-água são importantes processos para o entendimento da qualidade da água subterrânea. A composição química de 38 marcas de água envasada dos aquíferos cristalinos nas regiões Sul e Sudeste do Brasil foram avaliadas para um diagnóstico preliminar dos processos de interação rocha-água atuantes. Os resultados apontam que as diversas amostras de água apresentam graus distintos de interação com a rocha, e que estes podem ser mensurados pela concentração do íon HCO_3^- . A análise exploratória indica que águas pouco mineralizadas, provavelmente provenientes de recarga recente, são do tipo misto. Por outro lado, águas mais mineralizadas são do tipo bicarbonatado, variando do sódico ao cálcico, ambas com elevada proporção de magnésio. A despeito da ampla variabilidade composicional das rochas que compõe os aquíferos analisados, nota-se que a assembleia mineralógica que mais contribui para a composição da água são os silicatos cálcio-magnesianos, representados predominantemente pela hornblenda. O sódio e parte do cálcio na água são provenientes da hidrólise de plagioclásios, enquanto o potássio é proveniente da dissolução de feldspato potássico.

Palavras-chaves: Água mineral; Interação rocha-água; Dissolução de silicatos; Embasamento cristalino.

ABSTRACT

GEOCHEMICAL EVALUATION OF BOTTLED GROUNDWATER FROM CRYSTALLINE AQUIFERS LOCATED IN THE SOUTH AND SOUTHEAST OF BRAZIL. The mechanisms related to rock-water interaction are important to understand the quality of groundwater. The chemical composition of 38 brands of bottled water from crystalline aquifers located in the South and Southeast regions of Brazil was determined for understanding the rock-water interaction processes. The results indicate that the water samples show different stages of rock-water interaction, which can be measured by the concentration of HCO_3^- ion. The exploratory analysis indicates that low mineralized water, probably from recent recharge, is of mixed type. On the other hand, more mineralized water is of bicarbonate type, ranging from sodium to calcium, and with a high proportion of magnesium. Despite the different compositions of the rocks that make up the studied aquifers, calcium-magnesium silicates, predominantly represented by hornblende, are the ones that mainly affect the water composition. Sodium and part of the calcium in water are derived from the hydrolysis of plagioclase, whereas potassium is derived from the dissolution of potassium feldspar.

Keywords: Mineral water; Rock-water interaction; Silicate dissolution; Crystalline basement.

1 INTRODUÇÃO

FERRIER *et al.* (2001) verificaram que o consumo de água envasada cresceu progressivamente em todo o mundo, sendo considerado um fenômeno social. Para exemplificar, BREI (2018) constatou que entre 1940 e 2015 o consumo de água envasada *per capita* anual saltou de 6 para 140 litros na França. DORIA (2006) revelou, a partir de pesquisas realizadas nos Estados Unidos, Canadá e França, que os consumidores preferem utilizar água envasada motivados por percepções organolépticas, particularmente o gosto, e preocupação com a saúde. QUEIRÓZ *et al.* (2013), a partir de entrevistas em três municípios brasileiros, revelaram motivações similares em território nacional.

A consulta ao banco de dados da Agência Nacional de Mineração (ANM) revela que em 2019 o Brasil detinha mais de mil áreas de lavras de águas minerais e potáveis de mesa, das quais 45% na Região Sudeste e 17% na Região Sul. É possível notar neste banco de dados que a maior parte das concessões de lavra de águas minerais nas regiões Sul e Sudeste do Brasil se situam em terrenos cristalinos, reforçando a relevância dos aquíferos cristalinos como fonte de água mineral.

Importante contribuição para a caracterização química das águas minerais envasadas no território brasileiro foi dado pelo trabalho de BERTOLO *et al.* (2006), a partir da compilação de 303 marcas nacionais. A partir da avaliação da composição química das amostras de água obtidas, estes autores verificaram que estas águas se caracterizam por baixa mineralização (TDS < 100 mg/L) e pH próximo de 6, fato este relacionado à natureza rasa e à recarga recente dos aquíferos explorados.

A composição química da água envasada, como qualquer outra água subterrânea, é fortemente controlada pela interação com a rocha do aquífero, que é complexa em aquíferos cristalinos, dada a variada assembleia mineralógica normalmente observada nestas rochas. Os sistemas aquíferos cristalinos são amplamente explorados para fins de produção de água mineral ou água potável de mesa, uma vez que as rochas do embasamento cristalino são aflorantes em elevada proporção do território nacional. Os mecanismos que governam a interação rocha-água foram investigados por diversos autores, incluindo ZIELINSKI *et al.* (1982), ELANGO & KANNAN (2007),

PAUWELS *et al.* (2015), ADIMALLA *et al.* (2017), WANNER *et al.* (2017) e TERAMOTO *et al.* (2019). O principal mecanismo de interação rocha-água em granitóides é a hidrólise de silicatos com pressão elevada de CO₂ (BANKS & FRENGSTAD 2006, ELANGO & KANNAN 2007, TERAMOTO *et al.* 2019). Por esta razão, o bicarbonato é o principal ânions associado aos processos de interação rocha-água em terrenos cristalinos.

Os processos de interação rocha-água são aspectos relevantes a serem investigados para avaliação da qualidade da água para o consumo, tendo em vista que estes processos podem promover a liberação de espécies químicas nocivas à saúde humana. O principal íon liberado para as águas a partir da interação com rocha, tornando-as impróprias para o consumo humano, é o F⁻ (CHAE *et al.* 2006, EZAKI *et al.* 2006, PAUWELS *et al.* 2015, NAGARAJU *et al.* 2016, KUMAR *et al.* 2016, ADIMALLA *et al.* 2017), particularmente em climas áridos. De maneira similar ao F⁻, o As³⁺ também representa uma espécie liberada para a água por processos naturais de interação com a rocha (PETERS *et al.* 1999, AYOTTE *et al.* 2003, YANG *et al.* 2012, KUMAR *et al.* 2015).

A disponibilidade de análises químicas das águas envasadas em diversas regiões do Embasamento Cristalino permite uma caracterização preliminar das características geoquímicas dos aquíferos fissurais de natureza granítica/gnáissica. De posse destas informações, o objetivo do presente trabalho foi avaliar geoquimicamente as águas envasadas dos aquíferos cristalinos, investigando os possíveis mecanismos relacionados à interação com a rocha que controlam a composição química destas águas.

2 CONTEXTUALIZAÇÃO GEOLÓGICA REGIONAL

Em razão da quase totalidade das amostras situarem-se na Província Mantiqueira (ALMEIDA *et al.* 1981), esta unidade será aqui enfatizada. Essa província constitui um complexo sistema orogênico Brasileiro (FUCK *et al.* 2008) que se estende paralelamente à costa leste brasileira, com direção aproximada NE-SW, do sul do Uruguai ao sul da Bahia, perfazendo mais de 3.000 km de comprimento (HEILBRON *et al.* 2004). Delimitada pelas províncias São Francisco, Tocantins e Paraná e pelas bacias da Província

da Margem Continental Leste (HASUI 2010), a Província Mantiqueira é compartimentada em três segmentos principais e cinco orógenos distintos, conforme HEILBRON *et al.* (2004): (a) segmento setentrional, no qual se insere o Orógeno Araçuaí; (b) segmento central, que inclui a porção sul do Orógeno Brasília e os orógenos Ribeira e Apiaí; e (c) segmento meridional, que engloba os orógenos Dom Feliciano e São Gabriel.

Estratigraficamente, a Província Mantiqueira pode ser dividida em rochas arqueanas e paleoproterozoicas do embasamento, sequências metassedimentares depositadas em bacias intracontinentais paleoproterozoicas a mesoproterozoicas, sequências metassedimentares e metavulcano-sedimentares neoproterozoicas, granitoides neoproterozoicos e coberturas neoproterozoico-cambrianas (HEILBRON *et al.* 2004). O grau metamórfico registrado nos terrenos da Província Mantiqueira varia desde fácies xisto verde a fácies granulito (HEILBRON *et al.* 2004).

