

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**O Flúor em águas do Sistema Aquífero Serra
Geral no Rio Grande do Sul: origem e
condicionamento geológico**

Arthur Schmidt Nanni

ORIENTADOR: Dr. Ari Roisenberg

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Luiz Fernando Scheibe (UFSC)

Dr. José Luiz Flores Machado (CPRM)

Dr. Nelson Amoretti Lisboa (UFRGS)

Tese de Doutorado apresentada como
requisito parcial para a obtenção do
Título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, maio de 2008.

Nanni, Arthur Schmidt

O Flúor em águas do Sistema Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul: origem e condicionamento geológico./ Arthur Schmidt Nanni. – Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2008.

[127 f.]. il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, RS - BR, 2008.

1. Geoquímica. 2. Flúor. 3. Aquífero Serra Geral. 4. Rio Grande do Sul. I. Título.

**Catálogo na Publicação
Biblioteca do Instituto de Geociências - UFRGS
Renata Cristina Grun CRB 10/1113**

**“Não se resolve um problema
com o mesmo raciocínio que o
criou.”**

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

À Grasi, pelo incomensurável companheirismo e apoio às decisões da vida.

A minha família, que sempre me apóia sem medir esforços.

Ao Ari (meu velho) e ao Pedro, pela paciência e desafio de encaminhar mais um pesquisador.

À Paula, pelo companheirismo e auxílio ao longo dessa caminhada.

À CORSAN, SOPS-RS/PAP, SEMA-RS/DRH, pelo fornecimento das informações acerca dos poços de captação de águas subterrâneas.

À equipe da Divisão de Saúde Bucal da SES/RS, pelo auxílio à pergunta científica.

Aos colegas da 105, pelo companheirismo e apoio nas discussões geológicas.

À FEPAM, pela compreensão da importância do tema em suas atividades de gestão ambiental.

Às todas empresas que permitiram a amostragem e análise de águas subterrâneas de seus poços.

Aos inúmeros projetos de software livre que viabilizaram a interpretação e confecção dos conteúdos aqui apresentados.

Ao Núcleo de Assessoria em Estatística (NAE-UFRGS) pelo apoio ao entendimento indispensável do grande campo amostral estudado.

RESUMO

A escassez das águas e o aumento da população humana demandam novas fontes potáveis de água. O flúor em águas, assim como outros elementos, pode ser benéfico à saúde humana, mas torna-se tóxico quando ingerido em excesso.

O principal objetivo desta pesquisa foi compreender melhor a distribuição do flúor e sua associação com tipos hidroquímicos na região meridional do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG), que atende boa parte do consumo público no Estado do Rio Grande do Sul, no sul do Brasil. Devido a sua posição estratégica e alta vulnerabilidade, as águas deste recurso hídrico devem ser gerenciadas de forma eficiente, procurando manter os aspectos quali-quantitativos das águas. Assim, águas subterrâneas com concentrações anômalas de fluoreto e padrões de mistura de águas foram estudados no SASG, usando quatro aspectos: análise fatorial de componentes principais (AFCP), análise tectônica, interpretação hidroquímica de dados de águas subterrâneas e isótopos estáveis de poços profundos. Todos estes aspectos foram interpretados em ambiente de sistema de informação geográfica (SIG).

A AFCP foi aplicada para 309 resultados químicos de águas subterrâneas. Correlações entre sete parâmetros químicos foram estatisticamente analisadas. O modelo para quatro componentes foi adotado por explicar 81% da variância. A Componente 1 representa águas bicarbonatadas cálcicas e magnesianas com longo tempo de residência; a Componente 2, águas sulfatadas e cloretadas com cálcio e sódio; a Componente 3, águas bicarbonatadas sódicas e a Componente 4 é caracterizada por águas sulfatadas sódicas com altas concentrações de fluoreto. Seis fácies hidroquímicas foram identificadas. Estas fácies sugerem duas fontes de fluoreto diferentes. A distribuição espacial das componentes mostra ocorrências de fluoreto em elevadas concentrações ao longo de sistemas de falhas. São propostos dois novos sistemas de falhas na porção central do SASG. Além disso, verifica-se um aumento das concentrações de fluoreto de acordo com a profundidade de captação d'água nos poços.

A análise tectônica mostrou a relação entre as fácies hidroquímicas identificadas e o controle regional de fraturas. A metodologia aplicada revelou de forma satisfatória o padrão de misturas hidroquímicas presentes no SASG.

Os padrões de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ foram analisados em 28 amostras do SASG. Resultados de isótopos estáveis de águas do Sistema Aquífero Guarani (SAG) e de águas meteóricas foram utilizados para fins de comparação. A metodologia aplicada confirmou o complexo processo de mistura de águas entre o SASG e o SAG, a intensidade dos processos de recarga ascendente e sua relação com águas de recarga meteórica.

A metodologia aplicada permitiu estabelecer padrões hidrogeoquímicos em um complexo sistema aquífero fraturado e sugeriu, que o enriquecimento de fluoreto no SASG decorre da combinação de recarga ascendente em condições de alto confinamento e longo tempo de residência, associados a zonas de reduzida participação de recargas meteóricas.

A compreensão dos mecanismos de enriquecimento de fluoreto nas águas subterrâneas auxiliam como guias para decisões futuras de gerenciamento do SASG.

ABSTRACT

Water scarcity and increasing human consumption require exploitation of new water sources with adequate potability. Fluoride content in water, like other elements, is beneficial to human health but can be toxic when in excess.

The main aim of the current study is to understand the distribution of fluoride content and the association with hydrochemical types in the southernmost region of the fractured Serra Geral Aquifer System (SGAS), which supplies most of the public water consumption in the Rio Grande do Sul State, southern Brazil. Due to this strategic condition and to the high vulnerability, the groundwater resource should be efficiently managed, caring for maintenance of aquifer capacity and water quality. Thus, groundwater with high fluoride content and water mixture patterns were studied in the SGAS using four procedures, principal component analysis (PCA), tectonic scenery by structural approach, hydrochemical interpretation from groundwater chemical data, and stable isotope characteristics from deep wells. The whole scenery was interpreted on geographical information system (GIS) environment.

The PCA was applied to 309 groundwater chemical data informations. Correlations between seven hydrochemical parameters were statistically examined. A four-component model was suggested and explained 81% of the total variance. Component 1 represents calcium-magnesium bicarbonated groundwaters with long residence time; Component 2, sulfated and chlorinated calcium and sodium groundwaters; Component 3, sodium bicarbonated groundwaters; and Component 4, sodium sulfated with high fluoride groundwaters. Six hydrochemical facies were identified. These facies suggest two different fluoride sources. The spatial components distribution showed high fluoride concentration along the tectonic fault systems. Two new northeast fault systems are proposed in the SGAS central area. The fluoride concentration increases according to groundwater pumping depth.

Tectonic approach showed a close relationship between the defined hydrochemical facies and the regional fracture control. The applied methodology was able to explain the hydrochemical mixture dynamics in the SGAS.

The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ were analyzed in 28 SGAS samples to distinguish stable isotopes patterns. Data from meteoric waters and from the Guarani Aquifer System (GAS) were compared with the obtained SGAS data. This procedure confirms a complex water mixture between SGAS and GAS, the intensity of ascending water recharge process, and the relationship with the meteoric recharge.

The used methodology was able to establish hydrochemical patterns in a complex fractured aquifer system and suggested that the SGAS fluoride enrichment results from a combination of ascending groundwater recharge with high confinement conditions and long residence time, associated with zones where is lower the meteoric recharge.

The understanding of fluoride enrichment mechanisms in groundwater helps to a better management of the SGAS.

Sumário

1 Introdução.....	10
2 Justificativa.....	14
3 Objetivos.....	15
4 Considerações gerais sobre o flúor na natureza.....	16
4.1. Caracterização físico-química do flúor.....	16
4.2. O ciclo do flúor.....	17
4.3. O Flúor nos ambientes naturais.....	17
5 Estado da Arte.....	22
5.1. Estudos Anteriores.....	22
5.2. Aspectos estratigráficos da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul.....	25
5.3. Arcabouço tectônico.....	32
5.4. Aspectos hidrogeológicos.....	34
6 Metodologia de Trabalho.....	42
6.1. Aquisição de informações.....	42
6.2. Hidroquímica do SASG.....	43
6.3. Isótopos estáveis.....	45
6.4. Análise Estrutural.....	46
6.5. Análise estatística.....	49
6.6. Edição Gráfica.....	50
7 Artigos Submetidos.....	51
7.1. Submetido à Anais da Academia Brasileira de Ciências.....	51
7.2. Submetido ao Hydrogeology Journal.....	66
7.3. Submetido a Environmental Geology.....	86
8 Análise Integradora.....	102
9 Considerações finais.....	108

Referências Bibliográficas

Anexos

Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Dados climatológicos históricos médios para os quatro municípios adotados e resultados do balanço hídrico.....	12
Tabela 4.1. Minerais que contém flúor em sua composição, principal ocorrência e concentração média de flúor (Deer et al., 1997).....	18
Tabela 4.2. Faixas de concentração de flúor em rochas. Fonte: Gaciri & Davis (1993)..	20
Tabela 4.3. Concentrações médias de fluoreto nos principais ambientes aquáticos. Fonte: Hem (1985).....	21
Tabela 5.1. Características das unidades hidrogeológicas do SASG no RS (modificada de Lisboa, 1996).....	37
Tabela 6.1. Parâmetros analisados e metodologias utilizadas.....	43
Table 1. Correlation coefficient.....	57
Table 2. Rotated matrix with four components and characteristic parameters.....	58
Table 3. Components final cluster centers and clusters name reclassification.....	59
Table 1: Cluster central scores, dominant components and hydrochemical facies.....	72
Table 2. Fracture density intervals (km/100km ²).....	77
Tabela 8.1. Concentrações médias de cada parâmetro para as fácies hidroquímicas....	103

Índice de Figuras

Figura 1.1: Situação do SASG no estado do Rio Grande do Sul.....	11
Figura 1.2: Balanço hídrico normal mensal.....	12
Figura 1.3: Extrato do balanço hídrico mensal. A área em cinza revela excedente hídrico para todos meses.....	13
Figura 4.1. Trajetórias do fluoreto no ambiente (Weinstein & Davison, 2004).....	17
Figura 5.1. Principais estruturas tectônicas da Bacia do Paraná e as concentrações de fluoreto em águas do aquífero associado a Formação Botucatu (modificado de Usunoff, 2000).....	23
Figura 5.2. Duas possibilidades de origem de fluoreto em águas subterrâneas (A) pela evolução da alteração em falhas e (B) por ascensão de águas enriquecidas em fluoreto através de zonas de falhas (Kim, 2005).....	25
Figura 5.3. Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná no RS (modificado de Menezes, 2000).....	26
Figura 5.4. Estruturas primárias de derrames na Formação Serra Geral, zonas e níveis correspondentes.....	31
Figura 5.5. Principais estruturas tectônicas na Bacia do Paraná no RS: Arco de Rio Grande (1), Sinclinal de Torres (2), Leão (3), Lancinha- Cubatão (4), Perimbó (5), Torres-Posadas (6), Rio Uruguai (7) e Taquara-Verde (8 - modificado de Machado, 2005).....	32
Figura 5.6. Mecanismos de recarga do SASG e sua relação com o SAG e unidades permianas (baseado em Machado et al, 2002).....	36
Figura 5.7. Domínios hidrogeológicos do SASG no Rio Grande do Sul. (modificado de Lisboa, 1996 em Machado, 2005).....	37
Figura 5.8. Proporção de águas bicarbonatadas sódicas nas unidades hidrogeológicas e sua correlação com pH. As letras indicam as unidade hidrogeológicas comentadas na Tabela 5.1 e apresentadas na Figura 5.7.....	39
Figura 6.1: Correlação entre os resultados de flúor obtidos no laboratório Químioambiental (ISE) e no laboratório de Hidrogeoquímica da UFRGS (colorimétrico).....	45
Figura 6.2. Mapeamento das fraturas a partir de imagens de radar SRTM com luminosidades em 30° de inclinação segundo as direções NE (A), NW (B) e N (C). Em (D) estão as estruturas interpretadas.....	48
Figura 8.1. Concentrações médias de cada parâmetro para as seis fácies hidroquímicas diferenciadas e o grande grupo que contém as águas de recarga meteórica.....	104

1 | Introdução

A escassez dos recursos hídricos superficiais e a crescente demanda por águas que possuam qualidade para o consumo humano remetem-nos à busca de fontes adicionais deste recurso para a nossa sobrevivência.

A necessidade de conhecer bem os recursos hídricos subterrâneos é cada dia mais pujante, devido à crescente utilização de águas profundas no abastecimento público. O baixo custo com o tratamento e as técnicas de exploração cada vez mais acessíveis tornaram as águas subterrâneas objeto de consumo e sua exploração desenfreada vem acarretando inúmeros conflitos de uso.

Sob esta ótica a presente pesquisa procura estabelecer os condicionantes geológicos de distribuição do íon fluoreto nas águas do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) no Rio Grande do Sul. Cerca de 80% do abastecimento público das cidades situadas sobre a Formação Serra Geral é realizado através da exploração de águas do SASG (dados obtidos no Departamento de Pesquisas e Desenvolvimento da Superintendência de Recursos Hídricos e Meio Ambiente – DEPDE/SURHMA - CORSAN¹).

A área de pesquisa compreende um terreno de planalto ondulado, escarpado em seus limites e junto a vales de rios. Abrange cerca de 48% do território gaúcho, estendendo-se desde os 27°S a 31°S e de 50°W a 57°W, correspondendo a cerca de 164.207 Km² (Figura 1.1).

Segundo o sistema de Köppen, o Rio Grande do Sul se enquadra na zona fundamental temperada ou "C" e no tipo fundamental "Cf" ou temperado úmido. No Estado este tipo "Cf" se subdivide em duas variedades específicas, ou seja, "Cfa" e "Cfb". (Moreno, 1961).

A variedade "Cfa" se caracteriza por apresentar chuvas durante todos os meses do ano e possuir a temperatura média do mês mais quente superior a 22°C e a do mês mais frio superior a 3°C. A variedade "Cfb" também apresenta chuvas durante todos os meses do ano, tendo a temperatura média do mês mais quente inferior a 22°C e a do mês mais frio superior a 3°C. A variedade "b" se restringe ao planalto basáltico superior e ao Escudo Sul-Riograndense, enquanto que as demais áreas pertencem à variedade "a".

1 Companhia Riograndense de Saneamento

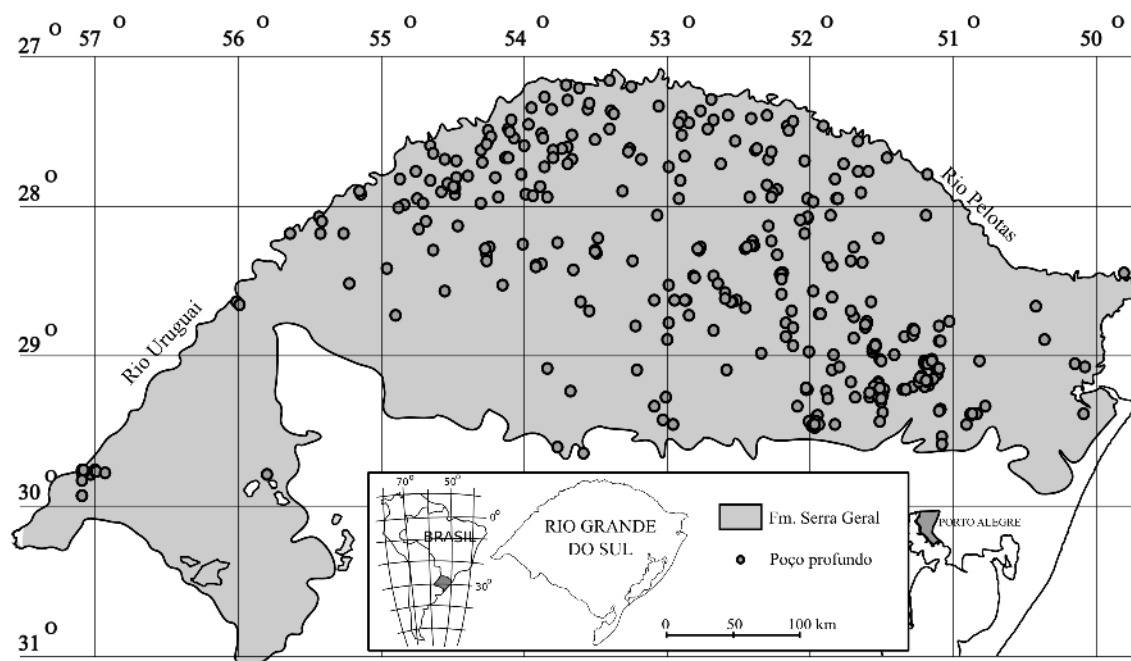


Figura 1.1: Situação do SASG no estado do Rio Grande do Sul.

A precipitação média anual na região é de aproximadamente 1808mm, sendo abril o mês com menor precipitação (127mm) e setembro o de maior (184mm).

Os dados do balanço hídrico histórico (1961 a 1990) da área de estudo foram calculados através do método desenvolvido por Thornthwaite & Mather (Sentelhas et al., 1998). A determinação do balanço hídrico é uma das várias maneiras de se monitorar o armazenamento de água no solo. O estudo é feito através da contabilização do suprimento natural de água ao solo pela chuva (P) e da demanda atmosférica pela evapotranspiração potencial (ETP). Considera-se um nível máximo de armazenamento ou capacidade de água disponível (CAD), neste caso, de 78mm, valor compatível com solos argilosos. O balanço hídrico fornece estimativas da evapotranspiração real (ETR), da deficiência hídrica (DEF), do excedente hídrico (EXC) e do armazenamento de água no solo (ARM).

Os dados médios que definem o balanço hídrico para quatro municípios (Caxias do Sul, Bom Jesus, Iraí e Passo Fundo) inseridos na área de estudo, foram extraídos do *website* do Núcleo de Monitoramento Agroclimático – NURMA (Tabela 1.1).

Tabela 1.1. Dados climatológicos históricos médios para os quatro municípios adotados e resultados do balanço hídrico.

