

- _____; FÚLFARO, V.J. Magnitudes e Processos de Erosão Marginal no Rio Paraná, Trecho de Porto Rico-PR. *Geografia*. Rio Claro-SP. 97 - 114. 1993.
- GUIDICINI, G.; NIEBLE, C.M. *Estabilidade de Taludes Naturais e de Escavação*. São Paulo: E. Blucher. 170 p. 1976.
- HOOKE, J.M. An Analysis of the Processes of River Bank Erosion. *Journal of Hydrology*, v.42, p.39-62, 1979.
- _____. Magnitude and Distribution of Rates of River Bank Erosion. *Earth Surface Processes*, v.5, p.143-157, 1980.
- HUGHES, D.J. Rates of Erosion on Meander Arcs. In: Gregory, K.J., ed. *River Channel Changes*. Chichester: John Wiley & Sons, p.193 - 205, 1977.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Geografia do Brasil. Vol. 2. Região Sul*. Rio de Janeiro-RJ. 1990.
- ITAIPU BINACIONAL. Dados Hidrométricos e Sedimentares do Rio Paraná. Boletim Informativo. 1990.
- JABUR, I.C. *Análise Paleoambiental do Quaternário Superior na Bacia do Alto Paraná*. Rio Claro-SP, 1992. Tese de Doutorado. IGCE/UNESP, inédito.
- LAWLER, D.M. Process Dominance in Bank Erosion Systems. *Lowland Floodplain Rivers - Geomorphological Perspectives*. John Wiley & Sons. p.17-144, 1992.
- LEEDER, M.R. River Plains. *Sedimentology, Products and Process*. Cap. 15. John Wiley & Sons. 1982.
- MARTONI, A.M.; COUTO, N.B.; LESSA, R.C. *Medidas de Vazão em Canais Naturais*, (em preparação).
- MIALL, A.D. A Review of the Braided-river Depositional Environment. *Earth Science Reviews*, v.13, p.1-62, 1977.
- ROCHA, P.C.; FERNANDEZ, O.V.Q.; SOUZA FILHO, E.E. Influência de Grandes Barragens Sobre o Regime Hidrológico do Rio Paraná em Guaíra-PR. In: CONGRESSO BRAS. DE GEÓGRAFOS (5.: 1994: Curitiba-PR). *Anais...* (no prelo).
- _____; _____. Abrangência de Enchentes Sobre a Planície Aluvial do Rio Paraná Entre Porto Primavera-MS e Porto Camargo-PR. resumo (no prelo). 1995.
- SANTOS, M.L.; FERNANDEZ, O.V.Q.; STEVAUX, J.C. Aspectos Morfogenéticos de Barras de Canal do Rio Paraná, Região de Porto Rico-PR. In: CONGRESSO ABEQUA (2.: 1989: Rio de Janeiro-RJ). *Anais...* (no prelo).
- _____; _____. Aspectos Morfogenéticos de Barras de Canal do Rio Paraná. *Boletim de Geografia*, UEM. Depto. Geografia, a. 10, n.1, 1992.
- SOUZA FILHO, E.E. *Aspectos da Geologia e Estratigrafia dos Depósitos Sedimentares do Rio Paraná Entre Porto Primavera-MS e Guaíra-PR*. São Paulo, 1993. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências/USP, inédito.
- STEVAUX, J.C. *O Rio Paraná: Geomorfogênese, Sedimentação e Evolução Quaternária de Seu Curso Superior (Região de Porto Rico-PR)*. São Paulo, 1993. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências/USP, inédito.
- THORNE, C.R.; TOVEY, N.K. Stability of Composite River Banks. *Earth Surface Processes and Landforms*, v.6, p.469-484, 1981.
- TWIDALE, C.R. Erosion of a Alluvial Bank at Birdwood, South Australia. *Zeitschrift Fr. Geomorfologie*, v.8, p.189-211, 1964.
- WOLMAN, M.G. Factors influencing erosion of a cohesive river bank. *American Journal Science.*, v.257, p.204-216, 1959.

Sobre O Controle Do Quimismo De Águas Termiais Da Bacia Do Paraná

About Parana basin thermal waters chemistry control

André Virmond Lima Bittencourt*

RESUMO

No Estado do Paraná, sobre a Formação Serra Geral, ocorrem fontes naturais e poços tubulares que vertem águas com características químicas que marcam sua relação com as formações Botucatu e Pirambóia, o grande aquífero sul americano. O quimismo é marcado pelo pH e sódio sempre elevados, bem como as temperaturas que, geralmente são maiores do que para as águas afins às rochas da Formação Serra Geral.

Com base em 13 amostras coletadas em fontes termiais sobre basaltos e poços tubulares nos aquíferos Botucatu/Pirambóia e Serra Geral, foram avaliados termodinamicamente, equilíbrios entre as águas e alguns minerais possíveis controladores de materiais dissolvidos. As águas com salinidades mais elevadas foram obtidas do poço perfurado em Londrina, adentrando o aquífero Botucatu/Pirambóia após atravessar cerca de 900 m de basaltos. Tais águas apresentaram saturação em relação à fluorita, calcita, zeólitas, caulinita e outros minerais.

ABSTRACT

At Serra Geral Formation, a mainly basaltic Juro-Cretacic Southern American geologic unit, some thermal springs and water wells were sampled. The water collected at these points has characteristically physical-chemistry parameters, which suggests a close relationship to Botucatu and Pirambóia formations.

Both Botucatu and Pirambóia formations are made of eolic and fluvial sandstones of Triassic and Jurassic desertic environment. These two units perform an aquifer with more than 1.194.000 km² in Brazil, Argentina, Paraguay and Uruguay, and they form one of the biggest fresh water bodies of the world.

Many authors such as LISBOA and FRAGA (1980), SZIKZAY *et al.* (1981), TEISSEDE and BARNER (1981), SILVA (1983), BITTENCOURT and LISBOA (1985), KIMMELMANN *et al.* (1986), FRAGA (1992), and others, pointed that the chemical pattern of the water are marked by pH and sodium relatively high, together with temperatures always higher than the waters related to Serra Geral basaltic rocks. Araujo *et al.* (1995), pointed 29°C/km for the general aquifer thermal gradient and a structural depression with temperatures over than 55°C.

Based on samples collected in thermal springs in basalts and wells reaching Botucatu Aquifer (figure 1) (tables 1 and 2), some thermodynamic evaluations of water rock interactions were done. Equilibrium of water with minerals possible controllers of dissolved material was studied. The water with higher salinity and temperature was obtained at a well reached Botucatu/Pirambóia aquifer after crossing 900m of efusive rocks. These waters present over saturation or equilibrium with minerals of the following systems K-Al-Si-H₂O (figure 2), Na-Al-Si-H₂O (figure 3), Ca-Al-Si-H₂O (figures 4 and 5), Mg-Al-Si-H₂O (figure 6), fluorite (figure 7) and, calcite (figure 4).

* Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná.

INTRODUÇÃO

O terceiro planalto paranaense, limitado a leste pela escarpa mesozóica, onde os arenitos das formações Botucatu e Pirambóia estão sotopostos a rochas efusivas, sobretudo basálticas, abriga diversas surgências naturais e poços tubulares produtores de águas com características termais.