3 MATERIAS E MÉTODOS

3.1 Compilação de dados

A seleção dos dados foi procedida a partir da priorização de amostras situadas no embasamento cristalino com rochas magmáticas plutônicas e hipoabissais com composições que variam do álcali-sienitos até granodioritos e tonalitos, genericamente denominados no presente trabalho de granitoides, bem como rochas submetidas a metamorfismo em fácies anfibolito ou superior. Fontes situadas em aquíferos compostos por rochas metassedimentares/metabásicas de baixo grau metamórfico foram preteridos no presente trabalho. Desta maneira, visou-se assegurar que os aquíferos analisados são majoritariamente compostos por quartzo, feldspatos potássicos, plagioclásios, biotita e anfibólios.

As análises químicas apresentadas nos rótulos das garrafas ou fornecidas pelas empresas responsáveis pelo envase em seus sites foram compiladas e organizadas em um único banco de dados. Em inúmeros casos, não foram encontradas análises químicas nos sites das empresas responsáveis pelo envase, e tais informações não foram disponibilizadas quando solicitadas, o que impossibilitou a inclusão de tais amostras no presente trabalho. As amostras em cujos rótulos não constavam as concentrações de todos os cátions e ânions maiores, não foram incluídas no presente

trabalho. Tendo em vista o objetivo de se avaliar exclusivamente os processos naturais que controlam a composição química das águas estudadas, foram suprimidas do presente trabalho amostras cuja composição reflete clara influência antrópica. Na maioria dos casos, existem fortes dificuldades em se mensurar o efeito da ação antrópica na composição química da água subterrânea. Por esta razão, adotou-se como critério a exclusão de amostras com concentrações de nitrato superiores a 5 mg/L, que claramente indicam contaminação de origem antrópica.

No total foram reunidas 31 análises químicas de águas, das quais 10 são provenientes do estado de São Paulo (SP), 6 de Minas Gerais (MG), 9 do Rio de Janeiro (RJ), 2 do Espírito Santo (ES), 1 do Paraná (PR), 2 de Santa Catarina (SC) e 1 amostra do Rio Grande do Sul (RS) (Figura 1).

A tabela 1 apresenta o conjunto de análises reunidas no presente trabalho, pertencentes a fontes que extraem água de aquíferos compostos por granitoides e gnaisses das regiões Sul e Sudeste do Brasil.

A maior parte das amostras de água mineral são provenientes de poços tubulares, enquanto as amostras Dafé, Pedra Azul, Domingos Martins, Preciosa, Maratuã, Shangri-lá e Santa Rita, são captadas a partir de surgências naturais.

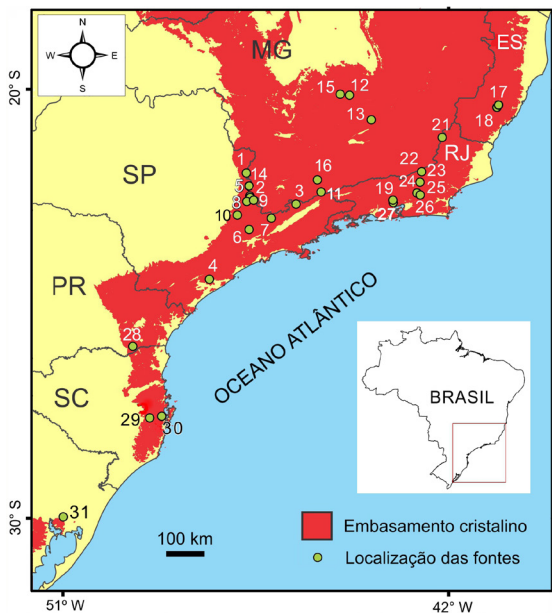


FIGURA 1 – Localização das fontes de água envasadas, cujas análises foram empregadas no presente trabalho.

TABELA 1 – Parâmetros físico-químicos e a composição das marcas de água envasadas avaliadas no presente trabalho. Os números da coluna ID correspondem às fontes localizadas no mapa da figura 1. *na = não apresentado.

ID	Marca	Município	Unidade Geológica	CE (µS/cm)	T (°C)	pH	Alcalinidade (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Br ⁻ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (mg/L)	Ba ²⁺ (mg/L)
1	Prata	Águas da Prata/SP	Complexo Alcahino Poços de Caldas	109,50	18,2	6,42	68,00	0,61	3,88	1,30	0,27	na	2,90	3,52	11,70	5,39	0,141	0,060
2	Lindóia	Águas de Lindóia/SP	Complexo Amparo	80,10	21,0	6,36	47,80	1,00	0,93	2,59	0,05	na	2,29	2,33	7,32	4,23	0,030	0,136
3	Minhalva	Campos do Jordão/SP	Complexo Varginha-Guaçupe	135,70	21,6	8,10	105,48	0,18	0,12	0,74	0,04	na	1,16	1,44	17,30	9,78	0,018	0,122
4	New Life	Iguape/SP	Suite Intrusiva Iapetuna	90,12	21,3	6,28	56,44	5,46	1,51	2,83	0,08	na	5,18	2,00	8,29	5,79	0,026	0,030
5	Bioleve	Lindóia/SP	Complexo Amparo	131,50	22,5	7,41	93,78	0,88	0,14	3,02	0,02	na	3,42	1,67	15,00	8,18	0,056	0,022
6	Nova Água	Mariporã/SP	Complexo Varginha-Guaçupe	93,40	21,0	6,50	38,94	1,65	1,30	3,60	0,20	na	10,43	3,47	4,45	0,21	0,086	0,024
7	Selca	Piracema/SP	Complexo Varginha-Guaçupe	134,80	21,1	6,90	79,55	0,83	3,60	0,30	0,81	0,03	14,11	2,10	12,00	2,24	0,133	0,042
8	Escolva	Serra Negra/SP	Complexo Amparo	206,00	22,1	7,74	137,76	1,73	3,13	0,41	0,09	na	13,00	2,82	22,70	7,38	na	0,016
9	Pompeia	Socorro/SP	Complexo Varginha-Guaçupe	173,00	22,5	6,56	110,98	0,84	5,15	0,36	0,19	0,01	12,60	3,34	20,80	3,44	0,080	na
10	Shangri-lá	Vaiinhos/SP	Suite Granítica Morungaba	47,00	21,1	5,70	20,09	1,20	0,91	na	0,14	0,01	4,14	3,47	2,19	0,35	0,033	0,026
11	Passa Quatro	Passa Quatro/MG	Complexo Varginha-Guaçupe	120,50	20,5	6,09	51,12	2,66	8,52	0,63	0,25	0,02	11,86	3,00	6,73	2,20	0,171	0,100
12	Natureza	Campo Belo/MG	Complexo Lavras	102,30	24,4	6,09	63,02	0,32	0,38	1,36	0,06	na	8,47	7,08	2,19	3,58	0,102	na
13	Real de Queiluz	Conselheiro Lafaiete/MG	Suite Alto Maranhão	69,70	23,2	6,64	44,66	0,13	0,13	0,15	0,13	na	5,09	0,77	5,08	2,59	0,130	na
14	Bonabot	Jacutinga/MG	Complexo Varginha-Guaçupe	48,30	20,7	5,72	25,75	0,44	0,23	4,61	0,11	na	3,29	2,44	4,22	1,32	0,153	na
15	Dafé	Iatuna/MG	Complexo Divinópolis	8,10	20,1	5,16	1,89	0,07	na	0,40	0,01	na	0,50	0,40	0,12	0,02	na	na
16	São Lourenço	São Lourenço/MG	Corpo Ortognaisse São Lourenço	483,00	21,7	5,34	294,96	1,74	1,83	2,25	0,11	na	32,79	33,52	31,47	13,28	0,053	0,462
17	Petra Azul	Marechal Floriano/ES	Complexo Paraíba do Sul	27,30	20,4	5,25	2,03	2,49	0,50	4,60	0,02	na	1,80	0,72	1,02	0,49	0,017	0,040
18	Domingos Martins	Domingos Martins/ES	Complexo Paraíba do Sul	29,50	18,3	4,95	6,88	2,90	0,48	2,38	0,02	na	2,27	1,16	1,18	0,69	na	na
19	Imperial	Duque de Caxias/RJ	Complexo Paraíba do Sul	42,20	23,3	5,58	16,92	3,24	0,48	0,94	0,02	0,01	4,20	1,57	1,97	0,89	0,016	0,029
20	Angra	Angra dos Reis/RJ	Complexo Paraíba do Sul	112,50	25,5	na	59,00	2,38	1,34	0,34	0,08	na	6,22	1,88	11,11	2,40	0,057	na
21	L'água	Iaperuna/RJ	Complexo Paraíba do Sul	144,70	24,1	6,54	86,67	1,78	3,16	0,02	0,07	0,03	9,41	1,41	12,72	5,19	0,083	0,027
22	Domina Natureza	Carmo/RJ	Suite Serra das Araras	70,60	23,9	6,10	32,19	1,35	0,65	na	0,09	na	5,24	2,27	4,61	1,29	na	na
23	Preciosa	Sunmouro/RJ	Corpo Leucogranito gnaisse Serra do Paqueta	29,20	19,6	6,26	17,20	0,30	0,30	0,60	0,02	na	3,40	1,40	1,70	0,46	0,015	0,038
24	Cascatel	Cachoeiras de Macacu/RJ	Unidade Santo Aleixo, Suite Serra dos Órgãos	28,40	22,5	5,50	11,63	1,30	0,53	0,83	0,04	na	2,99	1,10	1,50	0,24	0,019	0,028
25	Superlev	Cachoeiras de Macacu/RJ	Unidade Santo Aleixo, Suite Serra dos Órgãos	61,90	22,9	6,22	28,82	1,24	2,62	1,26	0,10	na	4,74	1,38	5,09	1,11	0,057	0,038
26	Maratã	Cachoeiras de Macacu/RJ	Complexo Paraíba do Sul	19,60	22,6	5,25	5,55	1,83	0,75	0,74	0,01	na	2,53	1,38	0,31	0,12	na	0,014
27	Ouro da Serra (Fonte Santa Clara)	Duque de Caxias/RJ	Unidade Santo Aleixo, Suite Serra dos Órgãos	44,80	23,4	6,10	15,40	2,97	1,31	1,34	0,04	0,02	5,00	1,37	2,42	0,61	0,017	0,027
28	Font Life	Quimadinha/PR	Corpo Granito Rio Negro	na	na	6,02	41,52	2,69	0,49	4,49	0,07	0,04	6,55	3,71	6,51	1,96	0,170	0,090
29	Santa Rita	Rancho Queimado/SC	Corpo Granitoide do orógeno Pelotas	43,50	17,5	6,24	22,16	2,28	0,74	0,83	0,04	0,02	2,75	0,66	2,62	2,31	0,017	0,017
30	Font Life	Palhoça/SC	Corpo Granitoide do Orógeno Pelotas	na	na	6,48	50,79	0,79	0,42	0,90	0,14	0,01	7,27	2,49	6,62	2,33	0,152	0,069
31	Vida-Leve	Alvorada/RS	Suite Dom Feliciano	336,00	21,1	7,03	190,61	13,02	6,00	0,10	1,26	na	14,81	6,31	24,99	19,15	0,112	na