Meses	T °C	P mm	N horas	ETP*	P-ETP mm	NEG**	ARM mm	ALT mm	ETR mm	DEF mm	EXC mm
Jan ³⁰	21,5	153,8	13,8	110,19	43,6	0,0	100	0,00	110,2	0,0	43,6
Fev ²⁸	21,6	157,0	13,3	99,94	57,1	0,0	100	0,00	99,9	0,0	57,1
Mar ³¹	20,2	148,8	12,6	93,40	55,4	0,0	100	0,00	93,4	0,0	55,4
Abr ³⁰	17,1	127,0	11,7	62,14	64,9	0,0	100	0,00	62,1	0,0	64,9
Mai ³¹	14,0	132,8	10,9	41,84	90,9	0,0	100	0,00	41,8	0,0	90,9
Jun ³⁰	12,2	140,5	10,3	30,07	110,4	0,0	100	0,00	30,1	0,0	110,4
Jul ³¹	12,4	143,0	10,2	31,73	111,3	0,0	100	0,00	31,7	0,0	111,3
Ago ³¹	13,5	164,0	10,6	38,66	125,3	0,0	100	0,00	38,7	0,0	125,3
Set ³⁰	14,7	184,3	11,4	46,78	137,5	0,0	100	0,00	46,8	0,0	137,5
Out ³¹	17,0	164,8	12,3	67,26	97,5	0,0	100	0,00	67,3	0,0	97,5
Nov ³⁰	18,9	142,0	13,1	83,83	58,2	0,0	100	0,00	83,8	0,0	58,2
Dez ³¹	20,7	151,0	13,7	105,32	45,7	0,0	100	0,00	105,3	0,0	45,7
TOTAIS	203,6	1808,8	144,1	811,16	997,6	Nula	1200	0,00	811,2	Sem déficit	997,6
MÉDIAS	17,0	150,7	12,0	67,60	83,1		100,0	67,6	83,1		

^{xx} = número de dias no período (mês).
* Thornthwaite (1948) em Sentelhas et al. (1998).
** - Negativo acumulado – soma dos valores negativos de P-ETP.

Os dados utilizados (Tabela 1.1) plotados em gráfico apresentam o balanço hídrico climatológico completo, plotando-se P, ETP e ETR na forma de linhas (Figura 1.2).

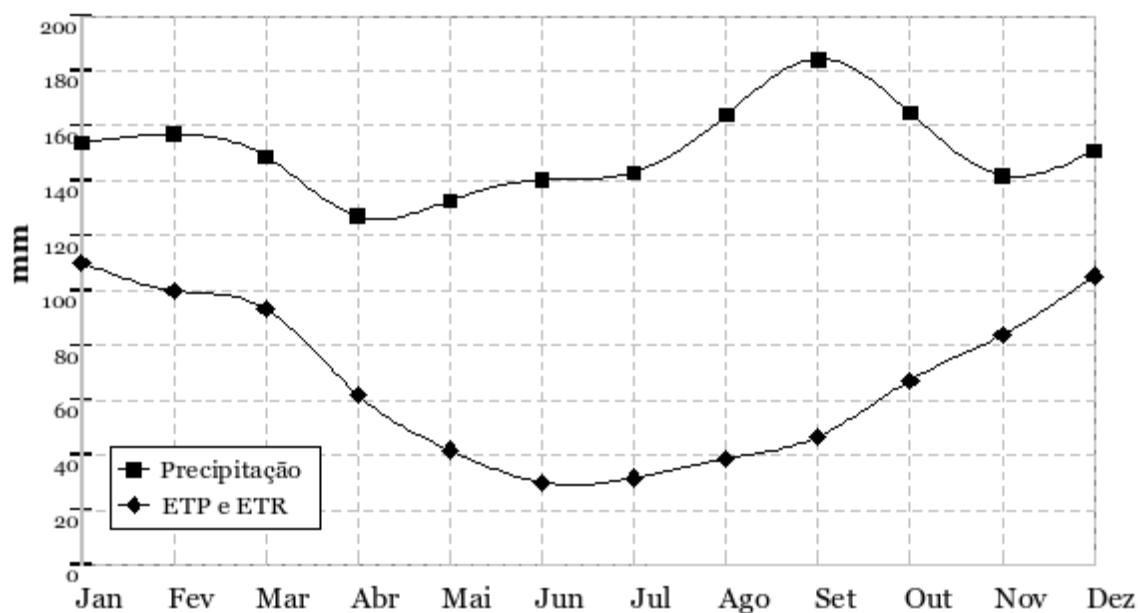


Figura 1.2: Balanço hídrico normal mensal.

O extrato do balanço hídrico (Figura 1.3), plotando-se -DEF e EXC, possibilita visualizar os períodos de retirada de água do solo (alteração negativa) e de reposição de água no solo (alteração positiva).

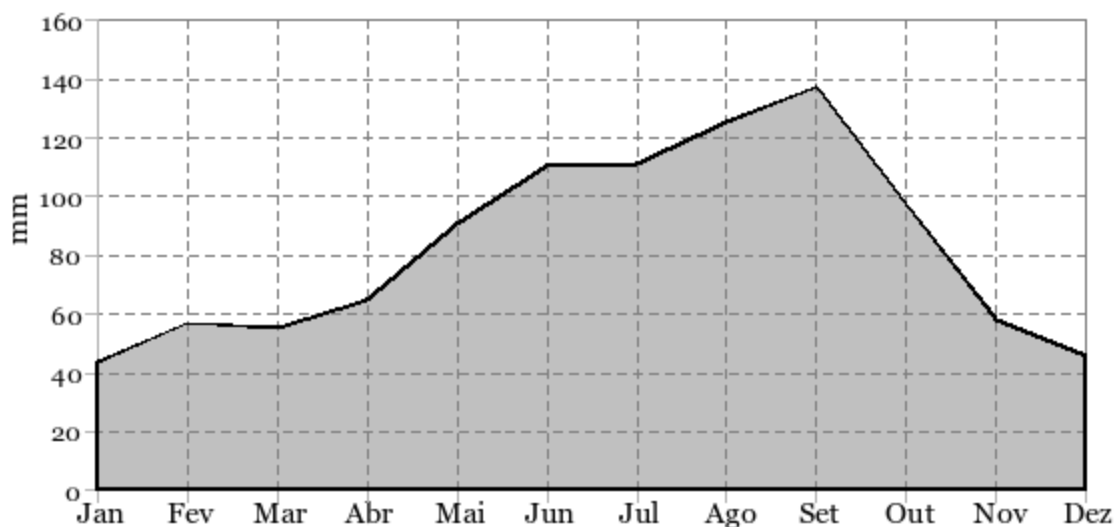


Figura 1.3: Extrato do balanço hídrico mensal. A área em cinza revela excedente hídrico para todos meses.

O balanço hídrico revela para a área de estudo excesso hídrico para todos os meses. Os meses de verão (novembro a março) apresentam as menores taxas e as maiores são registradas entre o final do inverno e início da primavera (agosto e setembro).

2 | **Justificativa**

As características químicas das águas subterrâneas refletem os meios por onde percolam, guardando uma estreita relação com as litologias que mantém contato e com os produtos das atividades humanas adquiridos ao longo do trajeto.

O lamentável nível de degradação em que se encontram os recursos hídricos superficiais, devido a sua má utilização, à pressão do crescimento das populações e ao equivocado modelo de desenvolvimento, que maximiza a exploração de recursos naturais, impõe cada dia mais uma busca desenfreada por fontes de águas subterrâneas.

Muitos trabalhos têm abordado a importância da água para a manutenção da vida no planeta, e muito tem sido discutido para melhorar o gerenciamento deste recurso. Por se tratar de uma fonte estratégica, talvez a última capaz de suprir esta crescente demanda, a água subterrânea se apresenta como uma saída para a questão da perda da potabilidade das águas superficiais.

A ocorrência de teores de flúor impróprios ao consumo humano em águas exploradas do SASG tem causado uma intensa discussão quanto sua origem e distribuição no aquífero. O aparecimento de teores anômalos em algumas regiões do Rio Grande do sul e também dos estados de Santa Catarina, Paraná e São Paulo, vem causando sérios problemas de saúde pública e dispêndio de finanças públicas na busca de alternativas para o abastecimento das comunidades, sobretudo rurais.

Os órgãos públicos competentes, responsáveis pelo abastecimento de água, procuram respostas orientativas para otimizar investimentos públicos na melhoria da infraestrutura de captação de águas subterrâneas, bem como com a qualidade da água que será servida à população. Assim, urge um esforço técnico que possibilite orientar a instalação de novos pontos de captação de águas subterrâneas, que atendam os padrões de potabilidade para o consumo humano.

O flúor é essencial para a saúde humana quando ingerido continuamente em pequenas dosagens, mas em quantidades excessivas, pode originar efeitos contrários, causando enfermidades diversas. Uma vez dissolvido em água, o fluoreto pode causar desde fluorose dental e até óssea.

3 | Objetivos

O objetivo principal da pesquisa é contribuir com o entendimento a respeito da origem e dos padrões de distribuição geoquímica de fluoretos na região de ocorrência do SASG no Estado do Rio Grande do Sul, apontando as possíveis causas do seu enriquecimento.

A hipótese de pesquisa está alicerçada no enriquecimento de fluoreto por intermédio de estruturas geológicas de âmbito regional, sendo fluoreto nesse caso, oriundo de outras formações geológicas sotopostas à Formação Serra Geral. A possibilidade de origem de flúor através da ação antropogênica, sobretudo em áreas onde sobressaem as atividades de suinocultura, produção de fumo e monoculturas extensivas, a utilização de fertilizantes fosfatados, foi contemplada em pesquisa específica (Marimon, 2006) e não será aqui abordada.

A pesquisa poderá ainda servir como instrumento orientador para a exploração de águas do SASG, uma vez que tem a intenção de indicar condições hidrogeoquímicas, geológicas e produtivas, apropriadas à locação de poços tubulares profundos com intuito de abastecimento público.

4 | Considerações gerais sobre o flúor na natureza

4.1. Caracterização físico-química do flúor

O flúor é um constituinte de ampla distribuição não só encontrado em todos os tipos de rochas e em águas, em diferentes quantidades, mas também em inúmeros organismos vivos. A concentração de fluoreto em águas naturais resulta do equilíbrio entre estas e os minerais das rochas que as reservam, da capacidade destes minerais em liberar flúor para a solução ou, ao contrário, de absorver este elemento da solução.

O flúor é o elemento mais leve do grupo dos halogênios, porém seu comportamento químico é distinto do grupo, sendo que algumas destas características são aparentes nas águas naturais (Lucas, 1988). É o mais eletronegativo dos elementos químicos, formando íons fluoreto em soluções. Não são conhecidos outros estados de oxidação, no entanto, variedades como a forma HF em águas de baixo pH são detectadas. Pode, ainda, ocorrer na forma de complexos formando ácido silícico, também em condições de baixo pH. Há a formação de estruturas de coordenação quatro ou seis, como SiF_6^{-2} ou SiF_4° , sendo que a primeira predomina em ambientes vulcânicos (Roberson & Barnes, 1978). Em condições ambientais de superfície é mais freqüente encontrar formando complexos com alumínio, ferro e boro, em meios ácidos (Pitter, 1985). Ocorre naturalmente como um único isótopo com número de massa 18,998. O flúor é um elemento tipicamente litófilo e em suas mais altas concentrações, 850 - 1200 ppm, é encontrado em rochas ígneas alcalinas, ácidas e intermediárias. Quase nunca ocorre no estado elementar; a única ocorrência conhecida é em Wolsendorf, Bavária, e está associado a depósitos de fluorita (CaF_2), onde o elemento ocorre no retículo cristalino daquele mineral como produto do bombardeamento radioativo de minerais paragenéticos de urânio. Então, a quase totalidade do flúor natural ocorre de forma combinada e, principalmente, em fase sólida, formando compostos por ligações iônicas.

Como características físicas, o flúor (F_2), elemento livre, apresenta cor amarelo-claro e é altamente corrosivo, reagindo com praticamente todas substâncias orgânicas e inorgânicas. Além de ter características de odor pungente, detectável em concentrações de 20 µg/L, que é abaixo da concentração prejudicial à saúde. Seu ponto de ebulição é $-188,13^{\circ}\text{C}$ e o de fusão é $-219,61^{\circ}\text{C}$; a densidade no estado líquido é de 1,512 e a entalpia

de dissociação é de 37,7 Kcal.

4.2. O ciclo do flúor

O flúor é liberado das rochas por meio do intemperismo e migra para as águas. Neste processo, a solubilidade e a hidrólise dos minerais são importantes. Os minerais de maior solubilidade ou alterabilidade disponibilizam maiores quantidades de flúor para as soluções percolantes. Se a solubilidade ou alterabilidade dos minerais é baixa, o fluoreto é liberado lentamente para a solução e, neste caminho, pode ficar retido temporariamente nos minerais de argila.

Por esta razão, as águas continentais têm baixas concentrações do elemento e o transporte dos continentes aos oceanos é mais eficiente através de partículas em suspensão nos rios do que em solução. Nos oceanos, o íon fluoreto é trazido pelas chuvas e rios e removido pela incorporação nos organismos carbonáticos ou fixado nas argilas. A formação de fosforitos em ambiente marinho constitui-se em importante depósito sedimentar composto predominantemente de flúor-apatita. O ciclo do fluoreto é apresentado na Figura 4.1.

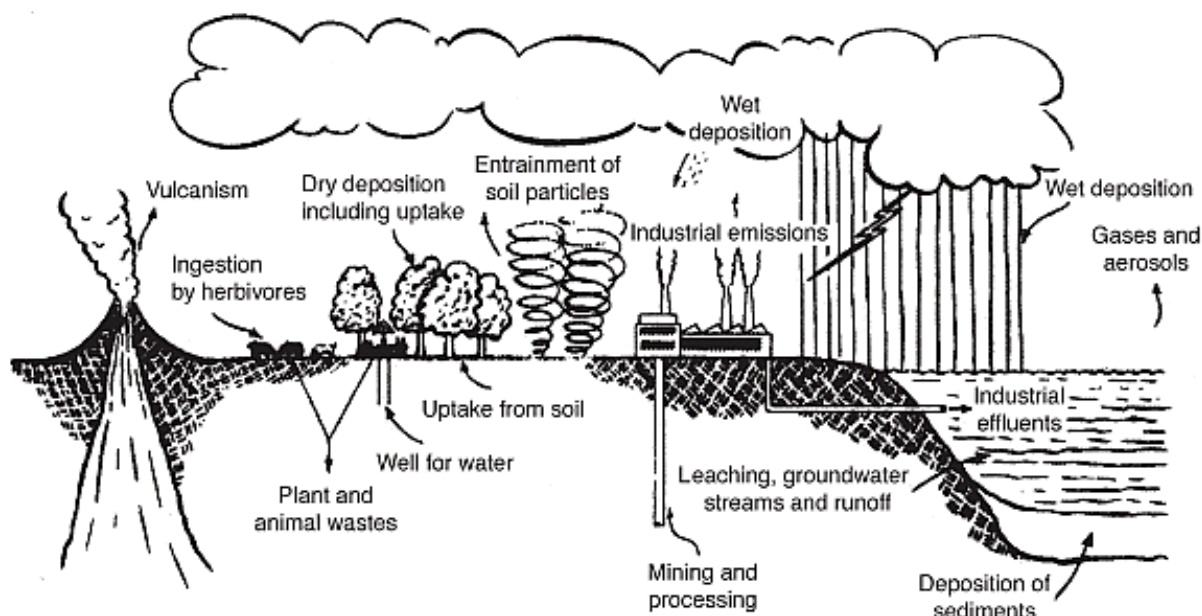


Figura 4.1. Trajetórias do fluoreto no ambiente (Weinstein & Davison, 2004).

4.3. O Flúor nos ambientes naturais

O Flúor ocorre nos mais diversos ambientes e participa em distintos processos, como

destacamos a seguir.

4.3.1. O flúor em rochas e minerais.

Nos minerais, os íons fluoreto e OH^- tem raio iônico muito similar, permitindo substituições isomórficas nas posições da oxidrila. O flúor também pode ser o ânion, maior em alguns minerais como fluorita (CaF_2), e topázio ($\text{Al}_2\text{F}_2(\text{Si})_4$). Apatita, micas, e anfibólios nas rochas ígneas são freqüentes e respondem pelos teores de flúor encontrados.

Concentrações de flúor determinadas em rochas comuns variam de <100 a >1000 ppm. Foram registrados teores de 180 ppm para em arenitos, 180, 210 ppm em andesitos, 220 ppm em calcários, 260 ppm em dolomitas, 360 ppm em basaltos e 800 ppm em xistos (Weinstein & Davison, 2004).

Em minerais (Tabela 4.1) como fluorita, micas, apatitas e anfibólios, o flúor pode trocar com o radical hidroxila na estrutura cristalina durante a sua cristalização. A alteração por hidrólise pode aumentar a concentração de fluoreto nas águas sub-superficiais. Da mesma forma, ao longo do curso de migração destas águas, novos minerais de flúor podem precipitar, como fluorita - CaF_2 , sellaita - MgF_2 e fluorapatita - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Tabela 4.1. Minerais que contém flúor em sua composição, principal ocorrência e concentração média de flúor (Deer et al., 1997).

Mineral	Ocorrência	Concentração de flúor (%)
Anfibólio (eckermanita)	Nefelina-sienito	2,69
Anfibólio (hornblenda)	Rocha ultrabásica	0,50
Anfibólio (oxi- hornblenda)	Latito	0,35
Anfibólio (pargasita)	Calcário metamorfizado	1,90
Anfibólio (riebeckita)	Aegerina-riebeckita sienito	0,30
Biotita	Quartzo latito	1,11
Biotita	Granito	0,85
Clorapatita	Quartzo-diorito	1,15
Criolita (Na_3AlF_6)	Filão e Granito	30
Esfeno	Areia de praia	0,67
Flogopita	Mármore	0,62
Fluorapatita	Veio hidrotermal	3,73
Fluorita (CaF_2)	Veio e granito	49
Francolita (flúor-carbonatoapatita)	Lava alterada	5,60
Hidroxi-apatita	Terraço hidrotermal	0,16

Mineral	Ocorrência	Concentração de flúor (%)
Hidroxi-fluorapatita	Piroxênio-granulito	1,63
Lepidolita	Pegmatito	6,85
Manganoapatita	Pegmatito	3,41
Muscovita rósea	Pegmatito	0,91
Topázio	Riolito e veio hidrotermal	13,23 - 20,37
Turmalina (schorlita e rubelita)	Pegmatito	0,98

Estudos realizados com os complexos de alumínio, boro e ferro (Pitter, 1985) demonstraram serem estas as formas de flúor menos biologicamente ativas, pois formam ligações muito fortes em solução e não se dissociam para gerar o íon fluoreto.

Estimativas anuais de emissões de HF oriundas de vulcões mostram resultados na faixa de 7000 a 8600 kt (Halmer et al., 2002 em Weinstein & Davison, 2004). Entretanto, as concentrações decrescem rapidamente com a distância a partir do ponto de emissão, ficando restritas a poucos quilômetros.