Repousando sobre um pacote sedimentar paleozóico, as formações Botucatu e Pirambóia afloram nas fímbrias da escarpa e atingem espessuras de mais de cem metros no interior da bacia do Paraná. A Formação Pirambóia foi depositada em um ambiente semi-árido, contendo fácies com características hidromórficas, inclusive "sabkhas", originalmente afins a soluções muito concentradas em sais dissolvidos (SOARES, 1992). A Formação Botucatu, superposta em evolução gradual à Formação Pirambóia, contém arenitos registradores do ambiente tipicamente desértico que cobriu praticamente toda a bacia do Paraná, constituindo atualmente um dos aquíferos mais importantes do sul do Brasil, Paraguai, Uruguai e Argentina.

Os basaltos da Formação Serra Geral e outras efusivas afins, que no noroeste do Paraná, sudoeste de São Paulo e sul de Mato Grosso do Sul estão cobertos por pacote sedimentar arenoso terciário dos Grupos Bauru e Caiuá, constituem-se no maior manancial de água subterrânea em exploração no Estado do Paraná. O pacote efusivo, que comporta inclusive rochas riolíticas, tem predomínio absoluto dos basaltos toleíticos.

Compartimentando estruturalmente a bacia do Paraná, no estado homônimo, ocorrem diversas gerações de lineamentos tectônicos, dentre eles o lineamento Rio Piquiri, lineamento Rio Alonso e Rio Iguaçu (FERREIRA, 1989). SOARES (1992) salienta evidências de outras séries de lineamentos de direção NO-SE, que teriam, inclusive, condicionado a forma do Arco de Ponta Grossa. Estes lineamentos, denominados PT-3, caracterizariam altos estruturais e térmicos, influenciando o termalismo da região. Estas grandes feições estruturais exercem importante controle hidrogeológico, constituindo blocos de comportamento distinto, que, inclusive tem reflexos na rede de drenagem superficial.

ROSA FILHO *et al.* (1988), apresentam uma divisão do aquífero basáltico ou Serra Geral no Estado do Paraná, com base nas bacias hidrográficas, destacando vários compartimentos com vazões de poços características.

Os basaltos, que atingem 900 m de espessura, anotada em poço de pesquisa perfurado pela SUREHMA em Londrina, encontram-se bastante fraturados, o que facilita a circulação de água. Dependendo da região, a densidade de fraturamento sendo baixa permite que algumas fraturas acessem o aquífero Botucatu/Pirambóia confinado, viabilizando a ascensão de suas águas até a superfície, sem grande taxa de mistura com águas descendentes. Em todo este contexto, ocorrem águas anômalas, em relação à composição química de águas ditas normais, interagentes com os basaltos da região.

CONTEXTO HIDROQUÍMICO REGIONAL

A presente abordagem se concentra em 13 pontos de água distribuídos conforme a figura 1.

O quimismo destas águas se destaca daquele característico das águas interagentes com os basaltos. Enquanto a interação intempérica com os basaltos típicos gera composição bicarbonatada cálcica, as águas em questão tendem a uma composição sulfatada ou clorurada sódica. Conforme vários autores, dos quais se destacam LISBOA e FRAGA (1978 e 1980), SZIKZAY *et al.* (1981), TEISSEDE e BARNER (1981), SILVA (1983), BITTENCOURT e LISBOA (1985), KIMMELMANN *et al.* (1986) e FRAGA (1982), o quimismo destas águas foi adquirido após interação das águas subterrâneas com unidades litológicas sotopostas aos derrames basálticos. No caso do flúor, alguns autores postulam sua origem relacionada ao vulcanismo, aos basaltos, portanto, enquanto outros o associam a ambientes do deserto Botucatu.

ARAUJO *et al.* (1995), apontam 29°C/km para o gradiente térmico geral do Aquífero Botucatu e uma calha estrutural sediando temperaturas acima de 55°C. A circulação profunda das águas através dos sistemas de fraturas impostos na bacia do Paraná justifica plenamente o termalismo observado em várias fontes e poços. Um fato que tem provocado controvérsias é a aquisição do quimismo daquelas águas. Os

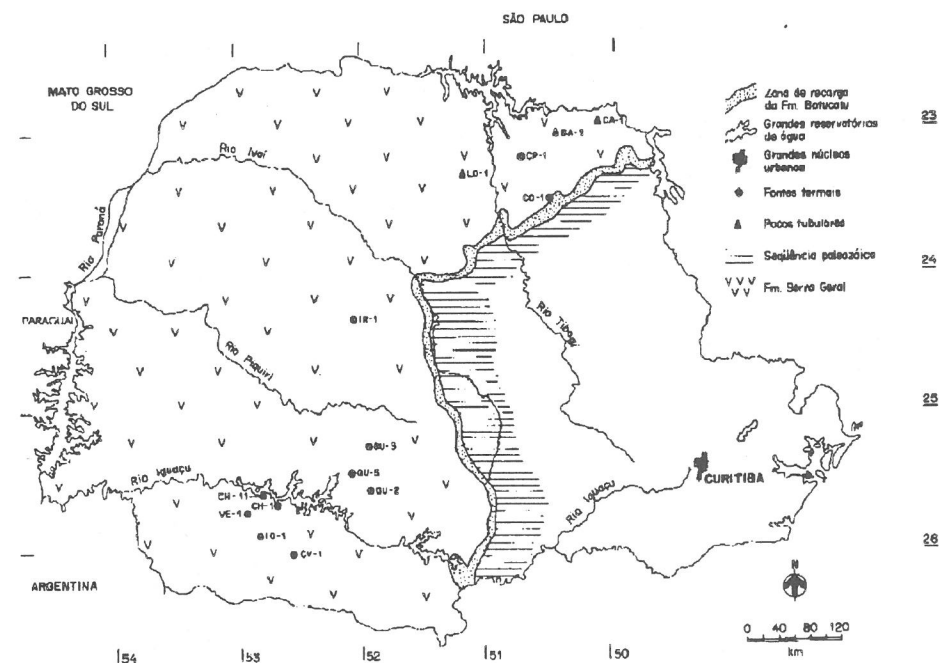


Fig. 1

Mapa de localização geral dos sites de amostragem das águas termais. Os códigos das amostras são aqueles constantes da tabela 1.
General location map of thermal waters. The samples codes are the same of table 1.

trabalhos publicados, em sua maioria se baseiam em evidências circunstanciais, não abordando a questão de um ponto de vista do equilíbrio entre águas e minerais, o que é fundamental.

O interesse até agora despertado pelo quimismo das águas que têm no sistema aquífero Botucatu/Pirambóia sua maior contribuição volumétrica, advém principalmente da presença de flúor dissolvido. Teores elevados do íon fluoreto têm imposto, até o momento, sérias restrições ao uso de águas deste aquífero para abastecimento humano, sem diluição ou tratamento. No Paraná, no poço perfurado pela SUREHMA em Londrina, foram anotados teores de 11 ppm de flúor, muito superiores aos 1,2 ppm permissíveis para consumo humano. Recentemente FRAGA (1992) procurou sistematizar o conhecimento sobre a origem do flúor nas águas dos aquíferos Botucatu e Serra Geral. O citado autor caracteriza diversas fácies hidroquímicas observadas na região e propõe um modelo morfoclimático para o flúor, postulando uma concentração singenética relacionada a fácies argilosas das formações Botucatu e Pirambóia, gerados em condições de grande aridez. Neste e em outros trabalhos sobre o assunto, fica evidenciada a carência de uma abordagem da aquisição daquele halógeno do ponto de vista dos equilíbrios entre minerais e soluções aquosas.