3.2 Análise exploratória

Para uma avaliação preliminar das variações composicionais das amostras de água estudadas, bem como para subsidiar a elaboração de modelos conceituais de interação rocha-água, foram conduzidas análises de natureza exploratória empregando análises estatísticas e classificação da tipologia hidroquímica.

As análises estatísticas foram realizadas a partir da construção de diagramas de caixa, matrizes de correlação para avaliar a afinidade entre as diversas espécies químicas dissolvidas e análises de regressão linear simples e múltipla. A classificação da tipologia hidroquímica foi conduzida a partir da elaboração dos diagramas de Piper.

3.3 Contextualização geológica

Para contextualização geológica das fontes de água mineral compiladas, efetuou-se levantamento dos principais litotipos componentes do arcabouço (Tabela 2), a partir da consulta da base de dados das unidades litoestratigráficas da CPRM (2019). De posse destas informações, foi possível definir os litotipos presentes na área de estudo,

bem como as assembleias minerais características destes, subsidiando a escolha das fases que reagem com a água durante a interação desta com a rocha.

3.4 Simulação geoquímica

As simulações geoquímicas numéricas foram conduzidas empregando o aplicativo The Geochemist's Workbench (BETHKE & YEAKEL 2016), seguindo os procedimentos descritos por TERAMOTO *et al.* (2019), que simula as variações na composição da água em função da interação rocha-água. As simulações empreendidas visaram reproduzir as modificações na composição química da água à medida que a interação da água com a rocha se intensifica, além de fornecer estimativas no balanço de massa das espécies químicas liberadas para a água e a massa de minerais secundários produzidos a partir desta interação.

4 RESULTADOS

4.1 Contextualização geológica

A partir da base de dados com a distribuição litoestratigráfica no território brasileiro, disponível no

TABELA 2 – Tabela dos principais litotipos associados às unidades geológicas, onde as fontes de água mineral estão situadas.

<i>Unidade geológica</i>	<i>Principais litotipos associados</i>
Complexo Alcalino Poços de Caldas	Aegirina fonólito, pseudoleucita fonólito, nefelina sienito, tufito, tufito de lapilli, brecha e aglomerado
Complexo Amparo	Migmatito estromático, flebitico ou nebulítico-ortoderivado a leucossoma trondhjemitico ou granítico, melanossoma a biotita e hornblenda e mesossoma de (hornblenda)-biotita gnaiss granodiorítico a tonalítico; enclaves de anfíbolito e xisto ultramáfico
Complexo Lavras	Granito, Granitóide, Migmatito
Complexo Varginha-Guaxupé	Albita anatexito, Gnaiss granítico, Kinzigito, Metapelito, Migmatito estromático, Ortognaiss tonalítico, Rocha calciosilicática, Trondhjemitico
Suíte Intrusiva Itapeúna	Biotita granito, Biotita-hornblenda granito, Cataclasito, Filonito, Gnaiss, Granodiorito, Milonito, Monzogranito, Turmalina granito
Suíte Granítica Morungaba	Biotita monzogranito, Diorito, Migmatito, Monzogranito, Ortognaiss, Quartzo diorito, Quartzo monzodiorito, Quartzo monzonito
Suíte Alto Maranhão	Granito, Granodiorito, Migmatito, Tonalito
Complexo Divinópolis	Granito, Granodiorito
Corpo Ortognaiss São Lourenço	Granodiorito gnáissico, Migmatito estromático, Ortognaiss, Tonalito gnáissico
Complexo Paraíba do Sul	Anfíbolito, Gnaiss milonítico, Granada gnaiss, Mármore, Metamarga, Quartzito
Suíte Serra das Araras	Granito, Leucogranito, Monzogranito, Paragnaiss, Sienogranito
Corpo Leucogranito gnaiss Serra do Paqueta	Leucogranito gnaiss
Corpo Granito Rio Negro	Monzodiorito, Monzocabro, Monzogranito, Quartzo monzodiorito, Quartzo monzonito, Sienomonzogranito
Unidade Santo Aleixo, Suíte Serra dos Órgãos	Granodiorito, Granitoide foliado e Ortognaiss
Corpo Granitoide do Orógeno Pelotas	Granito foliado calcialcalino
Suíte Dom Feliciano	Gnaiss granodiorítico, Granitóide, Paragnaiss, Sienogranito

site da CPRM (2019), foram identificados os principais litotipos que compõe as unidades geológicas onde as fontes estão situadas (Tabela 2).

4.2 Caracterização hidroquímica

4.2.1 Análises estatísticas

Para uma análise exploratória do conjunto de dados compilados, foi realizada uma análise estatística para determinação do intervalo de variação dos principais parâmetros identificados nas amostras de água estudadas. A figura 2 apresenta os diagramas de caixa dos parâmetros condutividade elétrica, pH, HCO₃⁻, Ca²⁺, Na⁺ e Mg²⁺. Verifica-se que, com exceção do pH, que apresenta uma distribuição lognormal, com leve a pronunciada assimetria positiva, é notória a presença de *outliers* em relação aos parâmetros condutividade elétrica da água, HCO₃⁻ e Mg²⁺ (Vida-Leve no Rio Grande do Sul e São Lourenço em Minas Gerais), um *outlier* em relação ao Ca²⁺ (São Lourenço) e outro em relação ao Na⁺ (São Lourenço), refletindo condições específicas, onde a interação com a rocha foi particularmente intensa.