O HF é a principal forma de flúor emitida por vulcões, mas outras formas como fluoreto de amônia (NH_4F), tetrafluoreto de sílica (SiF_4), fluorsilicato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), fluorsilicato de sódio (NaSiF_6), fluorsilicato de potássio (K_2SiF_6), e fluorborato de potássio (KBF_4) são também verificadas. Ainda são reportadas a presença de fluoretos de sódio (NaF), fluoreto de potássio (KF), fluoreto de magnésio (MgF_2) e fluoreto de cálcio (CaF_2 ; Roholm, 1937 em Weinstein & Davison, 2004).

Em regiões de vulcanismo recente (Indonésia, Vesúvio, Katmai, Islândia, Havaí, México e Cordilheira dos Andes) são registrados altos teores de HF, sobretudo restritos a fumarolas ácidas e após eventos eruptivos, como uma significativa fonte de flúor da atmosfera (Vinogradov, 1959 em Licht, 2001) e conseqüente transferência para outros meios, como águas e solos.

A Tabela 4.2 apresenta faixas de concentrações de fluoreto nos principais tipos de rochas ígneas. A fluorita, como produto de cristalização tardia associada à calcita, piritita, apatita, barita, esfalerita, galena, calcedônia e quartzo, ocorre em rochas ígneas, como granitos, sienitos, pegmatitos e *graisens* (Deer et al., 1997). Pode também ser encontrada em drusas e cavidades de rochas vulcânicas. Nestas, foram registradas

concentrações de até 400 ppm em obsidianas no ambiente geologicamente ativo do *Rift* do Leste Africano (Macdonald & Gibson, 1969 em Gizaw, 1996). Nos pegmatitos graníticos foi determinada a temperatura de cristalização entre 45^o-55^oC. Em rochas alcalinas, a fluorita ocorre sob forma de veios ou disseminada em rochas do tipo nefelina-sienitos e carbonatitos. Em rochas metamórficas, a fluorita foi reconhecida dispersa na matriz de mica xistos silicificados

Em rochas sedimentares, o flúor é reportado por Hem (1985) para os tipos litológicos a seguir: arenitos – 220 ppm; folhelhos – 560 ppm; rochas carbonáticas – 112 ppm; carvão – de 40 a 480 ppm, e fosforitos de 22.400 a 41.000 ppm de flúor.

Em arenitos, foi relatada a presença de fluorita como constituinte do cimento, possuindo origem epigenética e temperaturas de formação entre 83^o e 115^oC. Ainda nas rochas sedimentares é encontrada em sedimentos calcários ricos em óleo.

Tabela 4.2. Faixas de concentração de flúor em rochas. Fonte: Gaciri & Davis (1993).

Teor de SiO ₂	Ácidas	Intermediárias	Básicas	Outros litotipos
Valor médio em ppm	790	210	360	Ultrabásicas 100
Litotipos mín. – máx.	Riolitos 260-1080	Andesitos 180-505	Basaltos 180-540	Carbonatitos 2,8 – 4,4%
	Ignimbritos 2750	-	Basaltos picríticos 820	Fonolitos 1100-1950

4.3.2. O flúor em águas

Em decorrência do intemperismo, a interação rocha-solo-água pode favorecer ao enriquecimento em fluoreto nas águas subterrâneas, em muitos casos constituindo um problema de saúde pública. Em águas subterrâneas de gnaisses e granitos da Índia foram encontradas concentrações da ordem de 3,5 mg/L. Estas concentrações refletem uma proporção média de 0,8% do total de flúor determinado em rocha (Jacks et al., 2005). Adicionalmente, fontes antropogênicas, tais como a agricultura, através da aplicação de fertilizantes, fontes industriais, como a da indústria de alumínio e da fabricação de fertilizantes, podem aumentar substancialmente o teor de fluoreto.

Águas de fontes hidrotermais freqüentemente apresentam altas concentrações deste elemento.

A Tabela 4.3 apresenta concentrações médias deste elemento em ambientes aquáticos.

Tabela 4.3. Concentrações médias de fluoreto nos principais ambientes aquáticos. Fonte: Hem (1985).

Águas não poluídas	Concentrações médias – mg/L
Águas superficiais	0,1 - 0,4
Maioria dos rios do mundo	0,01 – 0,02
Águas subterrâneas	0,1 – 3,0
Oceanos	0.3 - 1.3

A grande variação de concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas vem sendo há muito tema de discussões sobre sua origem. Os estudos procuram relacionar esta questão a diferentes hipóteses: filiação litoquímica, controle tectônico e também a contribuição antrópica. O registro de fluoreto em águas subterrâneas é reflexo de inúmeros fatores. Dentre estes podem ser destacados:

- quimismo da rocha fonte;
- hidrotermalismo;
- tempo de residência;
- profundidade da captação;
- trajetórias de fluxo;
- condições hidrológicas das trajetórias.

5 | Estado da Arte

5.1. Estudos Anteriores

O enriquecimento em fluoreto em águas subterrâneas, através da interação água-rocha com prolongado tempo de residência, é bastante aceito no meio científico (Kim, 2005; Carrilo-Rivera et al., 2002; Fraga, 1992).

Fraga (1992) considerou a hipótese de filiação litoquímica para as altas concentrações de fluoreto, atreladas à acumulação de águas evaporadas em zonas de fluxo lento no SASG no Estado do Paraná.

Águas subterrâneas em zonas profundas e confinadas com altas concentrações de Na^+ , alcalinidade, SO_4^{-2} , e Cl^- registram aumento também para fluoreto, como a concentração 13,3 mg/L encontrada em Presidente Prudente, SP (Sracek & Hirata, 2002).

O fluoreto é geralmente enriquecido em aquíferos associados a rochas granitóides e metamórficas do embasamento (Kim, 2005). O mesmo autor comenta o incremento deste íon com o aumento da profundidade.

Estruturas tectônicas pode influenciar as características das águas do SASG, bem como originar subprodutos de mistura, sugerindo a influência de variadas assinaturas litoquímicas na composição final das águas (Bittencourt et al., 2003).

Altas concentrações de fluoretos são verificadas ao longo da fronteira Argentina-Uruguaí em águas do Sistema Aquífero Guarani - SAG (Pesce, 2002). A mistura de águas através de caminhos preferenciais definidos por controle geológico-estrutural, é uma das possibilidades de associação para este registro (Usunoff, 2000 - Figura 5.1).

O SAG confinado apresenta teores elevados de fluoreto, acima de 5 mg/L, detectados em alguns poços de grande profundidade (FGV, 1998 em ANA, 2005), como em Londrina (PR) e Presidente Prudente (SP). A origem deste flúor seria o processo de intemperismo de minerais oriundos de rochas granitóides (Silva et al., 2002 em ANA, 2005).

grandes drenagens.

[...]as assinaturas geoquímicas do arcabouço estrutural que refletem as diferenças entre o quimismo das principais direções de lineamentos estruturais do Paraná, adquirem grande importância se forem considerados nos trabalhos de prospecção e produção de água subterrânea. Assim, a exploração de aquíferos fraturados, deve levar em consideração os resultados obtidos na presente pesquisa, como base para uma investigação acurada da carga iônica da água do poço, principalmente no que concerne aos fluoretos. (Licht, 2001)

A similaridade entre composições de águas encontradas no SASG e SAG é possível através da comunicação hidráulica, através de grandes fraturas existentes no basalto com extensão vertical da ordem de 400-500m, que permitem a ascensão de águas de aquíferos sotopostos ao SASG, constituindo, assim, águas mineralizadas, oriundas de mistura (Szikszay et al, 1981).

A sobreposição do arcabouço estrutural e a hidrogeoquímica do fluoreto evidenciou uma forte consistência entre áreas com fluoreto anômalo e estruturas tectônicas (Licht, 2001). O autor também menciona que em algumas intersecções de lineamentos com direções NE e NW, no Estado do Paraná, é verificada a mesma relação.

Em testes de campo para acompanhar o comportamento dos elementos químicos ao longo do tempo, Carrillo-Rivera et al. (1996) constataram uma forte correlação positiva do fluoreto com sódio, temperatura e condutividade elétrica em águas subterrâneas de aquíferos associados a rochas vulcânicas, essencialmente sobre zonas de falhamento, na região de Sierra Madre Oriental no México.

O entendimento dos processos envolvidos na mobilização de fluoreto em aquíferos permite constatar que, na grande maioria dos casos, estes atuam simultaneamente (Kim, 2005). Pelo menos duas hipóteses são bem aceitas: o enriquecimento em fluoreto a partir de zonas de alteração ao longo de falhas em rochas que contenham fluoreto em sua estrutura química (Figura 5.2 A) e a ascensão de águas profundas, enriquecidas em fluoreto por meio de zonas de falhas (Figura 5.2 B).

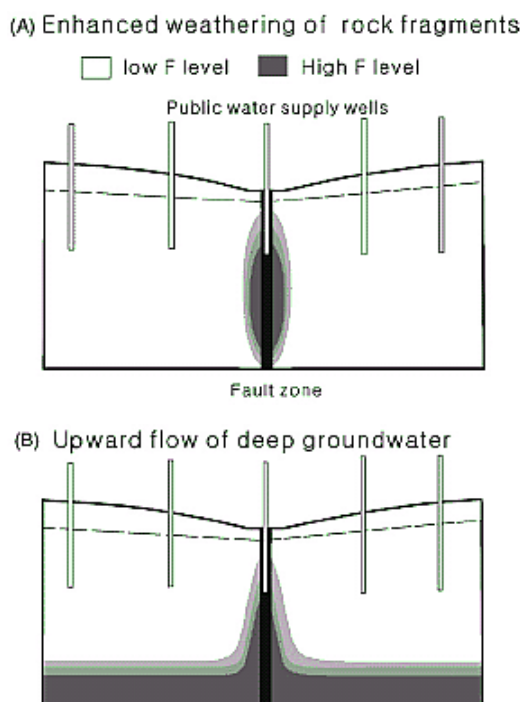


Figura 5.2. Duas possibilidades de origem de fluoreto em águas subterrâneas (A) pela evolução da alteração em falhas e (B) por ascensão de águas enriquecidas em fluoreto através de zonas de falhas (Kim, 2005).

O fato de haver a interconexão entre SAG e SASG não implica, necessariamente, na ocorrência generalizada de altos índices de fluoreto no segundo, uma vez que o enriquecimento em fluoreto ocorre localmente nas águas do SAG em quantidades suficientes para tal (Araújo et al., 1999).

5.2. Aspectos estratigráficos da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul

As variações de fluoreto registradas no SASG remetem ao estabelecimento de vínculos entre a geologia e a química das águas do SASG e de outras formações da Bacia do Paraná, sotopostas à Formação Serra Geral. Por esta razão, será apresentada e descrita uma breve síntese da estratigrafia da Bacia do Paraná, contemplando com uma descrição das unidades que podem imprimir características hidroquímicas próprias. No Rio Grande do Sul, a Bacia do Paraná apresenta coluna estratigráfica compreendida entre o Carbonífero pelo Grupo Itararé e a Formação Tupanciretã (Figura 5.3). Nesta coluna não é apresentada a Formação Tupanciretã por não ser interceptada pelo perfil descrito. Além disso, esta Formação é um subproduto de alteração da Formação Serra

Geral, compreende pacotes de espessura delgada e ocorre de forma restrita na porção centro-oeste da área de estudo.

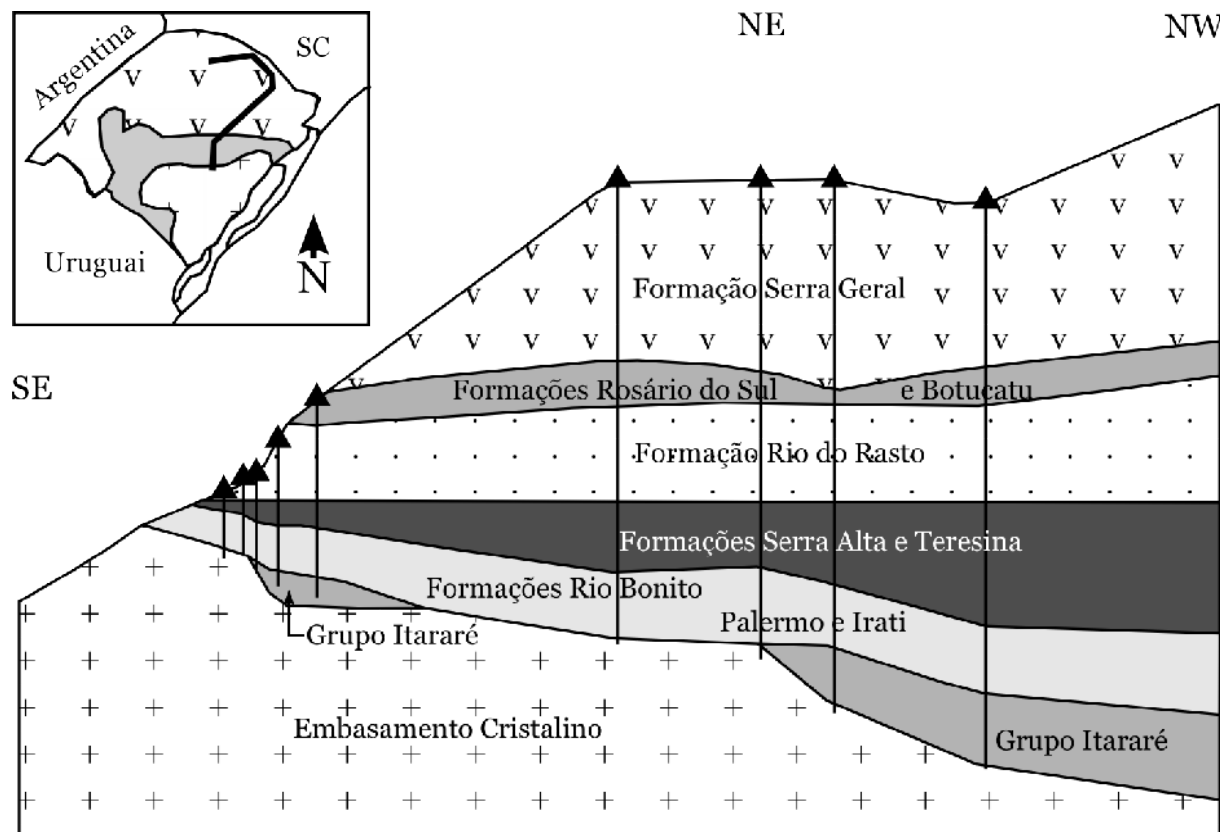


Figura 5.3. Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná no RS (modificado de Menezes, 2000).

5.2.1. Grupo Itararé

5.2.1.1. Formação Rio do Sul

Esta unidade é caracterizada por sedimentos essencialmente argilosos que ocorrem na parte superior do Grupo Itararé. A parte basal é constituída por folhelhos e argilitos cinza escuros, localmente com aspecto varvítico e a porção superior de argilitos, folhelhos várnicos, ritmitos, arenitos finos e diamictitos (Schneider et al., 1974). A Formação Rio do Sul assenta diretamente sobre o embasamento cristalino e o contato superior com a Formação Rio Bonito é concordante.

Esses depósitos são relacionados a ambiente essencialmente marinho, com influência de ambiente glacial. Por esta razão as águas subterrâneas nesta unidade são em geral duras e possuem caráter cálcico a magnésiano.

5.2.2. Grupo Guatá

5.2.2.1. Formação Rio Bonito

Apresenta, no Rio Grande do Sul três conjuntos litológicos distintos, que ocorrem tanto em associação vertical quanto interdigitados lateralmente ou mesmo isolados, fazendo com que, em cada região do Estado, a composição litológica da Formação apresente características particulares.

O primeiro conjunto litológico é formado, predominantemente, por arenitos médios e grossos, cinza-claros, arcoseanos, localmente conglomeráticos com grânulos e seixos de rochas sedimentares, ígneas e metamórficas. Siltitos cinza e cinza-esverdeados ou cinza-escuros e carbonosos com leitos e camadas de carvão, são de ocorrência subordinada, bem como conglomerados com matriz arenosa e seixos de diversas litologias. Ocorre normalmente na porção basal da Formação Rio Bonito em contato discordante com o embasamento Pré-Gondwânico.

O segundo conjunto é predominantemente pelítico, sendo constituído por siltitos cinzas a pretos, por vezes argilosos, maciços, mais raramente com interlaminações de arenitos e intercalações de leitos e camadas de carvão.

O terceiro conjunto litológico é constituído essencialmente por arenitos quartzosos a ortoquartzíticos acinzentados, finos a médios, localmente grossos, com grânulos e seixos dispersos. Subordinadamente, ocorrem leitos e camadas de siltitos cinzas com camadas de carvão.

O ambiente deposicional desta unidade no Rio Grande do Sul é predominantemente continental (flúvio-deltaico) com influência local de episódios transgressivos rápidos (Schneider et al., 1974). Em decorrência das características litológicas as águas subterrâneas da Formação Rio Bonito possuem elevados teores de sais dissolvidos, predominando os tipos químicos cloretados e sulfatados sódicos.

5.2.2.2. Formação Palermo

Esta unidade é constituída predominantemente por uma intercalação de siltitos acinzentados e quartzo-arenitos finos a médios com laminação ondulada. A deposição da Formação Palermo deu-se em condições de ambiente marinho de plataforma rasa,

recobrando, transgressivamente, toda a bacia e depositando-se em discordância sobre o embasamento Pré-Gonduânico.

As águas subterrâneas nesta unidade possuem salinidade elevada com conteúdo de sólidos totais dissolvidos da ordem de 800 a 1.500 mg/L, podendo alcançar em profundidade valores superiores a 10.000 mg/L (Machado, 2005).

5.2.3. Grupo Passa Dois

5.2.3.1. Formação Irati

Representa uma seqüência sedimentar pelítica, predominantemente de coloração cinza-escura a preta, associada a níveis com concreções carbonáticas e calcáreos argilosos concentrados na metade superior. O contato desta Formação com a Formação Palermo é concordante.

Os sedimentos que compõem esta unidade foram depositados em ambiente marinho raso, onde restrições da bacia propiciaram condições favoráveis à deposição de margas, calcários e folhelhos pirobetuminosos. Em decorrência, esta unidade comporta-se como um aquífero no qual as águas são predominantemente alcalinas e com elevados teores de sais dissolvidos.

5.2.3.2. Formação Estrada Nova

Composta, na porção superior, por folhelhos e siltitos cinzas com laminação plano-paralela e raros leitos de calcáreos impuros, siltitos carbonáticos e arenitos muito finos. Na porção inferior ocorrem siltitos cinza-escuros com intercalações de folhelhos, raros leitos de calcáreo e arenitos muito finos. Os contatos no topo e na base são transicionais com as Formações Rio do Rasto e Irati, respectivamente.