OBTENÇÃO DOS DADOS

Este trabalho utiliza-se de dados analíticos de 13 fontes diferentes, com temperaturas variando entre 21 e 41 graus C e de análises de águas obtidas de poços tubulares profundos construídos pela SANEPAR para abastecimento público ou para pesquisa, como é o caso do poço perfurado em Londrina, que atingiu o aquífero Botucatu/Pirambóia a 900 m de profundidade. Os valores de temperatura, pH e alcalinidade foram procedidos no campo e os demais parâmetros levantados no laboratório da SUREHMA (Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente), em Curitiba, segundo técnicas analíticas

recomendadas internacionalmente. A especificação dos pontos de amostragem consta da tabela 1 e figura 1, bem como os resultados analíticos são constantes da tabela 2.

Tabela 1 - Relação dos pontos de amostragem, data e codificação das amostras.
Table 1 - Sampling sites, dates of sampling and codification.

CÓDIGO	MUNICÍPIO	MANANCIAL	DATA
PA-1	Bandeirantes	poço tubular	09/08/83
CA-1	Cambará	poço tubular	18/07/79
CA-2	Cambará	poço tubular	27/09/83
CO-1	Congoinhas	fonte	17/07/79
CP-1	Cornélio Procópio	fonte	18/07/79
CV-1	Coronel Vivida	fonte	12/07/79
GU-2	Guarapuava - A	fonte	11/07/79
GU-3	Guarapuava - B	fonte	12/07/79
GU-5	Guarapuava - C	fonte	12/07/79
CH-1	Chopininho	fonte	13/07/79
CH-11	Chopininho	fonte	13/07/79
IR-1	Iretama	fonte	15/07/79
IO-1	Itapejara do Oeste	fonte	13/07/79
LO-2	Londrina	poço tubular	21/06/79
LO-3	Londrina	poço tubular	23/06/79
VE-1	Verê	fonte	23/03/85

Com base nos resultados analíticos, foi procedida a especiação química por meio do programa THERMAL, por gentileza do Dr. Bertrand Fritz no "Centre de Géologie et de Géochimie de Surface - Institut de Géologie" de Estrasburgo - França.

Tabela 2 - Dados físico-químicos e de especiação química de águas termais sobre basaltos da bacia do Paraná. Os dados das espécies químicas são apresentados sob forma de logaritmo das atividades. A especiação química for executada pelo programa THERMAL (FRITZ, 1981). Os dados químicos estão expressos como logaritmo da atividade iônica em moles/litro. A fugacidade de CO₂ está expressa como logaritmo da pressão parcial em atmosferas.

Table 2 - Physical chemistry datas of thermal waters in Parana basin volcanic rocks. The chemical speciation was done by THERMAL software (FRITZ, 1981) The chemical datas are expressed in log of ionic activity in mol/L. The CO₂ fugacity values are expressed like partial pressure in Atmospheres.

Amostra	t (°C)	log fCO ₂	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ₄ SiO ₄	H ₃ SiO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	H ⁺
PA-01	32,00	-5,52	-2,03	-4,40	-5,02	0,00	-4,00	-3,75	-2,69	-3,24	-3,09	-4,13	-2,52	-9,70
CA-02	32,00	-3,83	-2,62	-5,01	-4,61	-5,88	-3,53	-4,19	-2,70	-3,95	-4,80	-4,35	-4,58	-9,00
CO-01	20,00	-2,75	-3,70	-4,19	-3,99	-4,52	-3,23	-6,01	-3,41	-6,65	-5,05	0,00	-3,95	-7,10
CP-01	31,00	-2,85	-2,78	-4,30	-3,36	-4,57	-3,45	-5,09	-3,47	-4,87	-3,86	0,00	-3,50	-8,10
CV-01	34,00	-5,14	-2,63	-5,10	-4,88	-6,43	-4,02	-3,75	-2,67	-3,47	-4,06	-4,40	-3,69	-9,90
GU-02	29,00	-4,74	-2,75	-4,85	-4,65	0,00	-3,87	-4,00	-2,98	-3,65	-4,48	-4,82	-4,40	-9,60
CH-11	35,00	-3,46	-2,12	-4,50	-4,58	-5,15	-3,61	-4,32	-2,45	-3,79	-3,66	-4,32	-2,53	-8,90
CH-01	36,00	-4,02	-2,10	-4,60	-4,71	-6,09	-3,67	-3,92	-2,57	-3,45	-3,39	-4,32	-2,55	-9,40
GU-05	30,00	-4,49	-2,71	-5,10	-4,50	0,00	-3,83	-4,15	-2,94	-3,80	-3,98	-5,00	-3,83	-9,40
GU-03	31,00	-4,61	-2,69	-4,92	-4,80	-5,70	-3,84	-3,99	-2,92	-3,63	-4,61	-5,00	-4,06	-9,60
IR-01	41,00	-4,53	-2,21	-4,59	-5,29	0,00	-3,83	-3,53	-2,68	-3,09	-4,07	-4,12	-2,99	-9,80
IO-01	27,00	-4,65	-2,59	-5,84	-4,82	-5,54	-3,61	-3,77	-2,88	-3,56	-4,15	-4,53	-3,65	-9,60
LO-02	48,00	-5,06	-1,81	-4,17	-3,93	-5,57	-3,82	-3,71	-3,57	-4,25	-2,60	-3,27	-2,26	-9,50
LO-03	48,00	-5,02	-1,80	-4,06	-3,87	-5,22	-3,79	-3,68	-3,53	-4,21	-2,59	-3,27	-2,24	-9,50
VE-01	36,00	-4,29	-2,32	-4,89	-4,88	0,00	-3,73	-3,82	-2,70	-3,43	-3,76	-4,54	-2,95	-9,50
CA-01	24,00	-4,50	-2,60	-4,92	-4,61	-5,33	-3,43	-3,76	-2,80	-3,60	-4,80	-4,16	-4,18	-9,50

EQUILÍBRIO DE MINERAIS ALUMINOSOS

O equilíbrio mineral-solução dos minerais aluminosos como: feldspatos, laumontita, caulinita, pirofilita/montmorilonita, mica/ilita e gibbsita, foi avaliado em diagramas de Khorzinskii. Os diagramas foram elaborados com dados termodinâmicos de HELGESON *et al.* (1978), HELGESON (1969), NORDSTROM e JENNE (1977) e outros constantes de FRITZ (1981), para temperaturas de referência de 25°C e 60°C. As reações consideradas, com as respectivas constantes de dissolução constam da tabela 3.