Para identificar a afinidade entre os parâmetros físico-químicos (pH e CE) e dos cátions e ânions maiores, elaborou-se matriz de correlação entre estas variáveis (Tabela 3). O bicarbonato,

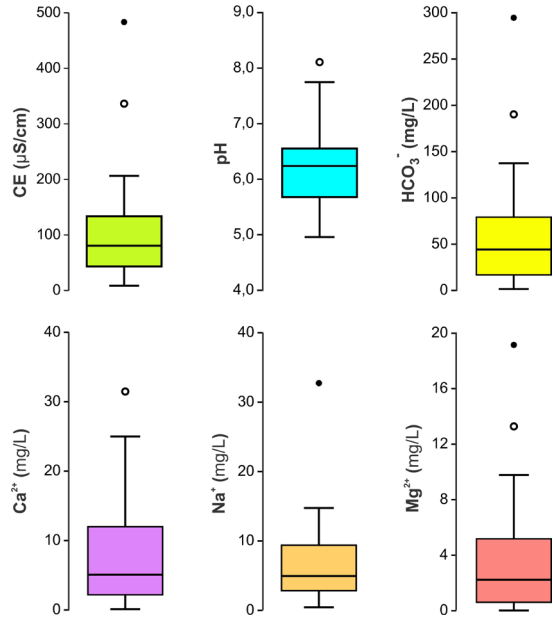


FIGURA 2 – Diagramas de caixa para pH, cátions e ânions maiores das amostras de água envasada avaliadas.

principal ânion nas amostras de água avaliadas, correlaciona-se fortemente com a condutividade elétrica da água, Ca²⁺, Mg²⁺ e Na⁺. Para melhor investigar a relação entre o bicarbonato e os demais parâmetros, foram elaborados gráficos de dispersão ilustrados na figura 3.

TABELA 3 – Matriz de correlação entre os parâmetros físico-químicos e os cátions e ânions maiores. Valores de coeficiente de correlação iguais ou superiores a 0,80 estão destacados em negrito.

	CE (µS/cm)	pH	HCO ₃ ⁻ (mmol/L)	Cl ⁻ (mmol/L)	SO ₄ ²⁻ (mmol/L)	NO ₃ ⁻ (mmol/L)	F ⁻ (mmol/L)	Na ⁺ (mmol/L)	K ⁺ (mmol/L)	Ca ²⁺ (mmol/L)	Mg ²⁺ (mmol/L)
CE (µS/cm)	1,00										
pH	0,31	1,00									
HCO ₃ ⁻ (mmol/L)	0,99	0,38	1,00								
Cl ⁻ (mmol/L)	0,38	0,06	0,31	1,00							
SO ₄ ²⁻ (mmol/L)	0,45	0,24	0,39	0,42	1,00						
NO ₃ ⁻ (mmol/L)	-0,08	-0,23	-0,09	-0,05	-0,29	1,00					
F ⁻ (mmol/L)	0,47	0,31	0,42	0,67	0,59	-0,24	1,00				
Na ⁺ (mmol/L)	0,90	0,10	0,85	0,23	0,47	-0,09	0,40	1,00			
K ⁺ (mmol/L)	0,81	-0,16	0,79	0,08	0,12	0,11	0,11	0,84	1,00		
Ca ²⁺ (mmol/L)	0,92	0,54	0,95	0,30	0,47	-0,13	0,44	0,74	0,60	1,00	
Mg ²⁺ (mmol/L)	0,85	0,50	0,87	0,58	0,36	-0,07	0,55	0,55	0,52	0,85	1,00

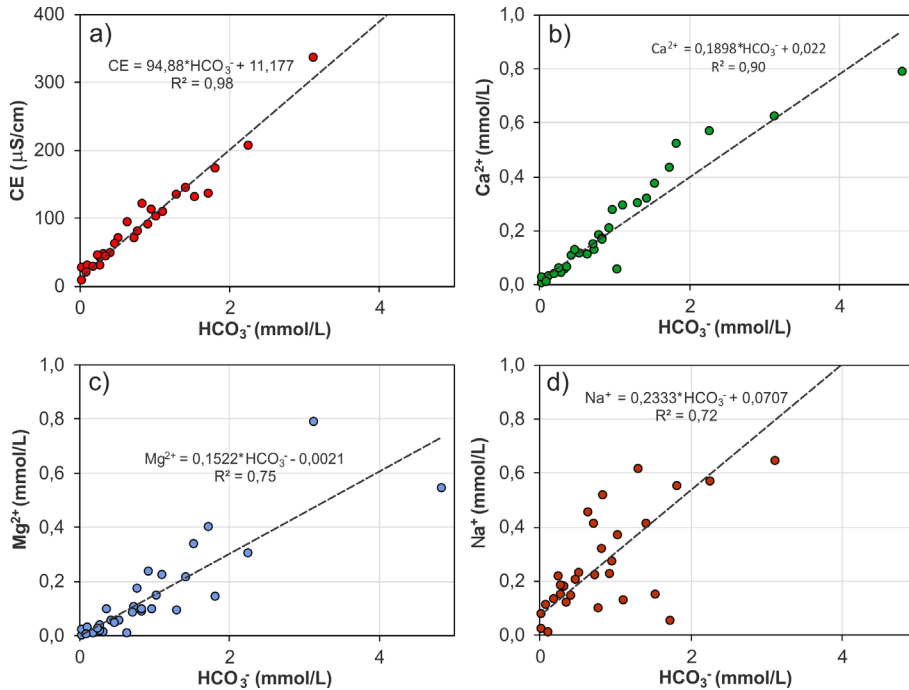


FIGURA 3 – Gráficos de dispersão entre as concentrações de HCO_3^- e vários parâmetros distintos: a) Condutividade elétrica; b) Concentração de Ca^{2+} ; c) Concentração de Mg^{2+} ; d) Concentração de Na^+ .

A figura 3a revela a existência de forte correspondência entre o bicarbonato e o parâmetro CE, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,98, fato esperado, tendo em vista que o bicarbonato é o ânion majoritário nas análises avaliadas. Os gráficos de dispersão revelam que uma razão média de 0,2 moles de Ca^{2+} (Figura 3b) e 0,15 moles de Mg^{2+} (Figura 3c) para cada mol de HCO_3^- . Os elevados coeficientes de determinação (R^2) de bicarbonato com Ca^{2+} e Mg^{2+} sugerem que os minerais com maiores proporções de Ca^{2+} e Mg^{2+} estão interagindo com a água no conjunto amostral avaliado. Complementarmente, a regressão entre as concentrações de HCO_3^- e Na^+ revelaram um R^2 apenas moderado (0,72), embora este cátion possua concentrações de mesma ordem de grandeza do Ca^{2+} e do Mg^{2+} (Figura 3d).

Em complemento às análises de regressão linear simples apresentadas, foram conduzidas análises de regressão linear múltipla, que permitem inferir quais fases minerais estão sendo produzidas com bicarbonato à medida que a água interage com a rocha. Tais análises relevaram que o Ca^{2+} responde por 90,37% das variações dos valores de alcalinidade, enquanto o K^+ por 5,97%, Mg^{2+} por 0,88%, o Na^+ por 0,75% e 2,04% são associados a outros cátions.

4.3 Tipologia hidroquímica

O bicarbonato é o ânion mais importante e provém majoritariamente da hidrólise de silicatos em um sistema aberto em relação ao CO_2 . Por esta razão, como esperado *a priori*, todas as amostras de água são do tipo bicarbonatado, com algumas poucas exceções (Figura 4). É possível notar que as amostras com concentrações inferiores a 20 mg/L podem ser classificadas em tipologias diversas, refletindo a baixa interação com a rocha e a variabilidade da composição da água meteórica das quais se originaram.

Poucas amostras apresentaram concentrações de SiO_2 e nenhuma apresentou concentrações de Al^{3+} em seus rótulos, o que impossibilitou o cálculo do índice de saturação em relação aos silicatos que podem ser produzidos a partir do intemperismo químico de granitoides.