O ambiente deposicional desta formação é marinho de águas calmas. Esta condição confere às águas características semelhantes à da Formação Irati.

5.2.3.3. Formação Rio do Rasto

É constituída por uma seqüência de rochas sedimentares avermelhadas essencialmente clásticas. A porção basal da unidade é predominantemente pelítica com intercalações de lentes e camadas de arenitos finos; a porção superior é arenosa com camadas de pelitos intercaladas. O contato com a Formação Estrada Nova é transicional.

O ambiente de deposição desta unidade inicia como marinho raso, transicional para depósitos de planície costeira, gradando para flúvio-deltaicos, caracterizando regressão com o assoreamento paulatino da bacia.

5.2.4. Grupo Rosário do Sul

Constituído por depósitos continentais Permo-Triássicos, o Grupo Rosário do Sul é composto litoestratigraficamente pelas Formações Sanga do Cabral, Santa Maria e Caturrita.

A Formação Sanga do Cabral estende-se pela porção central e oeste do Estado com espessuras que variam de 50 a 100 metros. Na porção central do Estado esta unidade é caracterizada predominantemente por rochas sedimentares finas (pelitos argilosos a sílticos), enquanto à oeste a sedimentação é mais grosseira, compreendendo na base conglomerados intraformacionais e arenitos conglomeráticos com estratificações cruzadas e planares.

O ambiente deposicional, como sugerem os perfis estratigráficos, é de depósitos fluviais entrelaçados, provavelmente preenchendo vales. Em decorrência das características físicas as rochas desta unidade comportam-se diferencialmente entre aquícludes e aquíardos no oeste e no centro do Estado, fornecendo águas ácidas e bicarbonatadas com teores relativamente baixos em sólidos totais.

A Formação Santa Maria compreende arenitos de canais fluviais de baixa a moderada sinuosidade no Membro Passo das Tropas (porção basal) e litofácies pelíticas de planícies de inundação, ricas em vertebrados fósseis e horizontes de paleossolos do Membro Alemoa (porção de topo).

O Membro Passo das Tropas é constituído por arenitos róseos de granulometria grossa a média com estratificação cruzada acanalada e planar de pequeno a grande porte. Os arenitos são feldspáticos e apresentam-se com porosidade elevada. Em locais, aparecem argilitos, que capeiam as camadas de arenitos e criam condições de semi-confinamento.

As águas desta unidade litoestratigráfica são alcalinas a fortemente alcalinas com caráter bicarbonatado sódico ou mesmo cálcico nas áreas de afloramento, tendendo a cloretadas sódicas em profundidade. Os sólidos totais dissolvidos situam-se na faixa de

160 mg/L. Na porção leste de ocorrência desta unidade podem ser registrados teores elevados de fluoretos que alcançam até 13 mg/L (Marimon, 2006).

O Membro Alemoa é representado por siltitos argilosos vermelhos, maciços ou pobremente laminados com frequentes concreções de calcáreos e veios de carbonatos e delgadas camadas lenticulares de arenitos finos. As características litológicas e em especial as baixas porosidade e permeabilidade e sua condição de confinante em relação ao Membro Passo das Tropas conferem a esta unidade a condição de aquioclude.

A Formação Caturrita (Faccini, 2000 em Giardin & Faccini, 2004) é constituída predominantemente por uma seqüência avermelhada de arenitos finos com pequena incidência de pelitos com estratificação cruzada acanalada e planar. Esta formação é depositada em ambientes de sistemas fluviais de canais isolados a meandranes e deltas lacustres de pequenas dimensões. A porosidade dos arenitos da Formação Caturrita confere condições razoáveis de armazenamento e exploração de água com vazões de 3,0 a 6.6 m³/h, podendo alcançar valores superiores em condições de confinamento (Machado, 2005).

5.2.5. Grupo São Bento

5.2.5.1. Formação Botucatu

É constituída por arenitos eólicos avermelhados, finos e médios, normalmente bimodais, quartzosos, friáveis, com grãos bem arredondados. Localmente e com maior freqüência na porção basal, ocorrem arenitos mal selecionados. A estratificação cruzada de grande porte é a estrutura sedimentar característica desta unidade. O contato inferior com o embasamento Pré-Gonduânico e com as Formações Rio do Rasto e Rosário do Sul é discordante.

As águas subterrâneas desta unidade são do tipo bicarbonatadas cálcicas a mistas e cloretadas sódicas com valores baixos de sólidos totais dissolvidos que, em geral, aumentam com o grau de confinamento e distância das áreas de recarga direta (aflorantes).

5.2.5.2. Formação Serra Geral

A Formação Serra Geral é produto de um dos mais importantes eventos de magmatismo

basáltico ocorridos no planeta, cobrindo cerca de 1.200.000 km², ou ainda, em torno de 75% de toda a área da bacia (Melfi et al., 1988 em Rostirolla et al., 2000)

A Formação Serra Geral compreende um conjunto de rochas vulcânicas desde básicas até ácidas, com espessuras mais significativas, da ordem de 800 metros, cobrindo, aproximadamente, metade da superfície do estado do Rio Grande do Sul (Roisenberg & Viero, 2000).

O pacote básico é composto por derrames individualizados de espessuras entre 10 e 40 metros, que apresentam, freqüentemente, intercalações de arenitos com características semelhantes às da Formação Botucatu (intertrápicos). A morfologia destas unidades eruptivas é, muitas vezes, marcada por uma zona basal com disjunções tabulares e raras ocorrências de vidro vulcânico, uma zona central com disjunções colunares e uma zona superior com disjunções tabulares e abundantes vesículas e amígdalas (Figura 5.4). Estas estruturas primárias, combinadas com fraturamento tectônico, conferem grande porosidade e permeabilidade ao pacote, que se constitui em um dos mais importantes aquíferos do centro-sul do Brasil.

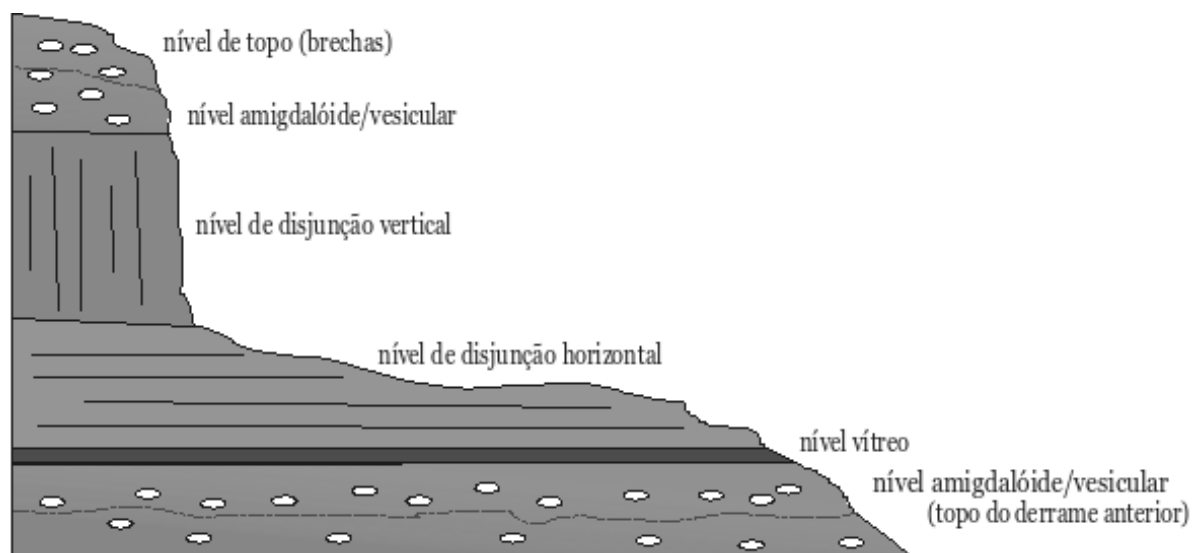


Figura 5.4. Estruturas primárias de derrames na Formação Serra Geral, zonas e níveis correspondentes.

A seqüência ácida é constituída por unidades ignimbríticas de composição riolítica a dacítica registradas no Norte e Nordeste do Rio Grande do Sul e Oeste e Meio Oeste de Santa Catarina e Paraná (Roisenberg, 1989). As unidades eruptivas possuem extensões de até 60 quilômetros e espessura máxima de 70 metros, e aparecem nas cotas

superiores do pacote vulcânico, intercalando-se com derrames básicos. A anatomia das unidades é tipificada pela zona basal, com vidro vulcânico e juntas de contração horizontais pouco desenvolvidas; pela zona central, que mostra, em alguns casos, disjunção colunar e, em outros, disjunções horizontais bem desenvolvidas; e pela zona superior, rica em vesículas e amígdalas, que apresenta fraturas de contração tabulares incipientes. A disjunção tabular perfeita na zona central desenvolve-se naquelas unidades em que o material piroclástico é depositado na superfície e o acamamento não sofre distúrbios por fluxo turbulento.

A seqüência completa é afetada intensamente pelo tectonismo frágil que gera fraturamentos regionais e, combinados com as estruturas primárias, resultam em uma boa porosidade e permeabilidade para o SASG.

5.3. Arcabouço tectônico

Um mapa geológico-estrutural da Bacia do Paraná (Figura 5.5) mostra as grandes estruturas condicionadoras da deposição da Bacia do Paraná (Fulfaro et al., 1982), onde são descritos, além do Arco de Rio Grande e a Sinclinal de Torres, também os alinhamentos do Rio Uruguai, Torres-Posadas (Leinz, 1949) e outros.

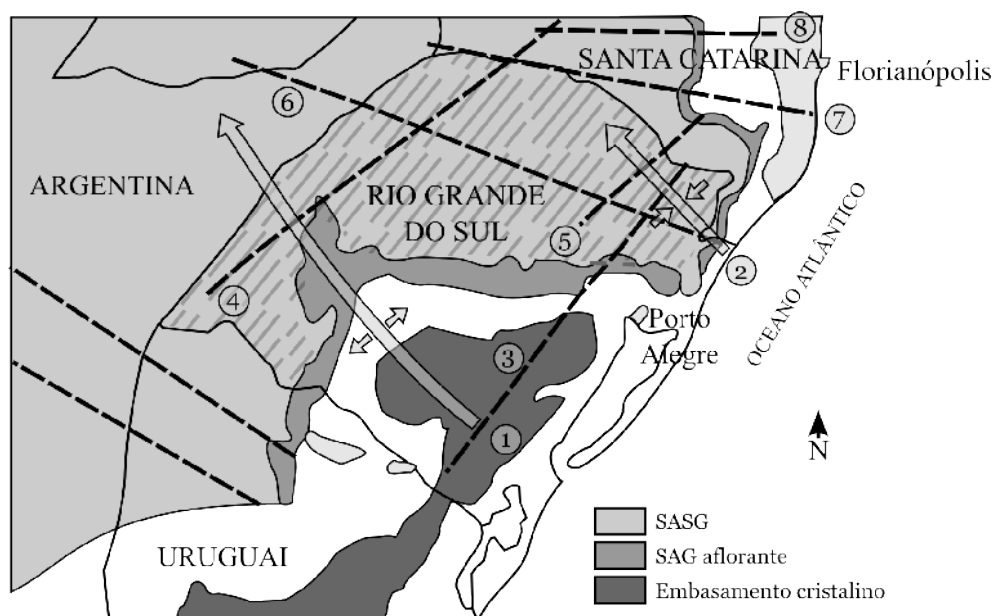


Figura 5.5. Principais estruturas tectônicas na Bacia do Paraná no RS: Arco de Rio Grande (1), Sinclinal de Torres (2), Leão (3), Lancinha- Cubatão (4), Perimbo (5), Torres-Posadas (6), Rio Uruguai (7) e Taquara-Verde (8 - modificado de Machado, 2005).

Durante o Paleozóico zonas de fraqueza existentes no embasamento cristalino, geralmente alinhadas segundo as direções dominantes NE e NW, condicionaram a deposição das seqüências sedimentares da Bacia do Paraná (Zalán et al., 1992 em Machado, 2005).

O acomodamento crustal imposto desde a abertura do oceano Atlântico condicionou a formação de blocos tectônicos de escala regional. Os contornos desses blocos definem também as diferentes características hidrogeológicas do SASG.

5.3.1. Determinação indireta de estruturas regionais

As ferramentas de sensoriamento remoto vêm sendo diretamente aplicadas às ciências geológicas, sobretudo na análise e extração de feições geológicas. Com o desenvolvimento das plataformas orbitais, das técnicas de processamento e interpretação de dados de sensoriamento remoto, vários avanços na análise de lineamentos e estudos tectônicos foram alcançados. As imagens produzidas em pequenas escalas servem para a análise de grandes estruturas de cunho regional, enquanto que as de grande escala são apropriadas para detalhamentos estruturais.

A análise de lineamentos iniciou-se com a introdução das fotografias aéreas, incorporadas posteriormente imagens de satélite e mosaicos de radar, sendo de fundamental importância na caracterização de aquíferos fraturados.

Segundo O'Leary (1976), “um lineamento é uma feição linear mapeável da superfície cujas partes estão alinhadas numa relação retilínea ou levemente curvilínea que diferem dos padrões das feições adjacentes e que presumivelmente refletem um fenômeno de subsuperfície”.

Amaro & Strieder (1994) ressaltam a necessidade de se distinguir dois tipos de lineamentos: os lineamentos do tipo 1, referentes a estruturas penetrativas (foliações e/ou lineações); e os lineamentos do tipo 2, que representam estruturas frágeis como juntas e falhas.

Takahashi et al. (1993) definem que, para a caracterização hidrogeológica de aquíferos em meio fraturado, é importante a distinção entre morfo-estrutura e lito-estrutura. Um lineamento é a morfo-estrutura que reflete, mas não se confunde com a lito-estrutura

cujo domínio é subsuperficial.

Existem duas maneiras básicas de se extrair lineamentos de uma imagem: a extração visual e a extração automática por meio de técnicas digitais. O primeiro tipo é baseado na análise visual, embutindo a subjetividade do analista. A outra maneira, digital, tem uma grande desvantagem, que é a impossibilidade de discernimento pela máquina das feições lineares, provavelmente morfo-estruturas, de outras linhas presentes na imagem de caráter antrópico como cercas, estradas, etc.

A escala das imagens deve ser compatível com o tipo e tamanho das feições procuradas (Amaral, 1994). Schuck et al. (1986) definem a sistemática de extração de dados estruturais e morfológicos em diferentes bandas do espectro eletromagnético em várias escalas como conceito “multi”, o que permite a obtenção de um maior número de informações do que se as mesmas tivessem sido analisadas isoladamente.

5.3.2. Determinação direta de estruturas regionais

A determinação direta de soerguimentos e abatimentos de blocos tectônicos se utiliza de informações acerca de perfis estratigráficos de poços de grande profundidade que seccionam as unidades geológicas em estudo, fornecendo dessa forma informações sobre a geologia e hidrogeologia do aquífero pesquisado. Além disso, levantamentos de campo com reconhecimento de falhamentos e determinação de seus movimentos aparentes, podem ser relacionados às informações de profundidade dos perfis dos poços, na qualidade de elementos de afirmação dos processos de evolução tectônica.

5.4. Aspectos hidrogeológicos

Com característica fissural, o SASG se desenvolve ao longo de fraturas e discontinuidades, compreendendo zonas vesiculares e amigdaloidais de topo de derrame e zonas de disjunção horizontal. Estas feições, quando interceptadas por zonas de fraturas, interconectam-se e podem armazenar grandes volumes de água.

A recarga principal ocorre através da pluviometria, principalmente em áreas com manto de alteração pouco desenvolvido. Mecanismos de recarga ascendente são também mencionados por outros pesquisadores, neste caso oriunda de unidades sedimentares da Bacia do Paraná, sobretudo do SAG.

O SAG apresenta porosidades primária e secundária (fraturas), e possui hidroquímica bastante variada, vinculada diretamente com a composição dos sedimentos que a abriga. Nas zonas aflorantes apresenta, via-de-regra, águas de composição bicarbonatada cálcica, assim como no SASG. Estas se enriquecem em íons, à medida em que as condições de confinamento aumentam, tornando-se mais sódicas e, em alguns lugares, mais sulfatadas e cloretadas.

5.4.1. Características físicas

O SASG pode ser classificado como fraturado e instável, sendo, portanto, um sistema aquífero heterogêneo e anisotrópico (Rebouças, 1978), o que torna difícil seu modelamento físico-químico. Os níveis d'água variam muito em pequenas distâncias horizontais, apresentando uma forte dependência do nível estático com o número e profundidade das entradas d'água, impossibilitando realizar uma determinação da superfície piezométrica.

A captação de águas subterrâneas utilizadas no abastecimento público das cidades situadas sobre a Formação Serra Geral é, em geral, realizada no SASG, atribuindo a este enorme responsabilidade no que tange à conservação da qualidade de suas águas.

A profundidade média dos poços do SASG é de 132 m e as vazões da ordem de 23 m³/h (Ana, 2003).

5.4.2. Características químicas

Em geral, as águas do SASG são de excelente qualidade, com resíduo seco raramente superior a 50 mg/L, pH ácido e composição química bicarbonatada cálcica com Ca>Mg>Na (Lisboa & Menegotto, 1997).

O reconhecimento de águas bicarbonatadas cálcicas como sendo típicas do SASG é mencionado por diversos autores (Bittencourt et al., 2003; Machado, 2005; Lisboa, 1996). Estes atribuem ainda a composição bicarbonatada sódica à águas oriundas de aquíferos subjacentes, a exemplo do SAG confinado e a aquíferos permianos (Figura 5.6). Outro fator citado é à distância em relação a área de recarga, originando nesse caso águas bicarbonatadas cálcio-magnesianas.