Tabela 3 - Reações de solubilidade e respectivas constantes de equilíbrio, usadas na construção dos diagramas apresentados neste trabalho. Os dados termodinâmicos foram tomados de HELGESON *et al.* (1978) e, no caso da fluorita, de NORDSTROM e JENNE (1977). Table 3 - Solubility reactions and equilibrium constants used in constructing the diagrams presented in this work. The thermodynamic values was taken of HELGESON *et al.* (1978) and, for fluorite, of NORDSTROM and JENNE (1977).

SUBSTÂNCIA	EQUAÇÃO DE DISSOLUÇÃO	logK 25°C	60°C
microclínio	$KAlSi_3O_8 + 4H^+ + 4H_2O \leftrightarrow K^+ + Al^{3+} + 3H_4SiO_4$	0,08	-0,52
albita	$NaAlSi_3O_8 + 4H^+ + 4H_2O \leftrightarrow Na^+ + Al^{3+} + 3H_4SiO_4$	3,10	1,99
anortita	$CaAl_2Si_2O_8 + 8H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4$	27,06	21,61
laumontita	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O + 8H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4$	14,15	10,19
muscovita	$Si_3Al_3O_{10}(OH)_2K + 10H^+ \leftrightarrow K^+ + 3Al^{3+} + 3H_4SiO_4$	14,56	10,26
paragonita	$Si_3Al_3O_{10}(OH)_2Na + 10H^+ \leftrightarrow Na^+ + 2Al^{3+} + 3H_4SiO_4$	18,47	13,59
margarita	$Si_2Al_4O_{10}(OH)_2Ca + 14H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + 4Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + 4H_2O$	42,17	33,03
pirofilita	$Si_4Al_2O_{10}(OH)_2 + 4H_2O + 6H^+ \leftrightarrow 2Al^{3+} + 4H_4SiO_4$	1,06	-0,93
clinocloro	$Si_3Mg_3Al_2O_{10}(OH)_8 + 16H^+ \leftrightarrow 2Al^{3+} + 5Mg^{2+} + 3H_4SiO_4 + 6H_2O$	68,56	57,32
caulinita	$Si_2Al_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \leftrightarrow 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + H_2O$	7,43	4,76
Na-montm.	$NaAl_7Si_{11}O_{30}(OH)_6 + 22H^+ + 8H_2O \leftrightarrow 7Al^{3+} + Na^+ + 11H_4SiO_4$	19,06	9,48
K-montm.	$KAl_7Si_{11}O_{30}(OH)_6 + 22H^+ + 8H_2O \leftrightarrow 7Al^{3+} + K^+$	18,32	9,00
Ca-montm.	$CaAl_4Si_{12}O_{60}(OH)_2 + 44H^+ + 16H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 14Al^{3+} + 22H_4SiO_4$	37,10	17,34
Mg-montm.	$MgAl_4Si_{12}O_{60}(OH)_2 + 44H^+ + 16H_2O \leftrightarrow Mg^{2+} + 14Al^{3+} + 22H_4SiO_4$	36,60	16,49
gibbsita	$Al(OH)_3 + 3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$	8,23	6,40
quartzito	$SiO_2 + 2H_2O \leftrightarrow H_4SiO_4$	-4,00	-3,50
silica amorfa	$SiO_2 + 2H_2O \leftrightarrow H_4SiO_4$	-2,71	-2,44
calcédônia	$SiO_2 + 2H_2O \leftrightarrow H_4SiO_4$	-3,73	-3,26
fluorita #	$CaF_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2F^-$	-10,96	-10,67
gipsita	$CaSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	-4,85	-4,92
anidrita	$CaSO_4 \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	4,27	-4,72
gás carbônico	$CO_2 + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + 2H^+$	-18,13	-18,25
bicarbonato	$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$	-10,32	-10,15
ácido carbônico	$H_2CO_3^* \leftrightarrow CO_3^{2-} + 2H^+$	16,67	-16,47
calcita	$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^{2-}$	1,71	1,21

A utilização destes tipos de diagrama é muito útil, especialmente quando não se tem disponíveis análises do alumínio em solução. Resolvendo-se em conjunto as equações de dissolução de dois minerais, é obtida a equação delimitadora dos campos de domínio de cada mineral do par. As equações de cada par de minerais do sistema considerado são traçadas em um gráfico de duas coordenadas. As coordenadas são o logaritmo da concentração molar do ácido silícico dissolvido e o logaritmo concentração do metal alcalino-terroso ou alcalino correspondente, dividida pela concentração hidrogeniônica. Delimitados os campos de domínio de cada mineral do sistema, loca-se no diagrama obtido as coordenadas correspondentes às águas em questão, verificando-se qual o mineral em equilíbrio com cada uma delas. As equações delimitadoras dos campos de estabilidade dos minerais, empregadas nas figuras 2, 3, 4, 5 e 6 encontram-se na tabela 4.

O diagrama de equilíbrio dos aluminossilicatos do sistema sódico evidencia águas equilibradas com argila caulinitica e águas em equilíbrio com uma albita, além de algumas soluções afins a minerais micáceos (figura 2). É notável a quantidade de águas que se situam próximo do equilíbrio duplo albita/mica. Estes últimos minerais exercem um importante papel no controle dos teores de sódio destas águas, especialmente em condições de confinamento hídrico.

As águas coletadas no poço do Botucatu/Pirambóia em Londrina, formam com as de Iara em Bandeirantes, um grupo de soluções em saturação com respeito ao feldspato sódico. Se este mineral não se forma em quantidades apreciáveis pode ser por fatores cinéticos.

As águas de Cornélio Procópio e Congoinhas ambas estão insaturadas para minerais micáceos sódicos, sendo características de ambientes monossilicatos. A amostra de Congoinhas foi submetida a uma elevada taxa de mistura com águas afins aos basaltos, não se constituindo propriamente em uma fonte termal.

O diagrama para minerais do sistema Si-Al-K-H₂O, (figura 3) evidencia mais nitidamente um duplo equilíbrio feldspato-filossilicato. Os pontos LO, PA e IR, sugerem um equilíbrio com feldspato

potássico, estando próximos à saturação do quartzo. Os minerais micáceos são provavelmente os maiores controladores dos teores em potássio destas águas, sendo sua presença notável em fraturas dos basaltos.

Tabela 4 - Equações de co-equilíbrio mineral-mineral, empregadas na elaboração das figuras 2, 3, 4, 5 e 6. As equações foram construídas com base na tabela 3. *Table 4 - Mineral-mineral relationship equations used in stability diagrams of figures 2, 3, 4, 5 and 6. The equations were built based in table 3.*