4.4 Modelo hidroquímico conceitual

A partir da análise exploratória dos dados compilados e da contextualização geológica dos locais onde se situam as fontes das águas envasadas, foram conceitualmente deduzidos os conjuntos de reações que governam a composição da água. Os feldspatos potássicos (ortoclásio e microclínio) re-

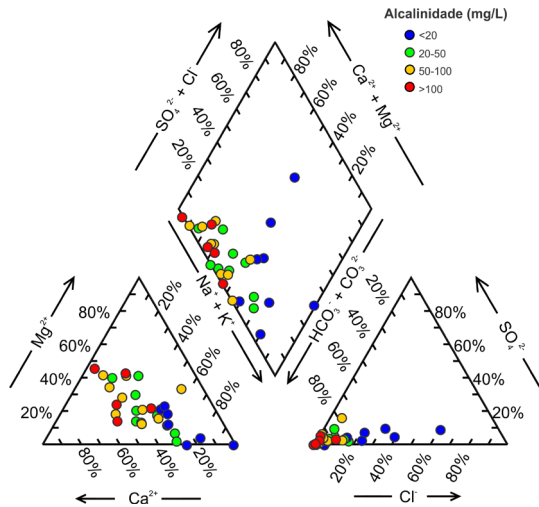
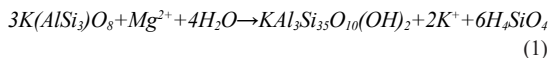
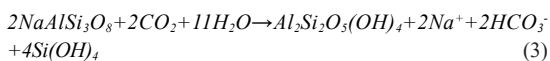
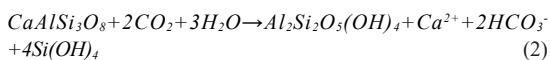


FIGURA 4 – Diagrama de Piper com todas as amostras compiladas no presente trabalho. As amostras foram classificadas em 4 grupos distintos com base nos valores de alcalinidade total.

presentam fases minerais abundantes em granitos e gnaisses. A hidrólise dos feldspatos potássicos é responsável pela liberação de potássio para a água, de acordo com a equação 1.

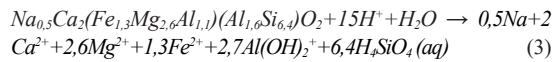


Os plagioclásios representam importantes fases minerais de rochas graníticas/gnáissicas, particularmente aquelas pertencentes aos tipos tonalito e granodiorito. As reações de hidrólise dos membros finais da série dos plagioclásios, anortita e albita, são apresentadas respectivamente nas equações 2 e 3.



Os minerais máficos predominantes em granitóides e gnaisses são biotita, anfíbios e piroxênios. Diante do baixo coeficiente de correlação entre o potássio e o magnésio (Tabela 2), exclui-se a biotita como principal fonte de magnésio para a água. Por outro lado, o elevado coeficiente de correlação entre Ca^{2+} e Mg^{2+} (0,80) sugere que ambas as espécies provêm de uma mesma fonte. Embora os anfíbios apresentem-se em concentrações menores em granitóides, estes minerais

podem ser os principais agentes atuantes na composição da água subterrânea em função de sua reatividade. Diante da assembleia mineralógica das rochas estudadas, é provável que a principal fonte de magnésio para a água seja a hidrólise da hornblenda, apresentada na equação 3 (HELMS *et al.* 1987).



A dissolução de silicatos, tais como aquelas apresentadas nas equações 1 a 3, promove a liberação de cátions para a água que é responsável pela hidrólise do CO_2 na fase aquosa e consequente produção de HCO_3^- .

4.5 Simulação geoquímica

As águas da marca Minalba, Ecoleve e São Lourenço representam as amostras com grau de mineralização elevada e, conseqüentemente, em um estágio mais avançado de interação com a rocha. Para compreender a evolução da água a partir de sua interação com as rochas em terrenos cristalinos, realizou-se três conjuntos de simulações, denominados Trajetória 1, Trajetória 2 e Trajetória 3, que visaram reproduzir, respectivamente, a evolução das amostras de água Minalba, Ecoleve e São Lourenço. A água da marca Pedra Azul, cuja fonte explorada se situa no município de Marechal Floriano/ES, foi empregada como a solução inicial, dada seu baixo grau de mineralização, refletindo reduzido grau de interação com a rocha.

A série do plagioclásio contempla vários tipos intermediários, variando de uma composição predominantemente cálcica (anortita) até uma composição predominantemente sódica (albita). Para reproduzir plagioclásios com proporções distintas de cálcio e sódio em suas composições, utilizou-se massas variáveis de anortita e albita como minerais que interagem com a água. Os valores de CO_2 dissolvido foram ajustados para representar diferentes condições de PCO_2 nos aquíferos estudados e produzir concentrações hidrogeniônicas e alcalinidades próximas das observadas.

As fases minerais empregadas como referência basearam-se no contexto geológico das fontes, enquanto as massas de cada fase reagida foram obtidas a partir de ajustes manuais e são apresentadas na tabela 4.

TABELA 4 – Massas dos minerais reagidos com a água nos três cenários distintos.

Minerais reagidos (g)	Trajatória 1	Trajatória 2	Trajatória 3
Anortita	0,065	0,1	0,15
Albita	0,08	0,098	0,35
Feldspato potássico	0,065	0,015	0,22
Hornblenda	0,1	0,081	0,12

As trajetórias 1, 2 e 3 visaram reproduzir a interação com a rocha para obtenção das composições químicas observadas nas amostras de água Minalba, Ecoleve e São Lourenço, respectivamente, empregando a amostra Fonte Azul como solução inicial. As composições obtidas ao final da simulação das três trajetórias de evolução hidroquímicas são apresentadas na tabela 5.

TABELA 5 – Solução inicial e soluções finais obtidas após simulação das reações da água com a rocha.

Parâmetro	Solução Inicial	Trajatória 1	Trajatória 2	Trajatória 3
pH	5,58	7,51	7,38	5,38
Força iônica	3,07 x 10 ⁻⁴	1,55E x 10 ⁻³	3,65 x 10 ⁻³	6,72 x 10 ⁻³
CE (µS/cm)	27,70	166,11	233,87	452,04
Na ⁺ (mg/L)	2,27	2,96	10,82	32,69
Ca ²⁺ (mg/L)	1,18	19,03	22,06	31,54
K ⁺ (mg/L)	1,16	2,42	3,26	31,99
Mg ²⁺ (mg/L)	0,69	7,39	6,07	8,52
Cl ⁻ (mg/L)	2,89	2,89	2,89	2,89
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	6,88	101,10	151,50	311,20
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	0,42	0,42	0,42	0,42
NO ₃ ⁻ (mg/L)	2,37	2,37	2,37	2,37
F ⁻ (mg/L)	0,02	0,02	0,02	0,02
SiO _{2(aq)} (mg/L)	0	4,98	6,00	5,93

A figura 5 apresenta o diagrama de Piper com as três trajetórias de evolução hidroquímica simuladas, verificando-se que estas foram capazes de reproduzir os mesmos tipos hidroquímicos observados nas três amostras de referência – Minalba, Ecoleve e São Lourenço.

A tabela 6 apresenta as massas de caulinita e quartzo produzidas a partir da supersaturação e precipitação destas fases minerais nas três trajetórias de evolução hidroquímica simuladas.

Em razão do efeito tampão exercido por uma PCO₂ elevada, a água possui concentrações elevadas de CO₂, que é hidrolisada para HCO₃⁻ à medida que a água interage com a rocha. A figura 6 ilustra a massa de HCO₃⁻ em função da massa de minerais reagidos para as três simulações realizadas.