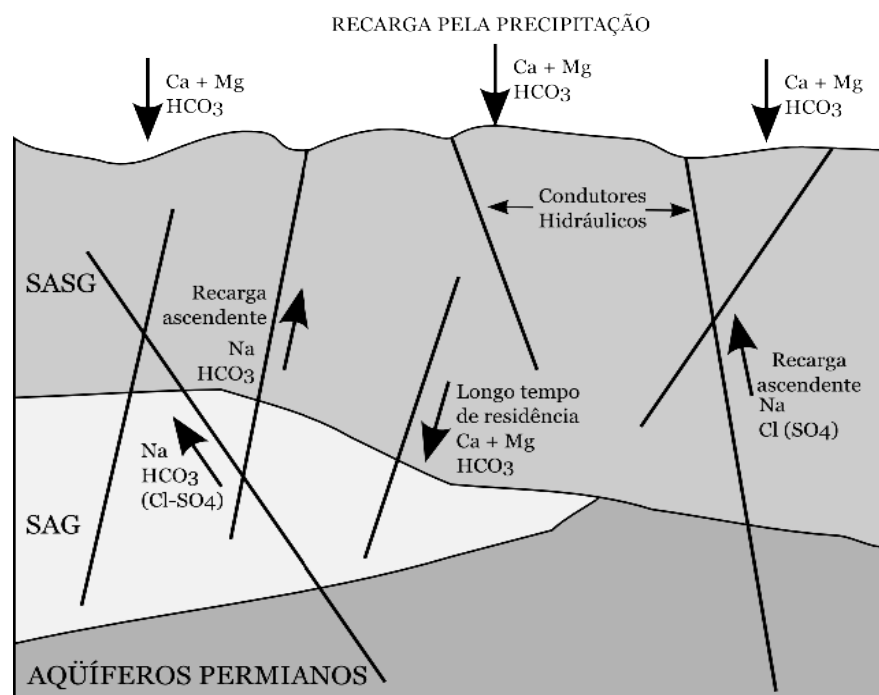


Figura 5.6. Mecanismos de recarga do SASG e sua relação com o SAG e unidades permianas (baseado em Machado et al, 2002).

Em geral, duas fácies hidrogeoquímicas são descritas: uma atrelada a processos litoquímicos, onde o produto de alteração das rochas origina águas bicarbonatadas cálcicas, e, outra, associada a questões tectônicas, morfotectônicas, morfoestruturais e geomorfológicas, dando origem, nesse caso, às águas bicarbonatadas sódicas ou fácies mista (Fraga, 1992). Esta fácies mista se caracteriza pelo grau de mineralização das águas, que aumenta de acordo com a profundidade (Mobus, 1987). A mistura é mais clara em águas da unidade hidrogeológica Efusivas Básicas da abóboda central densamente dissecada (Figura 5.7 - d), seguida das Efusivas ácidas da fachada atlântica dissecada (Figura 5.7 - b) e Efusivas básicas-arenito da abóboda oeste aplainada (Figura 5.7 - g; Lisboa, 1996).

Oito unidades hidrogeológicas (Tabela 5.1) foram diferenciadas no SASG no Rio Grande do Sul, com base em características geomorfológicas particulares (Lisboa, 1996). O mesmo autor sugere uma compartimentação química das águas subterrâneas em três domínios: Abóboda Oeste Aplainada - águas fácies magnesiana (Figura 5.7 - III), Abóboda Central Densamente Dissecada - águas com fácies mista sódica alcalina (Figura 5.7 - II) e Fachada Atlântica Dissecada - águas cálcio-magnesianas (Figura 5.7 - I). A interação, por ascensão, de águas do SAG com águas do SASG para o domínio da

Abóboda Central Densamente Dissecada é ainda relatada.

Tabela 5.1. Características das unidades hidrogeológicas do SASG no RS (modificada de Lisboa, 1996).

Unidade hidrogeológica	Recarga predominante	Situação estrutural - lineamentos		
		Porte	Direção	densidade
Efusivas ácidas da fachada atlântica aplainada (a)	SASG > SAG	Pequeno e médio	NE	alta
Efusivas ácidas da fachada atlântica dissecada (b)	SAG > SASG	Pequeno e médios fragmentados	NE	média
Efusivas básicas da abóboda central mamelonada (c)	SASG > SAG	Pequeno	NE e NW	alta
Efusivas básicas da abóboda central densamente dissecada (d)	SAG > SASG	Pequeno	NE e NW	alta
Efusivas básicas da abóboda central dissecada (e)	SASG – SAG	Pequeno	NE e NW	alta
Arenitos circundesnudação marginal da abóboda oeste (f)	SAG	Médio	NW	média
Efusivas básicas arenito da abóboda oeste aplainada (g)	SASG > SAG	Médio a grande	NW	média
Escarpas da abóboda central (h)	SASG – SAG	Pequeno e médio	NE e NW	Alta

OBS: As letras que acompanham a descrição da unidade hidrogeológica fazem referência a Figura 5.7

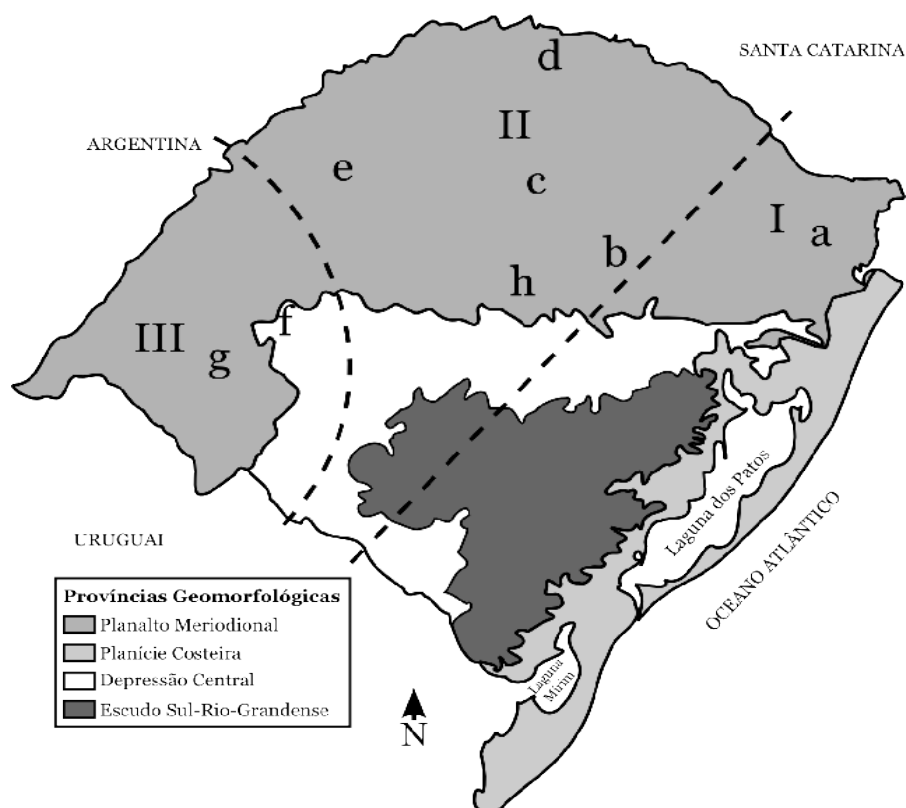


Figura 5.7. Domínios hidrogeológicos do SASG no Rio Grande do Sul. (modificado de Lisboa, 1996 em Machado, 2005)

Em pesquisa realizada no Estado do Paraná foi proposta uma classificação das fácies hidrogeoquímicas características da SASG em três grupos (Fraga, 1992):

- Grupo (I) de águas $\text{HCO}_3^- \text{Ca}^{2+}$: fácies que melhor representa as características do SASG;
- Grupo (II) de águas $\text{HCO}_3^- \text{Na}^+$: fácies que apresenta composição distinta dos derrames da Bacia do Paraná e parece estar relacionada à composição do SAG, devendo representar áreas onde existe a conexão hidráulica entre os dois aquíferos;
- Grupo (III) de águas $\text{HCO}_3^- \text{Ca} \text{Mg}$: representa uma fácies do SASG com maior concentração de sais, característica de áreas com grau de confinamento maior, distantes das zonas de recarga.

O reconhecimento de misturas de águas entre SAG com SASG, através de processos ascendentes por meio de estruturas geológicas, é relatado por outros estudiosos (Lisboa & Menegotto, 1997; Portela Filho, 2002; Fraga, 1992).

Ainda com relação à mistura de águas:

[...]o campo das águas bicarbonatadas cálcicas possui um controle litoquímico, já que suas características químicas estão relacionadas com os processos de intemperismo que atuam sobre as rochas vulcânicas. As águas bicarbonatadas sódicas, localmente encontradas, evidenciam a existência de condicionadores geotectônicos e morfotectônicos que seriam responsáveis pela mistura das águas dos aquíferos sotopostos, principalmente o Guarani. (Bittencourt et al., 2003; Reginato & Strieder, 2004 em ANA, 2005)

A conexão entre SASG e SAG é observada no Estado do Paraná, na porção meridional do Alinhamento de Maringá (NW-SE), onde é clara a mudança gradual de águas bicarbonatadas sódicas na porção meridional para sulfatadas sódicas à medida que esta estrutura é interceptada por outras de menor porte com direção NE-SW (Portela Filho, 2002).

As rochas efusivas da Formação Serra Geral são pobres em sulfetos e outras formas de enxofre. Isso se reflete em baixos teores de sulfatos (Bittencourt et al., 2003). Os mesmos autores atribuem a origem dos sulfatos a aquíferos subjacentes que contém elevadas concentrações desse ânion.

O bicarbonato é o ânion mais abundante no SASG. A sua concentração tem relação com o tempo de residência e as condições de recarga do aquífero. Concentrações mais baixas sugerem menor tempo de residência (Bittencourt et al., 2003; Menegotto & Lisboa, 1999).

A proporção de águas bicarbonatadas sódicas varia em cada unidade hidrogeológica (Lisboa, 1996). O aumento do pH é proporcional à quantidade de águas dessa natureza (Figura 5.8) e a profundidade da última entrada d'água (Mobus, 1987).

Águas termais de até 36°C, às vezes contendo elevado teor de fluoreto são observadas, particularmente em áreas afetadas por tectonismo (Hausmann, 1962; Martins, 1979), como ocorre ao longo do alinhamento do Rio Uruguai.

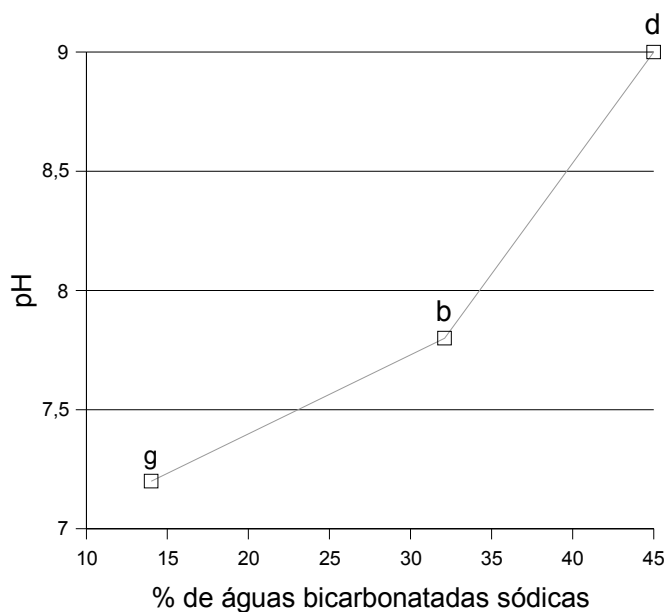


Figura 5.8. Proporção de águas bicarbonatadas sódicas nas unidades hidrogeológicas e sua correlação com pH. As letras indicam as unidades hidrogeológicas comentadas na Tabela 5.1 e apresentadas na Figura 5.7.

5.4.3. Isótopos Estáveis e Radiogênicos

O crescente uso dos isótopos ambientais como instrumento para a análise dos sistemas hidrológicos tem demonstrado tratar-se de sensíveis indicadores sobre a origem e a degradação causada por poluentes. Os métodos isotópicos podem ajudar a determinar a origem, idade, tempo de residência e recarga de águas subterrâneas (Clark & Fritz,

1997). Os principais isótopos usados em estudos ambientais e hidrogeológicos são o ^{13}C , estável, e o ^{14}C , radiogênico; oxigênio ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$); hidrogênio (D/H); nitrato ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$); sulfato ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), estrôncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e ainda boro, cloro e lítio, entre outros. Como os isótopos estáveis ^{18}O e o deutério são parte integrante da molécula de água, tornam-se os traçadores naturais ideais para o estudo hidrológico. As razões isotópicas de oxigênio e hidrogênio têm sido utilizadas para identificar a recarga principal das águas subterrâneas. No ciclo natural, estes isótopos sofrem grande fracionamento permitindo identificar localização geográfica e, inclusive, as condições paleo-climáticas da época que o aquífero sofreu recarga.

Com base em diversos estudos (Silva et al., 1985; Kimmelman et al., 1986; Kimmelman et al., 1989) em várias porções do aquífero Botucatu em estados do sul e sudeste do Brasil, a água subterrânea foi caracterizada isotopicamente como originada por infiltração da precipitação nas áreas aflorantes. Esta conclusão foi subsidiada pelo fato das amostras de água subterrânea caírem em uma reta muito próxima da reta meteórica mundial para $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$.

Com o aumento do tempo de residência no aquífero e o aumento das condições confinantes as águas ficam mais mineralizadas, com composição preferencialmente bicarbonatada sódica, a temperatura é mais elevada e o resíduo seco maior. Neste contexto, os isótopos indicam uma gradação entre as águas de menor confinamento (valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ menos negativos) para as de maior confinamento (valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ mais negativos, mais depletados e com valores crescentes para o excesso de deutério) sugerindo a existência variações climáticas pretéritas (Kimmelman et al, 1986).

A idade relativa das águas subterrâneas pode ser ainda estimada pela presença de nitratos, uma vez que estes somente ocorrem nos aquíferos como reflexo de atividades poluentes superficiais recentes (atividade industrial, agricultura e resíduos e dejetos de urbanos ou rurais não tratados). O nitrato é removido das águas de aquíferos confinados por desnitrificação, sob condições anaeróbicas e com o aumento do tempo de residência (Chae et al., 2001).

A composição isotópica de enxofre e oxigênio presente nos sulfatos tem sido utilizada

para identificar diferentes origens dos sulfatos em águas subterrâneas. As principais fontes de enxofre advém de contribuição atmosférica, interação água-rocha e fontes marinha, evaporítica e vulcânica, além de contribuições biológicas (Geyh, 2000).

A composição isotópica de estrôncio em águas subterrâneas depende da razão de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das rochas com as quais interagem. Nenhum fracionamento dos isótopos estáveis de estrôncio é observado durante os processos naturais. Esta propriedade permite que a razão isotópica de estrôncio seja usada como traçador de diferentes origens e na avaliação de misturas de águas subterrâneas, bem como no estudo do estado de equilíbrio entre as águas subterrâneas e o estrôncio dos minerais e rochas que compõem o aquífero (Geyh, 2000). Negrel & Pauwels (2004) apresentam estudos que fortalecem o uso de razões entre os isótopos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e quando relacionadas às razões Mg/Sr permitem distinguir comportamentos (interações) para as águas subterrâneas da área estudada e a relação com os processos de mistura de águas.

Anomalias de flúor presentes em áreas mais confinadas do aquífero Botucatu, como no Estado de São Paulo, foram correlacionadas com idades mais elevadas das águas nessas condições. A origem dessas anomalias pode ser atribuída por percolação de água pelo basalto do SASG, o que explicaria a relação entre a concentração deste elemento e a idade das águas (Kimmelman et al., 1989).

A relação entre os isótopos pesados e os leves é baixa (Clark & Fritz, 1997). Por esse motivo, as medidas isotópicas são expressas através de razões e comparadas com um padrão, sendo expressas em valores de δ ‰ definido pela equação:

$$\delta \text{ ‰} = \left[\frac{R_x - R_p}{R_p} \right] * 1000 \quad (5.1)$$

onde, R_x (por exemplo: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ou $^2\text{H}/\text{H}$) é a razão do isótopo pesado em relação ao leve, na amostra e R_p é esta mesma razão medida no padrão V-SMOW (Vienna-Standard Mean Ocean Water).

6 | Metodologia de Trabalho

6.1. Aquisição de informações

A obtenção de dados existentes sobre a química das águas subterrâneas foi realizada através de pesquisa em órgãos de gerenciamento destas, como a Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), Secretaria da Saúde do Estado do Rio Grande do Sul (SES-RS), Secretaria de Obras Públicas e Saneamento (SOPS-RS), Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) e Departamento de Recursos Hídricos (DRH), este último vinculado à Secretaria Estadual do Meio Ambiente do RS (SEMA-RS). Além destes dados produzidos, foram amostrados 31 poços da região das Missões em parceria com a Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM-RS). Uma vez interpretadas as fácies hidroquímicas de todas as amostras anteriores, outras 28 amostras foram coletadas para posterior determinação de isótopos estáveis.

A SES-RS, através da Divisão de Saúde Bucal, repassou informações sobre o controle de flúor nas águas de abastecimento público referente aos anos de 2001, 2002 e 2003. Desses dados, foi excluída toda informação cujo resultado de fluoreto está atrelado a águas tratadas, ou seja, tiveram fluoreto agregado antes da coleta da amostra analisada.

A CORSAN disponibilizou formulários de seus poços de exploração de águas subterrâneas que contém informações sobre a infra-estrutura instalada, dados produtivos e físico-químicos das águas quando da ocasião do desenvolvimento dos poços.

Junto à CPRM foram obtidos dados do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS) pertinentes ao Rio Grande do Sul.

O DRH (SEMA-RS) permitiu o acesso aos dados dos processos de outorga de águas subterrâneas para todo o Estado.

A SOPS/RS liberou informações sobre poços onde foram realizadas coletas de águas, bem como de outros poços pertencentes ao seu banco de dados.

6.2. Hidroquímica do SASG

6.2.1. Considerações sobre dados existentes

A caracterização química das águas do SASG está alicerçada na compilação de informações existentes e nas análises realizadas para poços da região das Missões, compreendendo um total de 577 análises químicas, contendo ao menos a informação sobre fluoreto.

As informações provenientes dos poços examinados junto à SOPS, DRH e DNPM seguiram o posicionamento geográfico apresentado nos processos examinados. Para os poços da CORSAN foram consideradas as coordenadas da sede municipal para o posicionamento espacial, devido aos poços se encontrarem, via-de-regra, no perímetro urbano destas. Como conseqüência, foi adotado o valor médio das concentrações de fluoreto verificadas nos poços.

A amostragem dos 31 poços na região das Missões e dos 28 poços escolhidos para determinação de isótopos estáveis contou com medições de campo para os parâmetros: temperatura da água, pH, condutividade, sólidos totais dissolvidos e salinidade, todas realizadas com analisador multi-parâmetro marca Hach, modelo sensor 156.

6.2.2. Análise físico-química das águas

As análises das águas coletadas em campo na região das Missões foram realizadas no laboratório Químioambiental em Porto Alegre. Um total de 24 parâmetros foram analisados, cada qual segundo metodologias consagradas no meio analítico (Tabela 6.1).

Tabela 6.1. Parâmetros analisados e metodologias utilizadas.