clorita/Mg-montmorilonita	$\log \frac{[Mg^{2+}]}{[H^+]^2} = \frac{1}{34} (\log [H_4SiO_4] + 7 \log K_{clor} - \log K_{montm})$
clorita/caulinita	$\log \frac{[Mg^{2+}]}{[H^+]^2} = \frac{1}{5} (\log K_{clor} - \log K_{caul} - \log [H_4SiO_4])$
caulinita/Mg-montmorilonita	$\log \frac{[Mg^{2+}]}{[H^+]^2} = \log K_{montm} - 7 \log K_{caul} - 8 \log [H_4SiO_4]$
caulinita/gibbsita	$\log [H_4SiO_4] = \frac{1}{2} \log K_{caul} - \log K_{gib}$
caulinita/pirofilita	$\log [H_4SiO_4] = \frac{1}{2} (\log K_{pirof} - \log K_{caul})$
caulinita/margarita	$\log \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = \log K_{marg} - 2 \log K_{caul} + 2 \log [H_4SiO_4]$
caulinita/anortita	$\log \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = \log K_{anor} - \log K_{caul}$
caulinita/Ca-montmorilonita	$\log \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = \log K_{montm} - 7 \log K_{caul} - 8 \log [H_4SiO_4]$
caulinita/paragonita	$\log \frac{[Na^+]}{[H^+]} = \log K_{para} - \frac{3}{2} \log K_{caul}$
caulinita/muscovita	$\log \frac{[K^+]}{[H^+]} = \log K_{musc} - \frac{3}{2} \log K_{caul}$
caulinita/albita	$\log \frac{[Na^+]}{[H^+]} = \log K_{alb} - \frac{1}{2} \log K_{caul} - 2 \log [H_4SiO_4]$
caulinita/microclínio	$\log \frac{[K^+]}{[H^+]} = \log K_{microc} - \frac{1}{2} \log K_{caul} - 2 \log [H_4SiO_4]$
margarita/anortita	$\log \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = 2 \log K_{anor} - \log K_{marg} - 2 \log [H_4SiO_4]$
pirofilita/anortita	$\log \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = \log K_{anor} - \log K_{pirof} + 2 \log [H_4SiO_4]$
pirofilita/albita	$\log \frac{[Na^+]}{[H^+]} = \log K_{alb} - \frac{1}{2} \log K_{pirof} - \log [H_4SiO_4]$
pirofilita/microclínio	$\log \frac{[K^+]}{[H^+]} = \log K_{microc} - \frac{1}{2} \log K_{pirof} - \log [H_4SiO_4]$
pirofilita/albita	$\log \frac{[Na^+]}{[H^+]} = \log K_{alb} - \frac{1}{2} \log K_{pirof} - \log [H_4SiO_4]$
laumontita/gibbsita	$\log \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = \log K_{laum} - 2 \log K_{gib} - 4 \log [H_4SiO_4]$
gibbsita/margarita	$\log \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = \log K_{marg} - 4 \log K_{gib} - 2 \log [H_4SiO_4]$

gibbsita/muscovita	$\log \frac{[K^+]}{[H^+]} = \log K_{musc} - 3 \log K_{gib} - 3 \log [H_4SiO_4]$
gibbsita/paragonita	$\log \frac{[Na^+]}{[H^+]} = \log K_{parog} - 3 \log K_{gib} - 3 \log [H_4SiO_4]$
albita/paragonita	$\log \frac{[Na^+]}{[H^+]} = \frac{1}{2} (3 \log K_{albit} - \log K_{parog}) - 3 \log [H_4SiO_4]$
microclínio/muscovita	$\log \frac{[K^+]}{[H^+]} = \frac{1}{2} (3 \log K_{microc} - \log K_{musc}) - 3 \log [H_4SiO_4]$
anortita/Ca-montmorilonita	$\log \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = \frac{1}{6} (7 \log K_{anor} - \log K_{Ca-montm}) + \frac{4}{3} \log [H_4SiO_4]$
laumontita/Ca-montmorilonita	$\log \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = \frac{1}{2} (7 \log K_{laum} - \log K_{montm}) - \log [H_4SiO_4]$

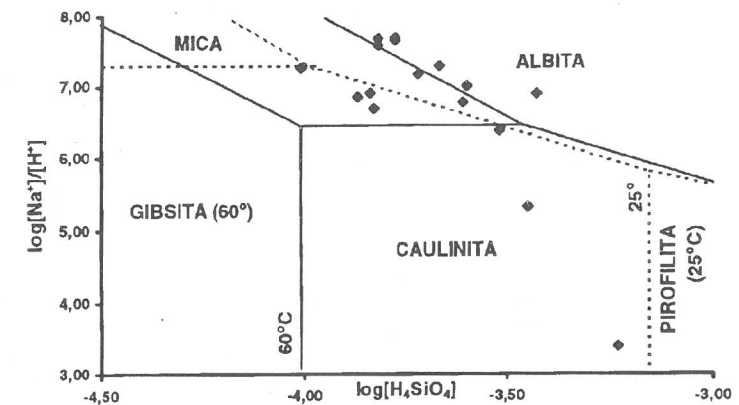


Fig. 2

Situação das águas termais estudadas em diagrama de estabilidade em meio aquoso, a 25°C e 60°C, de minerais do sistema Na-Al-Si-H₂O. Na confecção do diagrama foram utilizados os dados das constantes de equilíbrio apresentados na tabela 3. *Situation of thermal waters in stability diagrams at 25°C and 60°C of the system Na-Al-Si-H₂O. Mineral fields was done with equilibrium constants of table 3.*

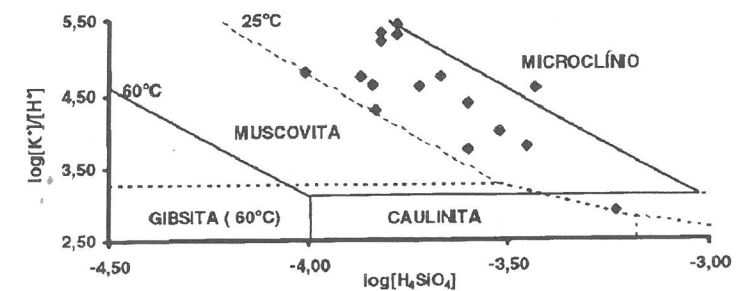


Fig. 3

Situação das águas termais estudadas em diagrama de estabilidade em meio aquoso, a 25°C e 60°C, de minerais do sistema K-Al-Si-H₂O. Na confecção do diagrama foram utilizados os dados de equilíbrio apresentados na tabela 3. *Situation of thermal waters in stability diagrams at 25°C and 60°C of the system K-Al-Si-H₂O. Mineral fields was done with equilibrium constants of table 3.*

No que toca aos equilíbrios no sistema Si-Al-Ca-H₂O, a presença de calcita é um fator fundamental no controle dos teores em cálcio. O carbonato não permite que o sistema entre em equilíbrio a baixas temperaturas, com a anortita e micas, fazendo com que a caulinita seja um aluminossilicato estável (figura 4).

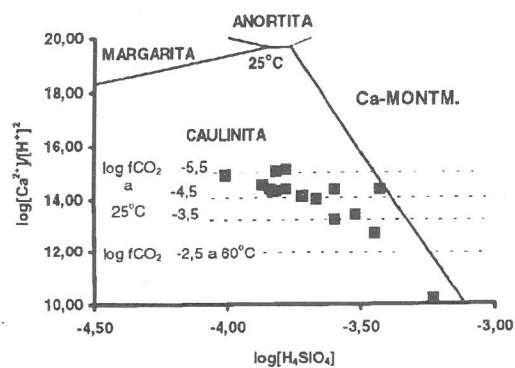


Fig. 4

Situação das águas termais estudadas em diagrama de estabilidade em meio aquoso, a 25°C e 60°C, de minerais do sistema Ca-Al-Si-H₂O. São também colocados os limites da estabilidade da calcita para diferentes valores de fugacidade de CO₂. Na confecção do diagrama foram utilizados os dados das constantes de equilíbrio apresentados na tabela 3. Situation of thermal waters in stability diagrams at 25°C and 60°C of the system Ca-Al-Si-H₂O. Stability limits of calcite are also established for different CO₂ fugacity values. Mineral fields was done with equilibrium constants of table 3.