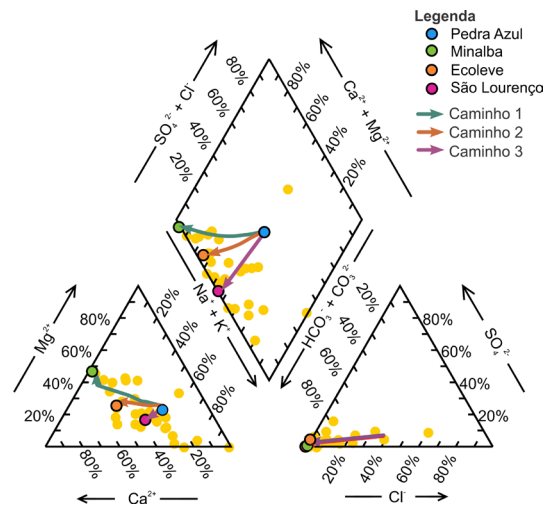


FIGURA 5 – Diagrama de Piper apresentando os caminhos de transformação da composição química da água nos três cenários simulados.

TABELA 6 – Massa de minerais produzidos a partir da interação da água com a rocha nos três cenários simulados.

Massa de minerais produzidos	Trajatória 1	Trajatória 2	Trajatória 3
Caulinita	0,068	0,148	0,413
Quartzo	0,055	0,089	0,314

5 DISCUSSÃO

A consulta das áreas com concessão de lavra para água mineral e potável de mesa, cadastradas junto à Agência Nacional de Mineração (ANM), releva que, em território nacional, este bem mineral é explorado independentemente do contexto geológico observado. Por esta razão, as análises químicas apresentadas nos rótulos de águas envasadas representam ferramentas úteis para uma avaliação preliminar da composição da água dos diversos sistemas aquíferos. Empregando o conjunto de dados fornecidos pelas marcas de água envasada, o presente trabalho pretendeu caracterizar hidroquimicamente as águas subterrâneas dos sistemas aquíferos fissurais formados por rochas magmáticas e metamórficas de alto grau e inferir os processos geoquímicos atuantes na interação rocha-água.

O trabalho de BERTOLO *et al.* (2006) realizou um importante trabalho de caracterização de um amplo conjunto amostral de águas envasadas no território nacional, enquanto o trabalho de BULIA & ENZWEILER (2018) analisou 66 amostras de água envasada dos 6 principais sistemas

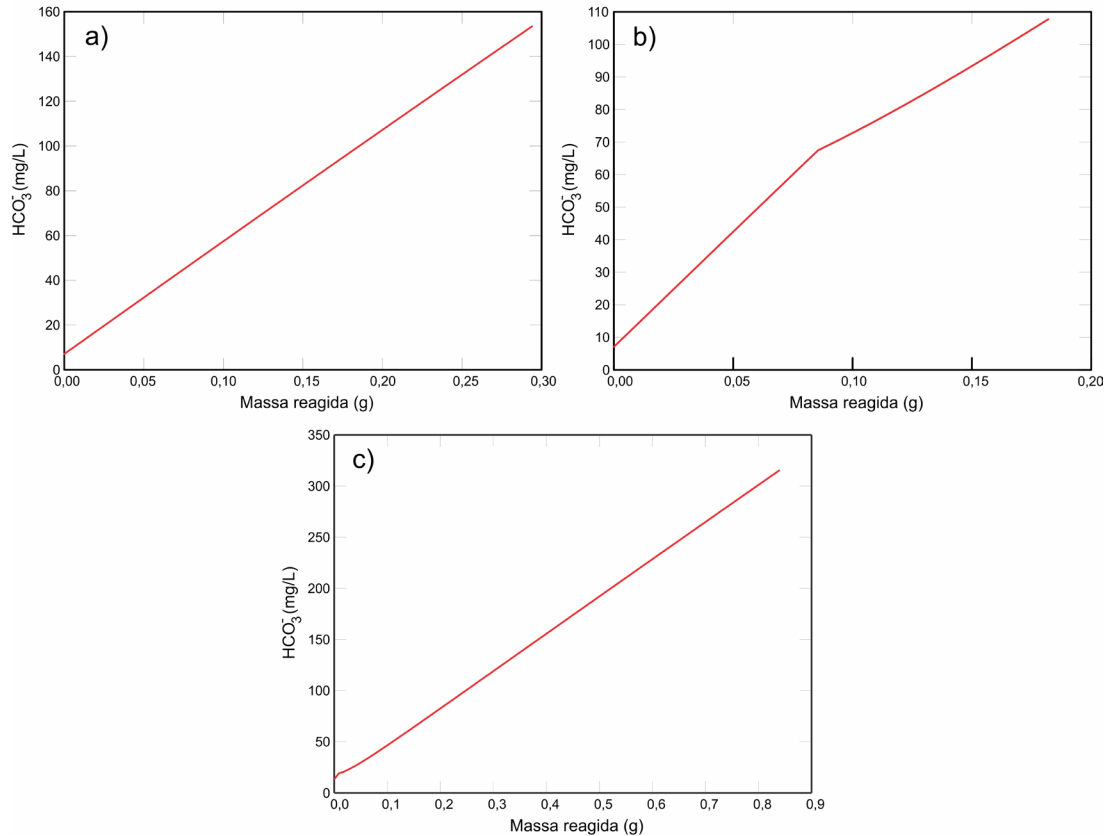


FIGURA 6 – Concentração de HCO_3^- em função da massa de minerais reagidos com a água para as simulações: a) Trajetória 1; b) Trajetória 2; c) Trajetória 3.

aquíferos no estado de São Paulo. Tais trabalhos possuem elevada relevância para a caracterização química das águas envasadas no Brasil. Para complementar os trabalhos mencionados, o presente pretendeu identificar os principais mecanismos da interação rocha/água que governam a composição química das águas minerais envasadas do Sistema Aquífero Cristalino a partir de simulações geoquímicas, bem como realizar cálculos de balanço de massa.

Verifica-se que as amostras de águas minerais proveniente de surgências naturais possuem condutividade elétrica reduzida, abaixo de $40 \mu\text{S}/\text{cm}$, enquanto amostras provenientes de poços tubulares apresentam condutividade elétrica mais elevada, majoritariamente acima de $70 \mu\text{S}/\text{cm}$. Este fato indica que a água das surgências se originou de recarga recente, possuindo reduzido tempo de interação com a rocha. Por outro lado, águas provenientes de poços tubulares estão armazenadas em descontinuidades profundas do aquífero, possuindo elevado tempo de residência e consequentemente elevado grau de interação com a rocha.

As águas menos mineralizadas possuem composição química variada, apresentando ampla dispersão dentro do diagrama de Piper (Figura 4), o que evidencia forte controle da química da água meteórica que ingressou no aquífero e baixo grau de interação água-rocha. Por outro lado, à medida que a interação com a rocha se torna mais intensa e a concentração de bicarbonato é incrementada, as águas se tornam do tipo bicarbonatada.

O emprego de análises estatísticas e simulações numéricas reativas mostrou-se eficiente na identificação das reações existentes entre a água e a rocha. Um procedimento estatístico simples, consistindo na construção de matrizes de correlação permite avaliar preliminarmente a afinidade entre as espécies químicas presentes na água, subsidiando a elaboração de modelos conceituais preliminares. Se as concentrações de duas espécies possuem coeficiente de correlação elevado, é crível que estas provenham de uma mesma fonte. Dentro deste contexto, é esperado que a biotita seja uma importante fonte de K^+ e Mg^{2+} para a água em razão de sua composição e, por esta

razão, seja observada uma forte correlação entre estas duas espécies químicas. A premissa inicial era que a biotita representava a principal fonte de Mg^{2+} e K^+ para a água, como demonstrado por SOULSBY *et al.* (1998), ELANGO (2007), JEONG (2007) e VENKATRAMANAN *et al.* (2016). Entretanto, a baixa correlação entre magnésio e potássio e alta correlação entre magnésio e cálcio não favorecem esta hipótese. As elevadas concentrações de Mg^{2+} indicam que a dissolução de silicatos ricos nesta espécie química são as fases que interagem mais eficientemente com a água. Complementarmente, a expressiva correlação entre o Mg^{2+} e Ca^{2+} sugere que ambos os cátions são provenientes de uma mesma fonte, sendo a hornblenda a opção mais plausível. A limitada contribuição da dissolução da biotita na composição da água é um resultado inesperado, tendo em vista que este mineral é abundante em rochas granítico/gnáissicas e dotada de elevada reatividade.