Parâmetro	Metodologia(s) analítica(s)
Alumínio	Eriochrome Cyanine R/Espectro UV-VIS
Alcalinidade	Titulação potenciométrica até pH pré determinado
Bicarbonatos	Vol. Neutralização/Titulométrico
Cálcio	Complexométrico
Cloretos	Argentimétrico/Titulométrico
Cobre	Absorção Atômica/Colorimétrico
Cor	Comparação visual
DQO	Refluxo Fechado/Titulométrico
Dureza Total	Complexométrico

Parâmetro	Metodologia(s) analítica(s)
Ferro Total	Fenantrolina/Espectro UV-VIS
Fluoretos	Eletrodo Íon Seletivo
Fósforo Total	Ácido Ascórbico/Espectro UV-VIS
Magnésio	Complexométrico/Titulométrico
Manganês	Persulfato de Amônio/Espectro UV-VIS
Nitratos	Potenciométrico
Nitrogênio Amoniacal	Kjedahl/Colorimétrico
Nitrogênio Total	Kjedahl/Colorimétrico
Potássio	Fotométrico com chama
Resíduo em evaporação à 180°	Gravimétrico
Sódio	Fotométrico com chama
Sólidos Totais à 105°	Gravimétrico
Sulfatos	Turbidimétrico
Turbidez	Nefelométrico
Zinco	Absorção Atômica

6.2.2.1. Aferição das análises

Uma comparação entre as análises de fluoretos realizadas pelo laboratório Químioambiental foi feita a partir de amostras coletadas em duplicata para análise paralela através de espectrofotometria (Figura 6.1). O laboratório supracitado utilizou o método Eletrodo Íon Seletivo (ISE), cuja precisão determina concentrações a partir de 0,05 mg/L. No laboratório de hidrogeoquímica da UFRGS (IG-Demipe) o equipamento utilizado para a comparação foi o Espectrofotômetro semi-automático da marca HACH modelo DR /2010, para uso a 580 nm. A precisão do método é de $\pm 0,02$ mg/L. As amostras foram submetidas a duas passagens no espectrofotômetro e utilizado o dado médio obtido.

O método colorimétrico procedido SPADNS é baseado na reação entre flúor e o corante zircônio. O fluoreto com o corante forma um complexo aniônico sem cor (ZrF_6^{-2}). A quantidade de flúor é inversamente proporcional à cor produzida, ou seja, se torna progressivamente mais clara quando a concentração de flúor aumenta.

A reação entre os íons de flúor e zircônio é influenciada pela acidez do meio. Se a proporção de ácido no reagente é aumentada, a reação pode ocorrer quase que instantaneamente. Alguns interferentes são apontados por Hach (2000) como:

alcalinidade na forma de CaCO_3 (> 5000 mg/L), alumínio (0,1 mg/L), cloreto (>7000 mg/L), cloro residual livre, cor e turbidez, ferro férrico (> 10 mg/L), hexametáfosfato ($> 1,0$ mg/L), fosfato (> 16 mg/L) e sulfato (200 mg/L).

Nos casos com concentrações superiores à 2,0 mg/L, foi realizada a diluição da amostra. Medidas volumétricas da amostra e do reagente são extremamente importantes para precisão analítica. Deve-se analisar as amostras e padrões na mesma temperatura ou com variação máxima de 2°C e manter a temperatura constante durante o período de desenvolvimento de cor.

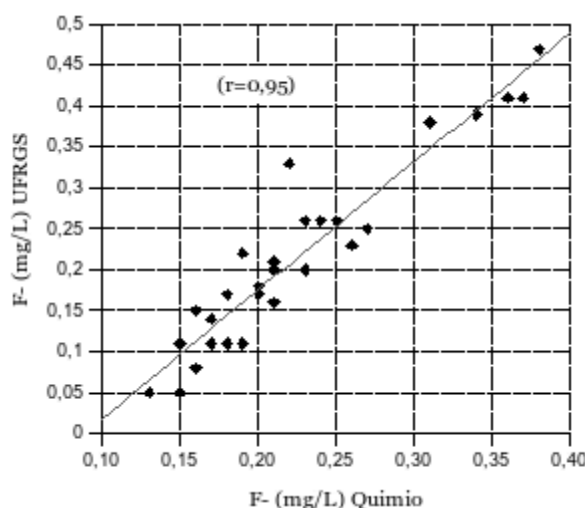


Figura 6.1: Correlação entre os resultados de flúor obtidos no laboratório Químioambiental (ISE) e no laboratório de Hidrogeoquímica da UFRGS (colorimétrico).

A comparação mostra uma boa correlação entre as análises realizadas por métodos diferentes, em grande parte devido ao grau de transparência apresentado pelas amostras, que influencia na precisão do método colorimétrico.

6.3. Isótopos estáveis

As análises de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ foram realizadas em amostras que representam diferentes fácies hidroquímicas, definidas com base na Análise Fatorial de Componentes Principais (AFCP), com intuito de identificar os principais fontes de recarga do SASG e estabelecer idades relativas entre águas do SASG, SAG e freáticas.

A determinação de isótopos estáveis para as 28 amostras coletadas no SASG (27) e SAG

(1) foi conduzida pelo Centro de Pesquisas Geo-Cronológicas da Universidade de São paulo. As análises para oxigênio foram realizadas através da reação de equilíbrio isotópico a temperatura constante (25°C) entre a água e CO₂ gasoso, por 24 horas com extração em linha de vácuo "off-line" e posterior leitura em espectrômetro. O hidrogênio foi analisado através de reação, em tubo de vidro sob vácuo, da água com zinco puro a 500°C para liberação do gás H₂ e posterior leitura em espectrômetro. O espectrômetro utilizado foi um Delta Plus/Advantage da Thermo Finnigan, com *dual-inlet* instalado.

Os resultados para $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ do SASG foram comparados com 7 dados do SAG apresentados por Kimmelmann (1989) e 4 dados de águas freáticas (Marimon, 2006). As informações para $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ referentes às águas freáticas, mesmo não estando situadas na área de estudo, foram utilizadas por revelarem valores representativos de águas jovens, próximas da reta meteórica local definida (VSMOW - ISOHIS, 2004) na escala delta:

$$\delta = \left[\frac{(1000 + R_{amostra})}{(1000 + R_{padrão})} - 1 \right] * 1000 \quad 6.1$$

onde $R_{amostra}$ é a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ou $^2\text{H}/^1\text{H}$ na amostra e $R_{padrão}$ é a razão correspondente na VSMOW. A precisão analítica é de $\pm 0.5\%$ para $\delta^{18}\text{O}$ e $\pm 2\%$ para $\delta^2\text{H}$.

A altitude e a continentalidade influenciam nos padrões de isótopos estáveis. A altitude média do SASG é de 500m. Esta unidade se estende desde a costa do Oceano Atlantico até 800km continente a dentro. Por esta razão, duas retas meteóricas locais foram utilizadas: a de Porto Alegre (próxima à costa e baixa altitude) e Corrientes, na Argentina, por se encontrar em região mais interior no continente.

6.4. Análise Estrutural

O entendimento a respeito da tectônica imposta sobre o SASG levou em consideração informações compiladas de outros estudos e uma interpretação em escala regional sobre as grandes estruturas, condicionantes de blocos tectônicos, como também a determinação geoestatística da distribuição de direções e densidades de fraturamentos.

6.4.1. Estruturas Regionais

As estruturas regionais definem o relevo do Estado e delimitam grandes províncias geológicas, blocos tectônicos com diferentes características morfológicas que se refletem diretamente nas condições físico-químicas do SASG. A forma adotada para o estabelecimento dessas grandes estruturas levou em consideração estudos realizados sobre a evolução tectônica da Bacia do Paraná e sua relação com a estruturação do SASG. Foram avaliados o comportamento das fraturas, as direções e densidades ao longo de toda a superfície da Formação Serra Geral no Rio Grande do Sul.

6.4.2. Fraturas

A determinação de lineamentos foi realizada em duas etapas, cada qual com o objetivo de marcar estruturas de diferentes portes, de acordo com escalas de trabalho propostas:

- 1:500.000: permitiu mapear aquelas estruturas bem definidas e com longa continuidade. Serve para diferenciar extensas áreas com mesmo significado tectônico;
- 1:250.000: permitiu mapear estruturas em escala regional de continuidade significativa. Auxilia no reconhecimento de blocos tectônicos de menor extensão.

As estruturas foram interpretadas em ambiente de Sistema de Informações Geográficas (SIG) com o uso do aplicativo Spring, versão 4.3.2 (Câmara et al., 1996). No intuito de facilitar o mapeamento dos lineamentos condicionados a diferentes direções, o MDT originado pelas informações do SRTM foi utilizado para gerar imagens Geotiff² com luminosidade em 30° de inclinação, segundo três direções (N, NE e NW). As direções de luminosidade de NE (Figura 6.2 - A) e NW (Figura 6.2 - B) permitiram mapear lineamentos ortogonais a estas. Já a luminosidade com direção N (Figura 6.2 - C) permitiu mapear direções secundárias formadas pela junção das duas anteriores (Lisboa, 1996). O mapeamento em diferentes direções exige correções de posição que foram realizadas segundo a luminosidade de direção N, por se tratar do azimute médio entre os dois principais grupos de estruturas que configuram o SASG. O resultado do mapeamento coloca todos os lineamentos traçados sobre um plano apenas (Figura 6.2 - D).

2 Imagem no formato TIF georreferenciada.

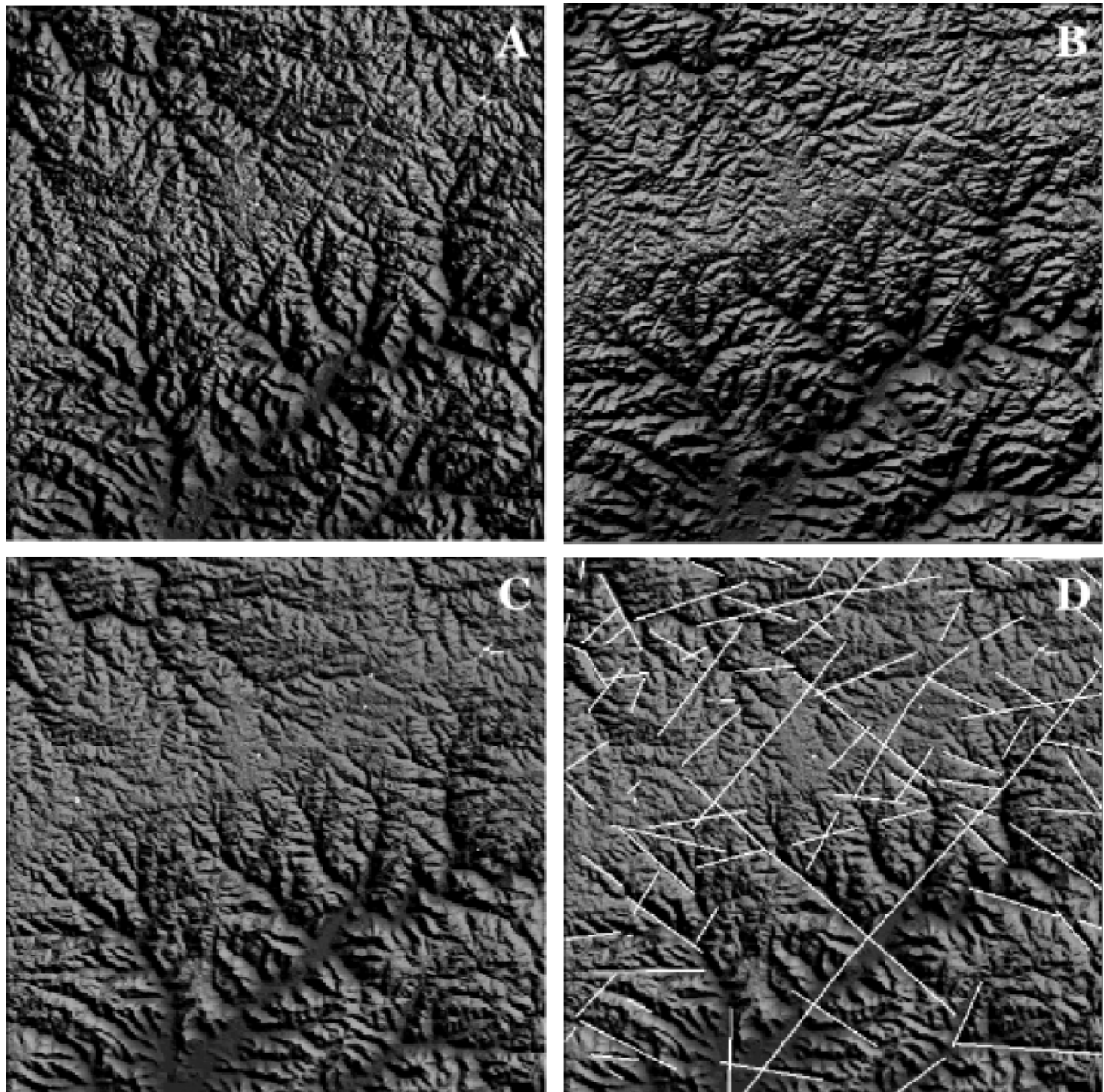


Figura 6.2. Mapeamento das fraturas a partir de imagens de radar SRTM com luminosidades em 30° de inclinação segundo as direções NE (A), NW (B) e N (C). Em (D) estão as estruturas interpretadas.

A partir desta interpretação, que obteve um total de 5200 lineamentos, partiu-se para a geração de grades em formato de modelo numérico do terreno (MNT) e, conseqüentemente, imagens de densidade de fraturas realizadas através da ferramenta de “Análise de lineamentos” presente no *software* Spring, versão 4.3.2.

O cálculo para a densidade de fraturas considera o comprimento total dos lineamentos morfo-estruturais que caem dentro de cada célula com 100km² com base na relação:

$$Df = \frac{\sum l}{A} \quad (6.2)$$

onde:

l = comprimento acumulado dentro de cada célula

A = área da célula.

O resultado final apresenta dois tipos de produtos georreferenciados: a grade de densidade de fraturas e a imagem, em tons de cinza, dessas densidades. Após a obtenção desta grade, foram geradas isolinhas de densidade de fraturas para delimitar áreas com diferentes graus de fraturamento. Trata-se de um mapa de densidade que tem como função fornecer uma idéia da magnitude da deformação rúptil sofrida pelas rochas, sugerindo que, quanto maior a densidade do fraturamento, maior a possibilidade de acumulação e recarga de água subterrânea. Adicionalmente, este produto gráfico permite estabelecer diferentes padrões tectônicos presentes no SASG.

6.5. Análise estatística

A análise exploratória das informações levantadas e coletadas foi realizada através de procedimentos de geoestatística descritiva multivariada, através do *software* Labplot, versão 1.5.1 (Gerlach et al., 2004). A Análise Fatorial de Componentes Principais (AFCP) foi utilizada para separar as fácies hidroquímicas existentes no SASG. Este procedimento é realizado para facilitar a interpretação de um grande número de variáveis através da maximização das diferenças entre elas (Invernizzi & Oliveira, 2004).

A AFCP foi testada para 2, 3 e 4 componentes principais através do *software* SPSS³ versão 8 (Nie et al., 1975) e normalizada para o valor de 1, mínimo *eigenvalue* aceito (Kaiser, 1958). Posteriormente, os *outliers* foram cortados através de análise visual em *boxplots* e em gráficos de dispersão para as variáveis F⁻, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻ e Cl⁻. Estes parâmetros foram assim selecionados por possibilitarem a classificação das

3 SPSS é software proprietário. As rotinas testadas foram realizadas no Núcleo de Assessoria em Estatística (NAE-UFRGS).

águas e suas fácies segundo o diagrama de *Piper* (AquaChem⁴, versão 3.7) e restringir a análise ao foco do fluoreto, evitando interferências de outros parâmetros.

A distribuição espacial e interpretação das fácies hidroquímicas diferenciadas foi realizada em ambiente SIG com o *software* Quantum GIS, versão 0.9.1 (Sherman, et al., 2005).

6.6. Edição Gráfica

A edição gráfica foi alicerçada na utilização de *softwares* livres⁵. Esta opção isentou a pesquisa de custos adicionais com aquisição de licenças proprietárias e permitiu comprovar o bom desempenho das ferramentas livres para a rotina aqui aplicada. Dentre os aplicativos utilizados podemos destacar:

- **Inkscape** (versão 0.45) – edição vetorial – utilizado na confecção de mapas e pós-edição de elementos complementares em gráficos;
- **BROffice** (versão 2.3.1) – Utilizado para confecção de alguns gráficos através de seu módulo “Calc”, para organização de um banco de referências bibliográficas (módulo Base) e edição desse texto (módulo Writer);
- **The Gimp** (versão 2.2.13) – Utilizado no tratamento de algumas imagens para posterior abastecimento nos SIGs.

Outros aplicativos livres foram utilizados para procedimentos corriqueiros envolvidos no desenvolvimento da pesquisa, todos executados em Sistema Operacional Linux, à exceção daquelas rotinas desenvolvidas em laboratórios terceiros.

4 AquaChem é software proprietário. As análises foram realizadas nos laboratórios da FEPAM.

5 Software livre é licenciado sobre a GPL (Licença Pública Geral)

7 | Artigos Submetidos

7.1. Submetido à Anais da Academia Brasileira de Ciências

From: aabc@abc.org.br
To: arthur.nanni@pop.com.br
Date: Wed, 02 May 2007 12:52:18 -0300
Subject: [AABC] - Submission - REF.: 92

Dr. Nanni, Arthur

Thank you for submitting your manuscript "FLUORIDE CHARACTERIZATION BY PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS IN THE HYDROCHEMICAL FACIES OF SERRA GERAL AQUIFER SYSTEM IN SOUTHERN BRAZIL" for publication in our journal 'Anais da Academia Brasileira de Ciências' (AABC).

Its reference code is 92. Please always mention this number in any correspondence regarding this manuscript. It will be evaluated and you will be contacted in due course. At any stage you may check the status of your manuscript logging into the AABC website <http://www.abc.org.br>. In case of any doubt, contact our Editorial Office at aabc@abc.org.br. For more information about AABC style, see latest papers published in www.scielo.br/aabc.

**FLUORIDE CHARACTERIZATION BY PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS
IN THE HYDROCHEMICAL FACIES OF SERRA GERAL AQUIFER SYSTEM
IN SOUTHERN BRAZIL**

Arthur Nanni, Ari Roisenberg, Jandyra M.G. Fachel, Gilberto Mesquita, Cristiano
Danieli

Título abreviado; Fluoride in fractured aquifer by geostatistic tools.