Fato a ser considerado é a presença abundante de zeólitas, especialmente em geodos de basaltos da região, a despeito da maioria destes minerais ter se formado em condições diferentes das atuais. Face a isto, devemos considerar a possibilidade da formação destes minerais, mesmo a baixas temperaturas. Estes aluminossilicatos são de composição variada, dos quais muito poucos dados termodinâmicos existem ou estão disponíveis. A título de uma avaliação aproximada, foi montado um diagrama alternativo para o sistema Si-Al-Ca-H₂O a 25°C, considerando um campo para a Laumontita representando as zeólitas e uma montmorilonita cálcica no lugar da pirofilita (figura 5).

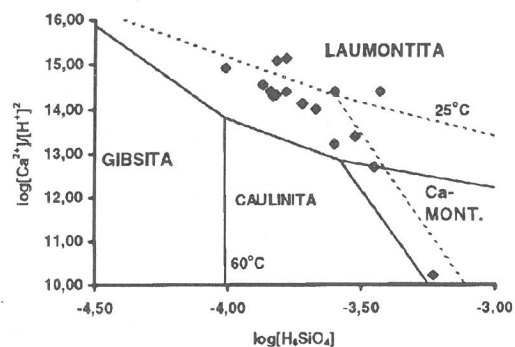


Fig. 5

Situação das águas termais estudadas em diagrama de estabilidade em meio aquoso, a 25°C e 60°C, de minerais do sistema Ca-Al-Si-H₂O. Neste diagrama foram introduzidos os campos da Laumontita e de uma Ca-montmorilonita. Na confecção do diagrama foram utilizados os dados das constantes de equilíbrio apresentados na tabela 3. Situation of thermal waters in stability diagrams at 25°C and 60°C of the system Ca-Al-Si-H₂O. In this case Laumontite and Ca-smectite fields was considered. Mineral fields was done with equilibrium constants of table 3.

Observa-se que o campo da anortita é substituído, nos limites considerados, pelo da zeólita, sugerindo que um aluminossilicato deste tipo pode concorrer com a calcita no controle do cálcio nas águas. É interessante notar que as águas de diversos pontos se situam próximo da interface caulinita-zeólita ou da interface caulinita-montmorilonita, a 25°C. A temperaturas mais elevadas o campo da laumontita envolve todas as amostras à exceção daquela coletada em Conginhas.

SILICATOS MAGNESIANOS

Para se avaliar sobre o possível papel dos silicatos no controle dos teores de magnésio nas soluções, se utilizou também de diagramas de Khorzinskii, sendo considerados os minerais clorita, caulinita e uma montmorilonita (figura 6).

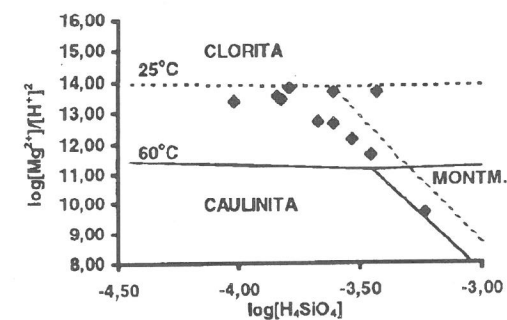


Fig. 6

Situação das águas termais estudadas em diagrama de estabilidade em meio aquoso, a 25°C e 60°C, de minerais do sistema Mg-Al-Si-H₂O. Na confecção do diagrama foram utilizados os dados das constantes de equilíbrio apresentados na tabela 3. Situation of thermal waters in stability diagrams at 25°C and 60°C of the system Mg-Al-Si-H₂O. Mineral fields was done with equilibrium constants of table 3.

Locando-se as amostras no diagrama, fica evidenciada uma concentração de pontos em zona próxima a um duplo equilíbrio caulinita-montmorilonita, enquanto que um outro grupo de águas pode ser visualizado nas vizinhanças do campo da clorita. Os três minerais são observados no sistema, a despeito das cloritas e montmorilonitas naturais conterem importantes quantidades de ferro.

EQUILÍBRIOS DE CARBONATOS

As fugacidades de CO₂ credenciam as águas do sistema a equilíbrios com carbonatos. Os minerais carbonáticos mais importantes da química do hidrogeossistema estudado são a calcita e a dolomita. Enquanto a calcita tem papel inegável no controle dos teores em cálcio (figura 4), a dolomita tem ação menos evidente, estando apenas as águas do Botucatu/Pirambóia em Londrina supersaturadas em relação ao segundo mineral.

A presença de calcita nos basaltos alterados, em fissuras e vazios da rocha fresca, é comum na região. São conhecidas concreções calcíticas centimétricas cimentantes do arenito Botucatu, coletadas em poço tubular em Borrazópolis-PR (LISBOA, 1978). Nestas concreções ocorrem halos sulfetados difusos de dimensões milimétricas, caracterizando condições locais anaeróbicas durante a deposição.

A maioria das águas está em estado de supersaturação com relação à calcita, em posição relativamente próxima ao equilíbrio, afastando-se a maiores temperaturas. Como, na gama térmica considerada, a curva de estabilidade do mineral decresce com o aumento da temperatura, pode-se especular sobre um aquecimento relativamente rápido, em regime de desequilíbrio químico.

EQUILÍBRIO COM A FLUORITA

Este mineral é o único, evidente no sistema, que controla os teores mais elevados em fluoreto dissolvido, como no caso do poço de Londrina. As águas mais ricas em flúor dissolvido são relacionadas a aquíferos com faciologias tidas como de ambiente desértico, onde tal halógeno é ubíquo em ambientes atuais semelhantes. É de se esperar que, em fácies subaquáticas, possa haver flúor armazenado em estruturas silicatadas, porém muito deste halógeno é diádoco da oxidrila na rede cristalina de filossilicatos, sendo difícil sua remoção a baixas temperaturas (RONOV *et al.*, 1974 e THOMAS JR. *et al.*, 1977).

FRAGA (1992) menciona crostas salinas, que estariam presentes próximo ao interfacie Botucatu-Pirambóia, como armazenadoras de flúor concentrado em clima árido. No citado trabalho não há menção de minerais portadores do elemento nem de outras características deste material. Na literatura não foram encontrados dados termodinâmicos de minerais portadores de flúor que não da fluorita, fluorapatita e fluorcarbonatoapatita. Os níveis não detectados de fosfato deixam apenas a fluorita como provável controlador dos teores do elemento, ao menos das soluções mais concentradas em fluoreto.

Não se entrando no mérito da origem do flúor, síndesimal ou hidrotermal associado a manifestação magmática alcalina, responsável por processo silicificante (FERNANDES, 1992), que atingiu na região inclusive as formações suprabasálticas arenosas, o papel da fluorita é marcado.