As simulações apresentadas neste trabalho estão sujeitas à ausência de singularidade, e diferentes modelos, com parâmetros de entrada distintos, podem fornecer resultados similares. Contudo, diante da quantidade de parâmetros avaliados e do emprego de fases minerais compatíveis com as litologias com as quais a água interage, é esperado que as simulações aqui apresentadas possuam elevado grau de representatividade.

Os cátions maiores, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ , não constituem bons parâmetros para mensurar o grau de interação com a rocha, uma vez que podem existir perdas destas espécies da solução em função da precipitação de argilominerais do grupo da esmectita e/ou troca catiônica. WANNER *et al.* (2017) propõem o uso do Li como parâmetro para determinar o grau de interação com a rocha, enquanto NÉGREL (2006) propõe o uso do Sr, Ne e elementos terras raras para este fim. Entretanto, as simulações apresentadas no presente trabalho indicam que o bicarbonato, principal ânion associado proveniente da hidrólise de silicatos em terrenos graníticos/gnáissicos, pode ser empregado como um importante índice para mensurar o grau de interação da água com a rocha. Se o sistema é aberto em relação ao CO_2 , a hidrólise de silicatos promove a liberação de cátions que, por sua vez, promove a conversão do CO_2 na fase aquosa para HCO_3^- ; por esta razão, este ânion possui elevada correlação com os cátions maiores, como observado na figura 3. A figura 6 revela que a concentração do HCO_3^- é diretamente proporcional à massa

de minerais que interagem com a água. A simples avaliação da concentração de HCO_3^- permite avaliar de maneira semiquantitativa o grau de interação com a rocha. No entanto, diante da diversidade de minerais que podem interagir com a água, é necessário recorrer ao emprego de modelos geoquímicos numéricos para quantificar o grau de interação rocha/água. Cabe ressaltar, entretanto, que a alcalinidade pode apenas ser empregada como um índice para estimar o grau de interação com os granitóides e gnaisses quando não existe a precipitação de carbonatos como minerais secundários. A elevada pressão parcial do CO_2 em subsuperfície promove o tamponamento do pH para valores abaixo de 8, na maior parte dos casos, inibindo a precipitação de carbonatos. Por esta razão, a imposição do equilíbrio com PCO_2 é uma condição mandatória para simulação da interação com a rocha em terrenos cristalinos.

Para obter os valores de pH e alcalinidade simulados para a amostra de água São Lourenço (Trajetória 3), foi necessário impor uma concentração de CO_2 igual a 2 g/L, superior à saturação em relação a este gás a 25 °C e 1 atm (1,45 g/L), que representa uma condição incomum em terrenos graníticos sem atividade vulcânica. As águas naturalmente gaseificadas, como a de São Lourenço, são amplamente conhecidas e exploradas, embora a origem dessa gaseificação não tenha sido satisfatoriamente elucidada até o presente momento. Diversos trabalhos experimentais, incluindo KNAUSS & WOLERY (1986), WELCH & ULLMAN (1996) e STILLINGS *et al.* (1996), demonstraram que a cinética de dissolução dos feldspatos (incluindo os plagioclásios) é significativamente mais elevada em pH mais baixos. Tendo em vista a concentração naturalmente elevada de CO_2 na água, os valores de pH são consequentemente reduzidos, criando condições favoráveis para a dissolução dos feldspatos, explicando o elevado grau de interação rocha-água observada na amostra São Lourenço.

Embora seja esperado que a composição da água subterrânea seja reflexo direto da composição da rocha, como descrito por ELANGO & KANNAN (2007), o presente trabalho sugere que a composição da água é francamente dependente da composição da fração mineralógica mais reativa (particularmente os minerais máficos). Nota-se que, embora as fontes de água envasada estejam situadas em rochas com contextos geotectônicos e genéticos diversos, as fases minerais que con-

trolam a composição da água são os plagioclásios, anfibólios e feldspatos potássicos.

6 CONCLUSÕES

A partir da compilação de análises de fontes de água mineral majoritariamente situadas em terrenos cristalinos, foi possível compreender os principais mecanismos que governam a composição química destas águas nas regiões Sul e Sudeste do Brasil.

Verifica-se que as amostras de águas minerais provenientes de surgências naturais possuem condutividade elétrica reduzida, abaixo de 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$, enquanto amostras provenientes de poços tubulares apresentam condutividade elétrica mais elevada, majoritariamente acima de 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Este fato indica, como esperado *a priori*, que água provenientes de surgências se originaram de recarga recente e possuem baixa interação com a rocha. Em oposição, águas provenientes de poços se originaram de recarga pretérita e possuem elevado grau de interação com a rocha.

Em oposição às premissas iniciais, a despeito de sua elevada reatividade e abundância em granitoides e gnaisses, a biotita não representa a principal fonte de Mg^{2+} para água nas amostras avaliadas, uma vez que as concentrações de K^+ são reduzidas, enquanto o Mg^{2+} é bastante elevado e o coeficiente de correlação entre estes dois ânions é reduzido. Por outro lado, as elevadas concentrações de Mg^{2+} , bem como a elevada correlação com o Ca^{2+} , sugerem que a dissolução do hornblenda é um dos principais mecanismos que governam a composição da água nas amostras avaliadas. Verificou-se que a despeito da ampla variabilidade composicional dos granitoides e gnaisses do embasamento cristalino, a assembleia mineralógica que contribui para a composição química da água é representada pelos plagioclásios, anfibólios e feldspatos potássicos.

Os resultados das simulações reforçam a interpretação que a composição da água subterrânea em granitoides e gnaisses na área de estudo podem ser explicadas majoritariamente pela dissolução desses minerais. As simulações igualmente indicam que a caulinita e o quartzo representam as fases minerais produzidas pela interação rocha/água na área de estudo. A tipologia hidroquímica é fortemente dependente do tipo de plagioclásio que interage com a água. Por fim,

os resultados obtidos permitem sustentar que o bicarbonato é o principal índice para avaliar o grau de interação da água com granitoides, desde que o PCO_2 se mantenha elevado, inibindo a precipitação de carbonatos.

7 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FUNDUNESP (Fundação para o Desenvolvimento da UNESP) pela concessão de bolsas de pesquisa e ao LEBAC (Laboratório de Estudos de Bacias) pelo financiamento das atividades desenvolvidas. Aos relatores da Revista do Instituto Geológico pelas sugestões apresentadas que enriqueceram o trabalho.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADIMALLA, N.; VENKATAYOGI, S. 2017. Mechanism of fluoride enrichment in groundwater of hard rock aquifers in Medak, Telangana State, South India. *Environmental Earth Sciences*, 76(1): 45-55. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6362-2>
- ALMEIDA, F.F.M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES; B.B.; FUCK, R.A. 1981. Brazilian structural provinces: an introduction. *Earth-Science Reviews*, 17(1-2): 1-29. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(81\)90003-9](https://doi.org/10.1016/0012-8252(81)90003-9)
- ANM – AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. 2018. Processos Minerários (Água Mineral). Sistema de Informações Geográficas da Mineração (SIGMINE). Disponível em <http://sigmine.dnpm.gov.br>. Acessado em maio/2018.
- AYOTTE, J.D.; MONTGOMERY, D.L.; FLANAGAN, S.M.; ROBINSON, K.W. 2003. Arsenic in groundwater in eastern New England: occurrence, controls, and human health implications. *Environmental Science & Technology*, 37(10): 2075-2083. <https://doi.org/10.1021/es026211g>
- BANKS, D.; FRENGSTAD, B. 2006. Evolution of groundwater chemical composition by plagioclase hydrolysis in Norwegian anorthosites. *Geochimica et Cosmochimica*