Seção da Academia: Ciências da Terra

Geól. Mestre Arthur Nanni, Departamento de Geoquímica, Instituto de Geociências,
UFRGS Av. Bento Gonçalves, 9500 – prédio 43126/105, CEP 91501-970 - Porto Alegre,
RS, Brasil arthur@ecoextrema.org (correspondente)

Prof. Dr. Ari Roisenberg, Departamento de Geoquímica, Instituto de Geociências,
UFRGS Av. Bento Gonçalves, 9500 – prédio 43126/103, CEP 91501-970 - Porto Alegre,
RS, Brasil ari.roisenberg@ufrgs.br

Prof^a. Dr^a. Jandyra M.G. Fachel, Departamento de Estatística, Instituto de Matemática,
UFRGS; Av. Bento Gonçalves 9500 - CEP 91501-970 - Porto Alegre, RS, Brasil
fachel@ufrgs.br

Gilberto Mesquita, Núcleo de Assessoria Estatística, Instituto de Matemática, UFRGS;
Av. Bento Gonçalves 9500 - CEP 91501-970 - Porto Alegre, RS, Brasil nae@mat.ufrgs.br

Cristiano Danieli, Instituto de Geociências, UFRGS Av. Bento Gonçalves, 9500 – prédio
43126/105, CEP 91501-970 - Porto Alegre, RS, Brasil cristianodanieli@pop.com.br

Abstract

Principal component analysis is applied to 309 groundwater chemical data information from wells in the Serra Geral Aquifer System. Correlations among seven hydrochemical parameters are statistically examined. A four-component model is suggested and explains 81% of total variance. Component 1 represents calcium-magnesium bicarbonated groundwaters with long time of residence. Component 2 represents sulfated and chlorinated calcium and sodium groundwaters; Component 3 represents sodium bicarbonated groundwaters; and Component 4 is characterized by sodium sulfated with high fluoride facies. The components' spatial distribution shows high fluoride concentration along analyzed tectonic fault system and aligned on northeast direction in other areas, suggesting other hydrogeological fault systems. High fluoride concentration increases according to groundwater pumping depth. The Principal Component Analysis reveals features of the groundwater mixture and individualizes water facies. In this scenery, it can be determine hydrogeological blocks associated with tectonic fault system here introduced.

keywords: fractured aquifer, geostatistics, GIS, groundwater, hydrogeology

Resumo

A Análise de Componentes Principais foi aplicada em 309 dados químicos de águas subterrâneas de poços do Sistema Aquífero Serra Geral. Correlações entre sete parâmetros hidroquímicos foram examinadas através da estatística. O modelo de quatro componentes foi utilizado por explicar 81% da variância total. A Componente 1 é representada por águas cálcio-magnesianas com longo tempo de residência, a Componente 2 representa águas bicarbonatadas sulfatadas e cloretadas, a Componente 3 representa águas bicarbonatadas sódicas e a Componente 4 é caracterizada por águas de fácies sódica e sulfatada com alto fluoreto. A distribuição espacial das componentes mostra águas com concentrações anômalas ao longo dos sistemas de falhas tectônicas analisados e alinhados à NE em algumas áreas, sugerindo outras sistemas de falhas hidrogeológicas. As concentrações de fluoreto aumentam de acordo com a profundidade de bombeamento das águas. A Análise de Componentes Principais revelou feições de mistura e individualizou diferentes fácies de águas subterrâneas. Neste cenário, é possível determinar blocos hidrogeológicos associados com os sistemas de falhas tectônicas introduzidos no presente trabalho.

Palavras-chave: águas subterrâneas, aquífero fraturado, geoestatística, hidrogeologia, SIG

Introduction

Water scarcity and increasing human consumption requires new sources of water with adequate potability. Therefore, an emergent necessity to understand groundwater resources is evident. Low cost treatment and technical advances in exploration turns groundwater into a vital and precious natural resource.

Fluoride content in water, like other elements, is beneficial to human health but can be toxic when in excess. High fluoride contents in groundwater are responsible for human and animal health problems causing dental and skeletal fluorosis, which is detected worldwide, like in China (Lin, 2004; Genxu, 2001), India (Kumar, 2001), Kenya (Moturi, 2002), and Israel (Kafri, 1989), among other countries. In the Rio Grande do Sul State, southern Brazil, the endemic fluorosis has been detected in several districts (e.g. Venâncio Aires, Santa Cruz do Sul, Pantano Grande, General Camara). It is accepted that fluoride anomalies in groundwater could be related to anthropogenic contamination (fertilizer application, brick and aluminum smelters, sewage piles and other sources) or to a natural origin, such as prolonged water-rock interactions (Nordstrom, 1989). The drinking water limit recommended by the World Health Organization for fluoride is 1.5 mg/L (WHO, 2002), and in a moderate concentration (0.7 – 1.2 mg/L) prevents dental cavities.

The main aim of the current study is to understand the distribution of high-fluoride waters in the Serra Geral Aquifer System (SGAS) and to identify the hydrochemical types and their spatial distribution, using the Principal Component Analysis (PCA). PCA is an important tool for understanding the large quantity of data involved in extended aquifer studies (Invernizzi and Oliveira, 2004). This aids to define geological sources and pathways for high fluoride, consequently, assisting future well locations and management of SGAS waters. Investigations about the source of high fluoride concentrations in previous studies had shown a relationship with tectonic structures and with pumping of deep groundwater.

Geology and hydrogeology of the Study area

The study area is located in the Rio Grande do Sul State, southern Brazil and extends from 27°S to 31°S and from 50°W to 57°W, corresponding approximately to 164.207

Km² in the Parana Basin. The region is covered by a basaltic to rhyolitic Mesozoic volcanic sequence belonging to the Serra Geral Formation (SGF), whose thickness varies from 50 to 1000 meters (average of 550 meters), constituting a fractured aquifer that provides public water supply to more than 80% of the cities in the area.

SGAS hydrochemical characteristics indicate the influence of water mixing with other sedimentary aquifer belonging to the Parana Basin (Szikszay et al., 1981; Fraga, 1992; Portela Filho, 2002; Portela Filho et al., 2004). This aquifer is directly superimposed by the Guarany Aquifer System/GAS (Campos, 2000) that has been the focus of several studies in the last few years, due to its spatial extent and storage potentiality as a transnational aquifer.

Tectonic structures cut the SGF controlling terrain surface and hydrochemical characteristics of the related aquifer. These structures are connected to the South Atlantic Ocean opening, causing NE and NW dominant directions (Figure 1). The main fault systems define sectors that may be considered as hydrogeological blocks (Lisboa, 1996; Lisboa and Menegotto, 1997; Machado, 2005). The tectonic block limited by the Terra de Areia-Posadas Fault System and Mata-Jaguari Fault System is uplifted in the south-central area. The adjacent block to the north shows a gradual terrain lowering from east to west, conditioned by NE normal faults, parallel to the Leao and Perimpo fault systems.

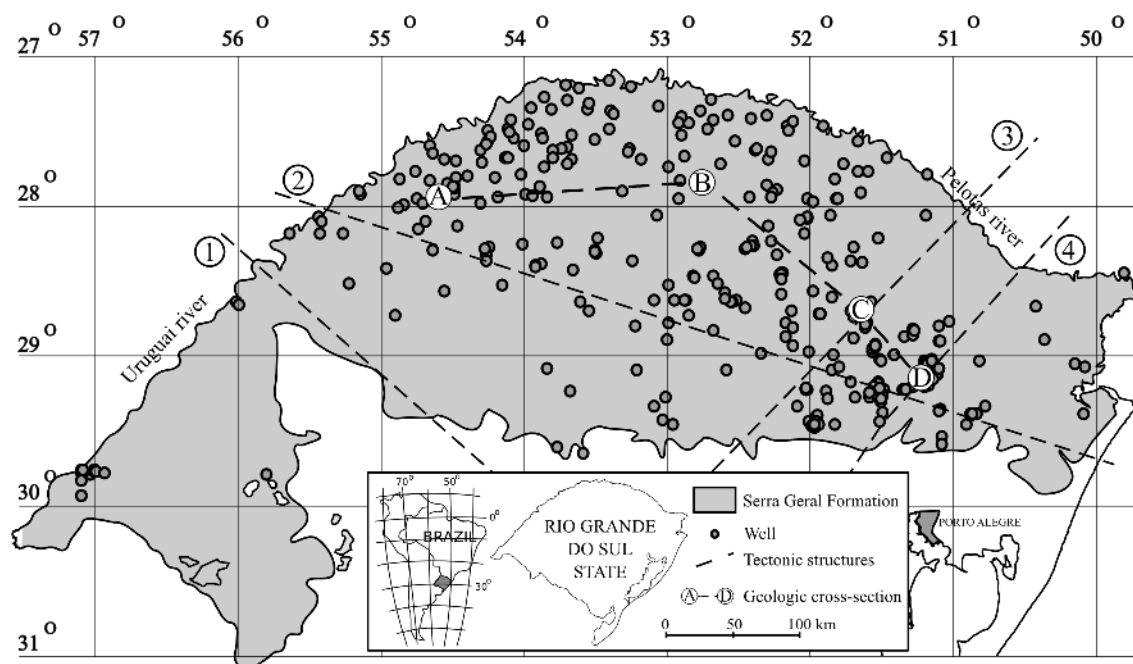


Figure 1: Location map of SGAS(gray) in Rio Grande do Sul State, sampling wells and main tectonic fault systems: (1) Mata-Jaguari, (2) Terra de Areia-Posadas, (3) Perimpo, and (4) Leao.

The identification of different water facies for SGAS focused on tectonic block separations is important to define tures where high fluoride groundwater can ascend from deep levels to SGAS. This tectonic control for the high fluoride groundwaters has been reported in other regions (Licht, 2001). In the study area the SGAS fluoride average concentrations are around 0.24 mg/L, with a minimum value of 0.02 m/L, and the highest at 3.03 mg/L. Machado (2005) describes the influence of $\text{Ca}^{2+}\text{HCO}_3^-$ meteoric recharge on the SGAS and mixture mechanisms between the SGAS and the GAS imputing $\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$ with SO_4^{2-} and Cl^- water to SGAS.

Materials and Methods

Hydrochemical data

Hydrogeological data represents a network of 309 deep wells (Figure 1) that exposes only SGAS groundwater used in public and private water supply. All data information was provided by governmental groundwater management agencies.

This study regarded only seven major parameters to evaluate hydrochemical facies in the piper diagram, namely fluoride, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , and Cl^- .

Statistical Analysis

The PCA was performed using SPSS version 8 software (Nie et al., 1975) and tested for two, three and four principal components using the eigenvalue equal to 1 criterion (Kaiser, 1958). Before this procedure, outlier suppression was carried out through boxplots and dispersion charts for all variables. The Varimax orthogonal rotation was used (Kaiser, 1958), in order to facilitate Factor Analysis interpretation (Invernizzi and Oliveira, 2004). Principal component scores performed in the Cluster Analysis (K-Means Method) allow to group wells into homogeneous clusters.

Spatial analysis

Spatial distribution and interpretation of principal components defined by PCA was performed on Geographical Information System (GIS) with Quantum GIS version 0.7.4 software (Sherman, et al., 2005). Cluster results were classified, considering the most important chemical parameter as an identification name.

The relationship between depth and fluoride concentration considers the maximum absolute groundwater pumping depth in each well. This procedure was carried out with Labplot version 1.5 software (Gerlach et al., 2004) in order to investigate whether fluoride concentration in SGAS increases with depth.

Results and discussions

Principal Component Analysis

Table 1 presents the correlation coefficient matrix for hydrochemical data in SGAS.

Table 1. Correlation coefficient.

Parameter	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻
Na ⁺	1.0	0.0069	-0.043	0.235	0.263	0.46	0.339
Mg ²⁺		1.0	0.549	0.351	0.093	0.457	0.096
Ca ²⁺			1.0	0.273	0.207	0.4	-0.012
Cl ⁻				1.0	0.457	0.352	0.198
SO ₄ ²⁻					1.0	0.196	0.385
HCO ₃ ⁻						1.0	0.094
F ⁻							1.0

The solution using the eigenvalue criterion results in four components that explain 81% of the total variance. Component 4 is highly weighted by fluoride (Table 2).

Table 2. Rotated matrix with four components and characteristic parameters.

Parameters	Components			
	1	2	3	4
Mg ²⁺	.874	.063	.072	.139
Ca ²⁺	.811	.231	-.045	-.043
Na ⁺	-.143	.188	.870	.271
Cl ⁻	.353	.707	.206	-.051
HCO ₃ ⁻	.572	.095	.699	-.091
SO ₄ ²⁻	.030	.872	.074	.237
F ⁻	.067	.145	.150	.956
Explained variance	37.433	20.260	12.694	10.770
Cumulative % of variance	37.433	57.693	70.386	81.156

Component 1 is mainly influenced by HCO₃⁻, Ca²⁺, and Mg²⁺, and explains 37.43% of the total variance, representing calcium-magnesium bicarbonate groundwaters with long residence time, evidenced by Mg²⁺. Component 2 is defined by SO₄²⁻ and Cl⁻, and represents sulfated and chlorinated, calcium and sodium groundwaters.

Component 3 is explained by HCO₃⁻ and Na⁺, defining sodium bicarbonated groundwaters.

Component 4 is defined by F, followed by Na⁺ and SO₄²⁻. corresponds to sodium sulfate with high fluoride facies.

Fluoride participates with similar intensity on Components 2 and 3, suggesting two groundwater sources that contain relatively high fluoride concentration. Therefore, fluoride was associated with sulfated and sodium bicarbonated groundwaters.

Based on the above, cluster analysis was performed and selected a solution with nine clusters, since it showed the best water facies individualization. Using this criterion the results pointed out a minimum number of wells with meteoric water facies (212).

The cluster interpretation was based on final center scores. Thus, each cluster was renamed using related ion predominance (Table 3). In order to facilitate the reading it was decided to designate Component 1 as **CaMg**, Component 2 as **SO4**, Component 3

as **Na**, and Component 4 as **F**.

Table 3. Components final cluster centers and clusters name reclassification.

Component	Cluster								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaMg	1.614	-0.613	-0.228	0.511	-0.152	-0.724	2.042	-0.722	-1.720
SO4	0.987	4.411	-0.377	-1.198	-0.113	9.303	-0.236	-0.260	-0.348
Na	-0.892	3.032	-0.881	-0.667	-0.305	-0.845	1.092	1.653	2.691
F	-0.330	-1.357	1.244	6.986	-0.250	2.849	0.285	-0.034	4.786
Cases	22	2	19	3	212	2	11	36	2
Water Facies	CaMg	SO4Na	F	F	Meteoric	SO4F	CaMg	Na	NaF

It can be defined that clusters 3 and 4 are composed predominantly by **F** component groundwaters. Clusters 1 and 7 comprise the **CaMg** water facies. Cluster 8 is composed by **Na** component. The remaining groups show more than one component in high concentration.

In the water facies, components **SO4**, **Na**, and **F** were added to the main water facies. Therefore, these clusters were called **SO4Na**, **SO4F**, and **NaF**, due to their final centroid intensities. This components combination is a result of the interference of different geochemical water sources and/or mixture features.

Hydrochemistry

The geochemical data were plotted in a piper diagram (Figure 2), with the four renamed cluster defined by the PCA. The majority of wells (212 out of 309 wells) have a composition related to **meteoric waters** with $\text{Ca}^{2+}\text{HCO}_3^-$ nature and do not include high fluoride waters. In this case, 212 samples are not represented in the diagrams, in order to obtain a better fit by the other groups.

The **CaMg** facies represents a predominant HCO_3^- water type where Mg^{+2} appears in more than 50% of the wells (Figure 2).

The **Na** group shows their typical distribution in the piper diagram, representing $\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$ waters.

F distribution in the piper diagram maintains an association with sulfated and bicarbonated groundwaters. These hydrochemical characteristics are also related to

different groundwater sources or point out to mixture features during groundwater ascending recharge.

SO₄Na, **SO₄F**, and **NaF** facies appear only in two wells each. Both wells compose distinct groups as showed in Figure 2.

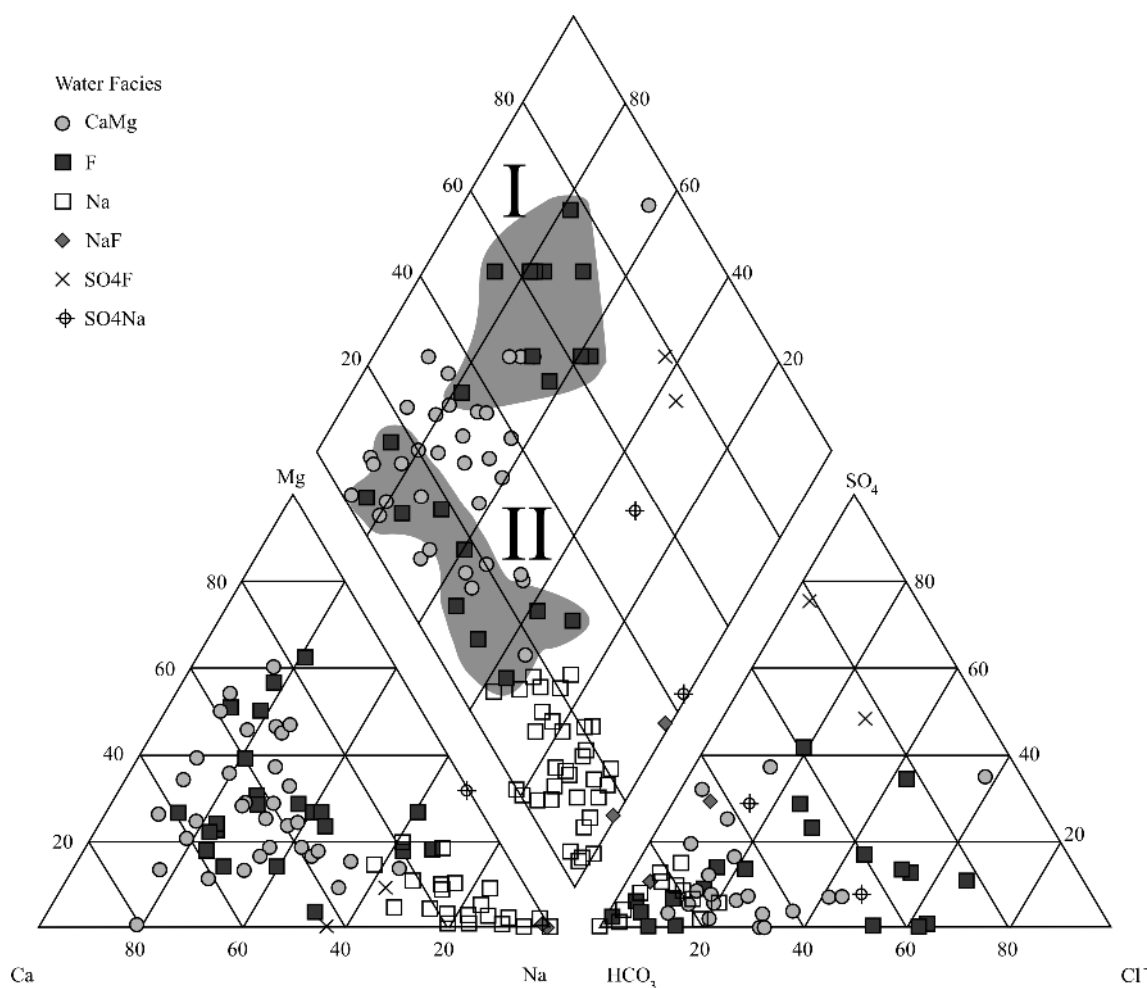


Figure 2: Water facies distribution in the Piper Diagram, showing two fluoride hydrochemical types (I- sulfated; II – bicarbonated).