A saturação das águas portadoras de flúor em relação ao CaF_2 , pode ser observada na figura 7. Os dados empregados na construção da curva de equilíbrio são os de NORDSTROM e JENNE (1977), que evidenciam as águas do Botucatu/Pirambóia como as únicas saturadas no mineral. As demais águas se afastam do equilíbrio com a fluorita devido a processo de diluição ou perda de F⁻ para os filossilicatos.

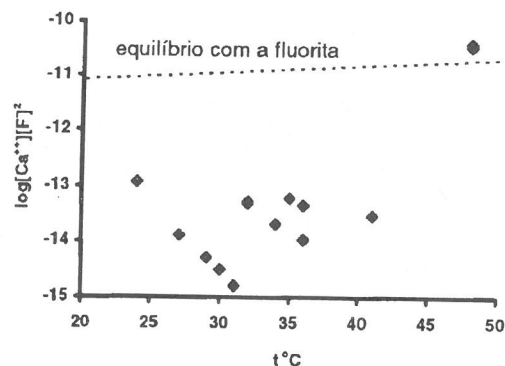


Fig. 7

Situação das águas termais do Paraná aqui estudadas, em relação ao campo de estabilidade da fluorita em meio aquoso. As constantes de estabilidade da fluorita foram obtidas de NORDSTROM e JENNE (1977) constantes da tabela 3. *Situation of Paraná thermal waters with respect to fluorite stability field in aqueous system. The fluorite stability constant was taken from NORDSTROM and JENNE (1977), table 3.*

É de se notar que teores elevados em flúor são observados em amostras de outras unidades paleozóicas sotopostas, podendo assim ter havido uma remobilização de flúor sedimentar por processos hidrotermais posteriores, associados aos lineamentos tectônicos impostos na bacia.

EQUILÍBRIOS COM SULFATOS

A despeito dos elevados teores em sulfato das águas do poço no Botucatu/Pirambóia em Londrina, o equilíbrio com a gipsita e anidrita, sulfatos de baixa solubilidade frente a outros sulfatos alcalinos e alcalino-terrosos, não é evidenciado neste caso

Sulfetos foram encontrados em fácies do Botucatu, como em Ribeirão do Pinhal (LISBOA, 1978), que por alteração oxidante podem liberar grandes quantidades de íon sulfato. Este tipo de reação, acidificante por natureza leva a alta produção de H⁺, compensada pelo pH elevado das soluções percolantes.

Com relação a sulfatos policatiônicos, as soluções estão muito insaturadas.

EQUILÍBRIOS DA SÍLICA E O GEOTERMÔMETRO A QUARTZO

Ao se analisar os teores de sílica dissolvida em relação à temperatura, fica evidenciado o comportamento anômalo das amostras coletadas no Botucatu/Pirambóia em Londrina, Iretama e Coronel Vivida, todas insaturadas em relação ao quartzo. Aquecimento rápido?

A amostra de Cambará CA-1, apresenta teores em sílica que diferem do contexto, estando em níveis de equilíbrio com a sílica amorfa na surgência, à temperatura de 24° C.

Empregando-se a sílica como geotermômetro, tomando-se a fórmula proposta por MICHARD (1979) — $\log(\text{SiO}_2) = 0,435 - 1322/T$ — teríamos para a água CA-1 antes do resfriamento, uma temperatura de 85°C. Considerando-se, outrossim, a dissociação do ácido silícico frente ao pH da solução ser elevado, 9,5, a temperatura assumida para a água quente, para uma baixa taxa de mistura, seria inferior, ou seja, cerca de 65°C.

No caso das águas do Botucatu/Pirambóia em Londrina, para a amostra LO-2 o geotermômetro clássico a sílica gera um valor de 69°C enquanto que, considerando a dissociação do H_4SiO_4 em H_3SiO_4^- teremos uma temperatura de 36° C, inferior portanto à temperatura na boca do poço. Esta água, bem como a IR-1 e CV-1, podem ter sofrido um aquecimento rápido, gerando um desequilíbrio com a sílica por insaturação. Ao menos no caso de Londrina tal hipótese parece não ser sustentada face à composição geral das águas. Um aquecimento rápido requer uma água mais fria afim aos basaltos, o que não é sugerido pela sua composição geral e pelo contexto hidrogeológico.

As outras águas apresentam temperaturas geradas pelo geotermômetro a sílica considerando-se a dissociação do ácido silícico, entre 84°C (CO-1) e 35°C (GU-5). A maioria das águas apresenta um “resfriamento teórico” inferior a 20°C. As misturas com águas descendentes devem exercer um controle importante. A existência de células de convecção de diferentes amplitudes, dependendo dos padrões estruturais dos sistemas de falhamentos hidrocondutores também é fator a ser considerado.

Uma determinação direta da temperatura no fundo do poço de Londrina, acusou um valor de 60°C, que corrobora com um gradiente térmico de 20 m de aprofundamento por grau de acréscimo na temperatura.

OUTROS GEOTERMÔMETROS QUÍMICOS

A precipitação de calcita inviabiliza a utilização do geotermômetro Na-K-Ca de FOURNIER e TRUESDELL (1973). O geotermômetro que supõe o equilíbrio entre feldspatos alcalinos (ELLIS e MAHON, 1967; WHITE, 1964; 1970) também não funciona no caso, fornecendo valores de temperatura próximos aos observados nas surgências, sugerindo uma baixa diferença entre a temperatura medida e a temperatura de equilíbrio. No entanto os diagramas de Khorzinskii (figuras 3, 4 e 5) mostram que, em vários casos não é o feldspato o controlador do teor em sódio, o que desestimula a aplicação do geotermômetro.

A dispersão na composição das águas dos diversos pontos de coleta, não possibilitou aplicação do geotermômetro (Na)/(K) após a definição de um padrão de mistura entre um “pólo quente” e um “pólo frio”, permitindo o estabelecimento de uma curva de mistura, como observado em Plombières - França (TARDY, 1976; TARDY *et al.*, 1977 e BITTENCOURT *et al.*, 1980).

CONCLUSÕES

Das informações levantadas e analisadas no contexto deste trabalho, algumas conclusões foram tiradas, a despeito de poderem, várias delas serem melhor fundamentadas após outras abordagens e à luz de estudos mais completos, com um maior volume de dados. Dentre as conclusões podem ser destacadas as seguintes:

Os teores em cálcio das águas termais estudadas são controlados sobretudo pelo equilíbrio com a calcita. Zeólitas e montmorilonitas podem exercer um papel neste controle.

O sódio tem um controle por uma tendência a equilíbrio entre um feldspato e um mineral micáceo representado por uma paragonita. O Na⁺ é o cátion mais abundante, fazendo com que a correlação Na⁺ x Força iônica seja boa.

O potássio tem no microclínio talvez seu maior controle, sendo provável um duplo equilíbrio feldspato-mica em vários casos.

O magnésio possibilita a presença de dolomita equilibrada com algumas águas, porém uma clorita e uma montmorilonita podem exercer influência direta nas concentrações do Mg²⁺ em solução.

A sílica tem no quartzo o controlador das concentrações mínimas, exceto em algumas águas que aparentemente estão insaturadas em relação ao mineral. Os filossilicatos, as zeólitas e feldspatos são outros compartilhadores da sílica disponível.