- Acta*, 70(6): 1337-1355. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.025>
- BERTOLO, R.; HIRATA, R.; FERNANDES, A. 2016. Hidrogeoquímica das águas minerais envasadas do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 37(3): 515-529. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2007373515529>
- BREI, A. 2018. How is a bottled water market created? *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*, 5(1): e1220. <https://doi.org/10.1002/wat2.1220>
- BULIA, I.L.; ENZWEILER, J. 2018. The hydrogeochemistry of bottled mineral water in São Paulo state, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 188(1): 43-54. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.01.007>
- CHAE, G.T.; YUN, S.T.; KWON, M.J.; KIM, Y.S.; MAYER, B. 2006. Batch dissolution of granite and biotite in water: implication for fluorine geochemistry in groundwater. *Geochemical Journal*, 40(1): 95-102. <https://doi.org/10.2343/geochemj.40.95>
- CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. 2019. Bases de dados: litoestratigrafia. Disponível em <http://geowebapp.cprm.gov.br/ViewerWEB/>. Acessado em 12 fev. 2019.
- DORIA, M.F. 2006. Bottled water versus tap water: understanding consumers' preferences. *Journal of Water and Health*, 4(20): 271-276. <https://doi.org/10.2166/wh.2006.0023>
- ELANGO, L.; KANNAN, R. 2007. Rock-water interaction and its control on chemical composition of groundwater. *Developments in Environmental Science*, 5: 229-243. [https://doi.org/10.1016/S1474-8177\(07\)05011-5](https://doi.org/10.1016/S1474-8177(07)05011-5)
- EZAKI, S.; PÉREZ-AGUILAR, A.; HYPOLITO, R.; SHINZATO, M.C. 2016. Anomalias de flúor nas águas subterrâneas do estado de São Paulo. *Revista do Instituto Geológico*, 37(1): 65-98. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-929X.20160005>
- FERRIER, C. 2001. Bottled water: understanding a social phenomenon. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 30(2): 118-120. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-30.2.118>
- FUCK, R.A.; NEVES, B.B.B.; SCHOBENHAUS, C. 2008. Rodinia descendants in south America. *Precambrian Research*, 160(1-2): 108-126. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2007.04.018>
- HASUI, Y. 2010. A grande colisão pré-cambriana do sudeste brasileiro e a estruturação regional. *Geociências*, 29(2): 141-169.
- HEILBRON, M.; PEDROSA-SOARES, A.C.; CAMPOS NETO, M.D.C.; SILVA, L.D.; TROUW, R.A.J.; JANASI, V.A. 2004. Província Mantiqueira. In: V. Mantesso-Neto, A. Bartorelli, C.D.R. Carneiro, B.B. Brito-Neves (orgs.) *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*, São Paulo, Beca, 203-234.
- HELMS, T.S.; MCSWEEN, H.Y.; LABOTKA, T.C.; JAROSEWICH, E. 1987. Petrology of a Georgia Blue Ridge amphibolite unit with hornblende+ gedrite+ kyanite+ staurolite. *American Mineralogist*, 72(11-12): 1086-1096.
- JEONG, C.H. 2001. Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea. *Journal of Hydrology*, 253(1-4): 194-210. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(01\)00481-4](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(01)00481-4)
- KNAUSS, K.G.; WOLERY, T.J. 1986. Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25 °C and 70 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(11): 2481-2497. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90031-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90031-1)
- KUMAR, M.; DAS, A.; DAS, N.; GOSWAMI, R.; SINGH, U.K. 2016. Co-occurrence perspective of arsenic and fluoride in the groundwater of Diphu, Assam, Northeastern India. *Chemosphere*, 150: 227-238. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.019>
- NAGARAJU, A.; THEJASWI, A.; SUN, L. 2016. Statistical analysis of high fluoride groundwater hydrochemistry in Southern

- India: Quality assessment and implications for source of fluoride. *Environmental Engineering Science*, 33(7): 471-477. <https://doi.org/10.1089/ees.2015.0511>
- NÉGREL, P. 2006. Water–granite interaction: clues from strontium, neodymium and rare earth elements in soil and waters. *Applied Geochemistry*, 21(8): 1432-1454. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.04.007>
- PAUWELS, H.; NÉGREL, P.; DEWANDEL, B.; PERRIN, J.; MASCRÉ, C.; ROY, S.; AHMED, S. 2015. Hydrochemical borehole logs characterizing fluoride contamination in a crystalline aquifer (Maheshwaram, India). *Journal of Hydrology*, 525: 302-312. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.03.017>
- PETERS, S.C.; BLUM, J.D.; KLAUE, B.; KARAGAS, M.R. 1999. Arsenic occurrence in New Hampshire drinking water. *Environmental Science & Technology*, 33(9): 1328-1333. <https://doi.org/10.1021/es980999e>
- QUEIROZ, J.T.M.; DORIA, M.D.F.; ROSENBERG, M.W.; HELLER, L.; ZHOURI, A. 2013. Perceptions of bottled water consumers in three Brazilian municipalities. *Journal of Water and Health*, 11(3): 520-531. <https://doi.org/10.2166/wh.2013.222>
- SOULSBY, C.; CHEN, M.; FERRIER, R.C.; HELLIWELL, R.C.; JENKINS, A.; HARRIMAN, R. 1998. Hydrogeochemistry of shallow groundwater in an upland Scottish catchment. *Hydrological Processes*, 12(7): 1111-1127. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(19980615\)12:7%3C1111::AID-HYP633%3E3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(19980615)12:7%3C1111::AID-HYP633%3E3.0.CO;2-2)
- STILLINGS, L.L.; DREVER, J.I.; BRANTLEY, S.L.; SUN, Y.; OXBURGH, R. 1996. Rates of feldspar dissolution at pH 3–7 with 0–8 m M oxalic acid. *Chemical Geology*, 132(1-4): 79-89. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(96\)00043-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00043-5)
- TERAMOTO, E.H.; GONÇALVES, R.D.; STRADIOTO, M.R.; ENGELBRECHT, B.Z.; CHANG, H.K. 2019. Modelagem da interação água/rocha nos aquíferos fraturados da região de Itabuna/BA. *Anuário do Instituto de Geociências*, 42(1): 735-741. http://dx.doi.org/10.11137/2019_1_735_741
- VENKATRAMANAN, S.; CHUNG, S.Y.; KIM, T.H.; KIM, B.W.; SELVAM, S. 2016. Geostatistical techniques to evaluate groundwater contamination and its sources in Miryang City, Korea. *Environmental Earth Sciences*, 75(11): 994. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5813-0>
- WANNER, C.; BUCHER, K.; VON STRANDMANN, P.A.P.; WABER, H.N.; PETTKE, T. 2017. On the use of Li isotopes as a proxy for water–rock interaction in fractured crystalline rocks: A case study from the Gotthard rail base tunnel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 198: 396-418. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.003>
- WELCH, S.A.; ULLMAN, W.J. 1996. Feldspar dissolution in acidic and organic solutions: Compositional and pH dependence of dissolution rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(16): 2939-2948. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00134-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00134-2)
- YANG, Q.; JUNG, H.B.; MARVINNEY, R.G.; CULBERTSON, C.W.; ZHENG, Y. 2012. Can arsenic occurrence rates in bedrock aquifers be predicted? *Environmental Science & Technology*, 46(4): 2080-2087. <https://doi.org/10.1021/es203793x>
- ZIELINSKI, R.A.; PETERMAN, Z.E.; STUCKLESS, J.S.; ROSHOLT, J.N.; NKOMO, I.T. 1982. The chemical and isotopic record of rock-water interaction in the Sherman Granite, Wyoming and Colorado. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 78(3): 209-219. <https://doi.org/10.1007/BF00398915>

Endereço dos autores:

Elias Hideo Teramoto – Laboratório de Estudos de Bacias – UNESP e Centro de Estudos Ambientais – UNESP, Campus de Rio Claro, Av. 24-A, 1515, Bairro Bela Vista, CEP 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil.

E-mail: elias.hideo-teramoto@unesp.br

Juan Navarro – Laboratório de Estudos de Bacias – UNESP, Campus de Rio Claro, Av. 24-A, 1515, Bairro Bela Vista, CEP 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil. *E-mail:* j.navarro@unesp.br

Chang Hung Kiang – Laboratório de Estudos de Bacias – UNESP, Centro de Estudos Ambientais – UNESP e Departamento de Geologia Aplicada, Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP, Campus de Rio Claro, Av. 24A, 1515, Bairro Bela Vista, CEP: 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil. *E-mail:* chang@rc.unesp.br

Artigo submetido em 25 de julho de 2019, aceito em 29 de agosto de 2019.