O geotermômetro a sílica pode ser empregado com muito cuidado, enquanto que os geotermômetros (Na)/(K) e Na-K-Ca não apresentaram viabilidade de utilização, principalmente pelo não equilíbrio mútuo com os feldspatos, na maioria dos casos.

As águas são geralmente insaturadas em relação à fluorita, porém, no caso de Londrina, onde o flúor está dissolvido em teores mais elevados, este mineral está em equilíbrio com a solução, controlando os teores do halógeno. O papel dos silicatos continentais de flúor não pode ser devidamente avaliado por falta de dados termodinâmicos, porém sabe-se que o flúor capturado pelos silicatos não é removido com facilidade.

Os pH elevados são uma marca das águas termais, geralmente superiores a 9 e sempre alcalinos.

Os teores em sulfato dissolvido são inferiores aos níveis de equilíbrio com a gipsita/anidrita e diversos outros sulfatos testados. A oxidação de sulfetos pode explicar, ao menos parte do SO₄²⁻ encontrado.

O panorama hidroquímico do universo estudado se refere a um fácies de águas de regiões desérticas, com pH, sulfato, e sódio relativamente elevados, relacionados ao aquífero Botucatu/Pirambóia, diluídas por águas circulantes afins às rochas basálticas.

AGRADECIMENTOS

A identificação primeira das fontes quentes foi feita pelo geólogo Álvaro Amoreti Lisboa que muito incentivou este trabalho com suas idéias, as análises químicas de laboratório foram procedidas pela SUREHMA/IAF e os cálculos de especiação química foram gentilmente procedidos pelo Dr. Bertrand Fritz em Estrasburgo. Os agradecimentos são extensivos ao Dr. Carlos Cezar Stadler pelas sugestões apresentadas e cuidadosa revisão do trabalho. Aos mencionados, bem como a todas as outras entidades e pessoas que contribuíram para este trabalho o autor agradece.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, L.M.; FRANÇA, A.B.; POTTER, P.E. Arcabouço hidrogeológico do aquífero gigante do Mercosul (Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai): Formações Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Misiones e Tacuarembó. ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS (9.: 1995: Curitiba).. 1^o MERCOSUL de águas subterrâneas, Curitiba, Paraná, Brasil, p. 110-120, 1995.

- BITTENCOURT, A.V.L.; FRITZ, B.; TARDY, Y. Refinements in the use of chemical geothermometers. Application to the Plombières system (France). In: STRUB et UNGEMACH (ed.) Advances in European geothermal research. *Proceedings of the second Internat. Seminar on the results of EC geothermal energy research*, Strasbourg, Mars 1980, p. 340 - 348, 1980.
- _____; LISBOA, A.A. Contribuição ao estudo dos controles geoquímicos dos elementos dissolvidos em águas termais da Bacia do Paraná. SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA (5.: 1985: São Paulo). *Boletim de Resumos*. São Paulo, 1985.
- ELLIS, A.U.; MAHON, W.A.J. Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interaction (Part II). *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.31, p.519-539, 1967.
- FERNANDES, L.A. *A cobertura cretácea suprabasáltica no Paraná e Pontal do Paranapanema (SP): os grupos Bauru e Caiuá*. São Paulo, 1992. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências/Universidade de São Paulo/USP. 129 p.
- FERREIRA, F.J.F. Alinhamentos estruturais-magnéticos da Região Centro-oriental da Bacia do Paraná e seu significado tectônico. In: *Geologia da Bacia do Paraná*; Reavaliação da potencialidade e prospectividade em hidrocarbonetos. São Paulo: IPT/PAULIPETRO, p.143-166, 1982.
- FOURNIER, R.O.; TRUESDELL, A.H. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.37, p.255-1275, 1973.
- FRAGA, C.G. *Origem do fluoreto em águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná*. São Paulo, 1992. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências/Universidade de São Paulo/USP. 178p.
- FRITZ, B. Étude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. *Sciences Géologiques*. Mém. 65. 197 p., 1981.
- HELGESON, H. C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, v.267, p.724-804, 1969.
- _____; DELANY, J.M.; NESBITT, H.W.; BIRD, D.K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Amer. J. Sci.*, v278 A, p.1-229, 1978.
- KIMMELMANN, A. A.; SILVA, R.B.G.; REBOUÇAS, A.C.; SANTIAGO, M.M.F. Hidrologia isotópica e química do Aquífero Botucatu, Bacia do Paraná, Brasil. In: GBAS (4.: Brasília: 1986), p.1-25.
- LISBOA, A.A.; FRAGA, C.J. *Relatório conclusivo do Sub-projeto Botucatu*. Curitiba: SUREHMA, 69p., 1980.
- NORDSTROM, D.K.; JENNE, E.A. Fluorite solubility equilibria in selected geothermal waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.41, p.175-188, 1977.
- RONOV, A.B.; GRIN, P. Y.; ERMISHKINA, A.I.; MIGDISON, A.A.; KAZAKOV, G.A.; MARKOVNIKOVA, M.B. Geochemistry of fluorine in the sedimentary cycle. Publ. American Geological Institute, *Geochemistry International*, v.11, n.6, p.1107-132, 1974.
- ROSA FILHO, E.F.; SALAMUNI, R.; BITTENCOURT, A.V.L. Contribuição ao estudo das águas subterrâneas nos basaltos do Estado do Paraná. *Bol. Par. Geoc.* Curitiba, v.37, p.22-52, 1988.
- SILVA, R.B.G. *Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu no Estado de São Paulo*. São Paulo, 1983. Tese de doutorado, USP. 133p.
- SOARES, P.C. *Tectônica sinsedimentar cíclica na Bacia do Paraná. Controles*. Tese para concurso ao cargo de Professor Titular da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1992, 148 p.
- SZIKSAY, M.; TEISSEDRE, J.M.; BARNER, U.; MATSUI, E. Geochemical and isotopic characteristics of springs and ground water in the state of São Paulo, Brasil. *Jour. of Hydrology*, v.54, p.823-32, 1981.
- TARDY, Y. Rapport sur la géochimie des eaux thermales d'Alsace et de Lorraine. Contract de la Commission des Communautés Européennes no 076-76 EGF, Strasbourg: Institut de Géologie, 96p., 1976.
- _____; DUBESSY J.; PLOT, D. Conditions d'utilisation des géothermomètres chimiques. Cas du massif de Plombières (France). Seminar on geothermal energy, Brussels, First results of projects funded by the European Communities, *EUR 5920*, v.2, p. 415-428, 1977.
- TEISSEDRE, J.M.; BARNER, U. Comportamento geotérmico e geoquímico das águas do aquífero Botucatu na Bacia do Paraná. *Revista de Águas Subterrâneas*, v.4, p.85-95, 1981.
- THOMAS Jr. J.; GLASS, H.D.; WHITE, A.W.; TRANDEL, R.M. Fluoride content of clay minerals and argillaceous earth materials. *Clays and Clay Minerals*, v.25, p.278-84, 1977.
- WHITE, D.E. Geochemistry applied to the discovery, evaluation and exploitation of geothermal energy resources. In: *Proc. U.N. Symposium on the development and utilization of geothermal resources*, Pise 1970, v.1, part 2, Geothermics, Spec. Iss. 2, p. 58-80, 1970.