The spatial distribution of water facies confirms that fluoride has a relationship with the analyzed fault systems Mata-Jaguari, Terra de Areia-Posadas, Perimpo, and Leao (Figure 3).

Meteoric Waters occurs in all SGAS, but more significantly in the tectonic block limited by Terra de Areia-Posadas, Jaguari-Mata and Perimpo Fault Systems, due to the uplift condition of this block.

The **CaMg** facies is spatially related to discharge zones of SGAS in the west, northwest,

and southeast regions, representing waters at the final percolation stage under long time residence.

The **Na** facies is dominant in the northwest region, where SGF achieves the maximum thickness in the study area, suggesting an hydrogeological tectonic block. This characteristic indicates that ascendant waters in this region present only Na^+ enrichment, as a result of water-rock interaction in SGF. Thus, the non-interference of GAS in this scenery is evident, probably due to the maximum thickness of SGF.

SO₄Na facies appears only in the northeast alignment direction of the Uruguay River, showing a close relationship to this regional alignment. **SO₄F** facies presents a similar behavior, but occurs only in the east-west section of the Uruguay River.

NaF facies is spatially linked to the Na hydrogeological block which has a poor fluoride content. The **NaF** with high fluoride appears only in two wells at a similar distance from the Uruguay River, suggesting a particular hydrogeological condition.

The **F** group related that high fluoride groundwaters is distributed in the central-northeast portion of SGAS. Aligned wells associated with the main tectonic fault systems (Terra de Possadas, Leao and Perimpo) suggests a water ascension recharge. New tectonic fault systems are introduced in the present study, corresponding to the linear distribution of wells belonging to **F** facies in the central portion of SGAS, which receive the nomination *Fontoura Xavier–Parai* and *Victor Graeff–Barracao Hydrogeological Alignments* (Figure 3). It must be stressed that the introduced structures are parallel to Leao and Perimpo Fault Systems.

The two hydrochemical water facies **SO₄F** and **NaF** can be associated in single alignments, but do not show a clear spatial distribution.

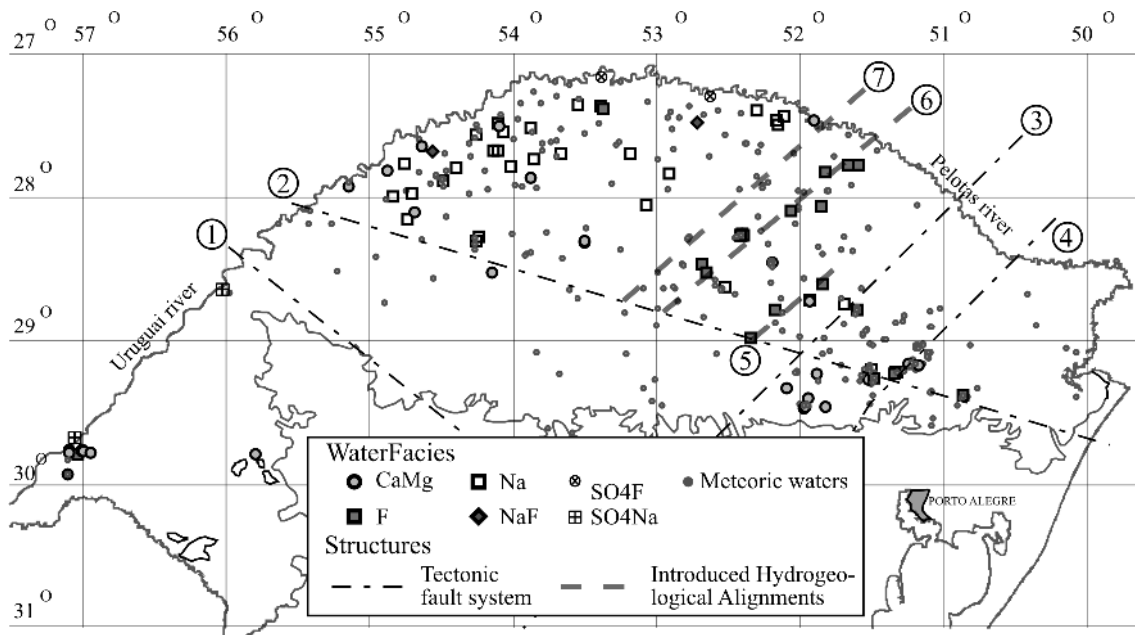


Figure 3: Water facies distribution and tectonic fault systems: (1) Mata-Jaguari, (2) Terra de Areia-Posadas, (3) Perimpo, and (4) Leao. Introduced Hydrogeological Alignments are (5) Fontoura Xavier–Parai and (6) Victor Graef–Barracao.

The A-D geological cross-section (Figure 1 and Figure 4) demonstrates the east-west gradual terrain lowering, due to tectonic block accommodation, where hydrogeological ascension structures are represented. Near the well “B” (Figure 1) the **Na** block limit is registered.

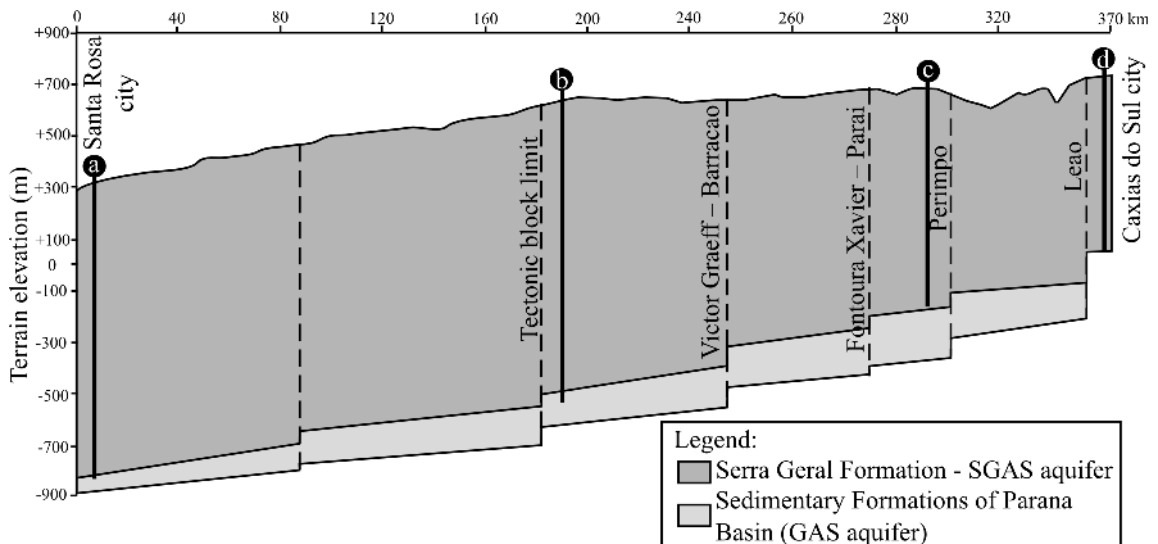


Figure 4: Geological cross-section showing the main tectonic structures responsible for high fluoride groundwater ascension. Modified from Machado, 2005.

The depth variation shows fluoride concentration increase according to groundwater pumping depth (Figure 5). It can be demonstrated that beyond **F** facies, all the other

facies increase the fluoride content with the depth. This behavior probably is related to the influence of confined GAS and the proximity of other older aquifer systems.

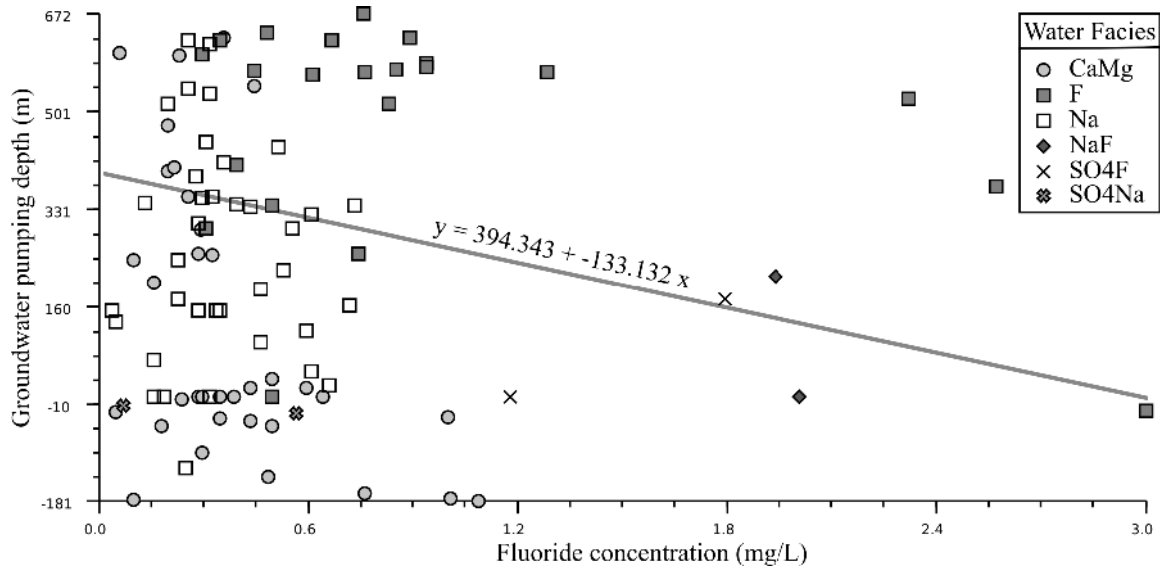


Figure 5: Relationship between fluoride concentration and groundwater pumping depth.

Conclusions

The PCA methodology was efficient to discriminate hydrochemical water facies in a collection of more than 300 wells located in the SGAS in Rio Grande do Sul State, southern Brazil, with special emphasis to the fluoride content. As a result a comprehensive spatial model was achieved, using seven chemical components that validate six hydrochemical facies for the groundwater in the SGAS. The spatial distribution of these facies confirms the presence of hydrogeological blocks limited by tectonic alignments. Two tectonic structures are apparently present in the central area, indicated by linear distribution of high fluoride groundwater wells. An aquifer system status for SGAS is reaffirmed, considering complex chemical mixtures, recharge processes and percolation through the fractured reservoir.

The results were able to point out the influence of deeper confined aquifers on fluoride contents of the SGAS and add elements to minimize the costs for well location with better water quality.

Acknowledgments

Funding for this study was provided by the Brazilian National Research Council (CNPq) and by the the Rio Grande do Sul Environmental Agency (Fepam).

Bibliography

CAMPOS, H. C. N. S. 2000. Modelación conceptual y matemática del Acuífero Guaraní, Cono Sur. Mapa hidrogeológico do aquífero Guaraní escala 1:250000. Acta Geologica Leopoldensia: 4: p. 3-50.

FRAGA, G. C., 1992. Origem de fluoreto em águas subterrâneas dos Sistemas Aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia. Universidade de São Paulo. 178p..1992.

GENXU, W.; GUODONG, C. Fluoride distribution in water and the governing factors of environment in arid north-west China. J. Arid Environments, 49, 601-614 (2001).

GERLACH, S., 2004. Labplot 1.5.0 - An application for plotting and analysis of 2D and 3D functions and data. <http://labplot.sourceforge.net>.

KAFRI, U.; ARAD, A.; HALICZ, L. Fluorine Occurrence in Groundwater in Israel and its significance. J. Hydrology, 106, 109-129 (1989).

KAISER, H. F., 1958. The varimax criterion for analytic rotation factor analysis. Psychometrika. 23: p. 187-200.

KUMAR, V. V.; SAI, C. S. T.; RAO, P. L. K. M.; RAO, C. S. Studies on the distribution of fluoride in drinking water sources in Medchal Block, Ranga Reddy District, Andhra Pradesh, India. J. Fluorine Chemistry, 55, 229-236 (2001).

LICHT, O. A. B., 2001. A geoquímica multielementar na gestão ambiental - identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no estado do Paraná, Brasil. Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Geologia, Área de Concentração - Geologia Ambiental, Setor de Ciências da Terra. Universidade Federal do Paraná. 236p. 2001.

LIN, N. F.; TANG, J.; BIAN, J. M. Geochemical environment and health problems in China. Environmental Geochemistry and Health, 26, 81-88 (2004).

LISBOA, N. A 1996. Fácies, estratificações hidrogeoquímicas e seus controladores geológicos, em unidades hidrogeológicas do Sistema Aquífero Serra Geral, na Bacia do Paraná, Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado. Curso de Pós-Graduação em Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 135p. 1996.

LISBOA, N. A.; MENEGOTTO, E 1997. Diferenciações hidrogeoquímicas no sistema aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul. In: XII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. p. 489-496.

MACHADO, J. L. F., 2005. Compartimentação espacial e arcabouço hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guaraní no Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em geologia - área de concentração em geologia sedimentar.

Universidade do vale do rio dos Sinos. 237p. 2005.

MOTURI, W. K. N.; TOLE, M. P.; DAVIES, T. C. The contribution of drinking water towards dental fluorosis: a case study of Njoro Division, Nakuru District, Kenya. *Environmental Geochemistry and Health*, 24, 123-130 (2002).

NIE, N.J., HULL, C. H., JENKINS, J. G., STEINBRENNER, K. and BRENT, D. H., 1975. *Statistical package for the socialsciences*. 2nd Ed. New York: 675 p.

NORDSTROM, D. K.; BALL, J. W.; DONAHOE, R. J.; WHITTEMORE, D. Groundwater chemistry and water-rock interaction at Stripa. *Geoch. Cosmochim Acta*, 53, 1727-1740 (1989).

PORTELA FILHO, C. V.; FERREIRA, F. J. F.; ROSA FILHO, E. F.; BUCHMANN, A. C.; ROSTIROLLA, S. P., 2002. Estudo preliminar da conexão entre os Aquíferos Serra Geral e Guarani com base em dados aeromagnetométricos e hidroquímicos. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 12. Florianópolis.

PORTELA FILHO, C. V.; FERREIRA, F. J. F.; ROSA FILHO, E. F.; ROSTIROLLA, S. P. 2005. Compartimentação magnética-estrutural do Sistema Aquífero Serra Geral e sua conectividade com o Sistema Aquífero Guarani na região central do arco de Ponta Grossa (Bacia do Paraná). *Revista Brasileira de Geociências*. 3: 369-381.

ROBERSON, C. E.; BARNES, R. B 1978. Stability of fluoride complex with silica and its distribution in natural water systems. *Chemical Geology*. v.21, n. 3-4, p. 239-256, 1978.

SHERMAN, G. E.; SUTTON, T.; BLAZEK, R.; LUTHMAN, L. 2005. *Quantum GIS User Guide - Version 0.7.4* Seamus. <http://qgis.sourceforge.net/docs/userguide.html>

SZIKSZAY, M.; TEISSEDRE J. M.; BARNER, U.; MATSUI, E., 1981. Geochemical and isotopic characteristics of spring and groundwater in the state of São Paulo, Brazil. *Journal of Hydrology*. v. 54, 23-32, 1981.

WHO (World Health Organization). *Fluorides*. Environmental Health Criteria 227, 274 p.p. United Nations Environmental Programme, International Labour Organization, World Health Organization, Geneva (2002).

7.2. Submetido ao Hydrogeology Journal

Hydrogeology Journal Manuscript: Manuscript ID HJ-2008-0762

[Caixa de entrada](#)

★ "sschemann@wwgw.org" para mim [mostrar detalhes](#) 8 jan (7 dias atrás) [Responder](#)

Manuscript Number: HJ-2008-0762
THE HYDROCHEMICAL FACIES AND ANOMALOUS FLUORIDE CONTENT IN THE SERRA
GERAL AQUIFER SYSTEM, SOUTHERN BRAZIL. A GIS APPROACH WITH TECTONIC AND
PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS
Nanni, Arthur; Roisenberg, Ari; Marimon, Maria Paula; Viero, Antonio Pedro

08-Jan-2008

Dear Mr. Nanni:

This letter confirms that you have submitted either a new or revised manuscript for publication in Hydrogeology Journal (HJ). The manuscript has been received by the Manuscript Central online system.

NEW MANUSCRIPT: If the manuscript is new, the technical review process will now be initiated. This process usually takes from four to eight months after which you will be informed of the results.

REVISED MANUSCRIPT: If the manuscript is a revision or final draft of a previously-submitted manuscript, you will either be asked to make further revisions if such are required, or you will be notified that your manuscript has been forwarded to the publisher for publication.

Thank you for submitting your manuscript to Hydrogeology Journal. If you have any queries or require further information please do not hesitate to contact me.

All best wishes.

Susanne Schemann
Hydrogeology Journal Editorial Office

[Responder](#) [Encaminhar](#) [Convidar sschemann@wwgw.org para o Gmail](#)

**THE HYDROCHEMICAL FACIES AND ANOMALOUS FLUORIDE CONTENT
IN THE SERRA GERAL AQUIFER SYSTEM, SOUTHERN BRAZIL. A GIS
APPROACH WITH TECTONIC AND PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS**

Arthur Nanni – arthur.nanni@gmail.com - Rio Grande do Sul Environmental Agency - FEPAM/Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500 – prédio 43126/105; Porto Alegre – RS, Brasil.

Ari Roisenberg – ari.roisenberg@ufrgs.br - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500 – prédio 43126/103; Porto Alegre – RS, Brasil.

Maria Paula Casagrande Marimon – f2mpcm@udesc.br Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC-FAED, Av. Madre Benvenuta, 2007, Florianópolis – SC, Brasil.

Antonio Pedro Viero – antonio.viero@ufrgs.br - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500 – prédio 43126/104; Porto Alegre – RS, Brasil.

Abstract - Groundwater with high fluoride content and water mixture patterns were studied in Serra Geral Aquifer System (SGAS) using three aspects, principal component analysis (PCA), tectonic scenery and hydrochemical interpretation from 309 groundwater chemical data information from deep wells. A four-component model is suggested and explains 81% of total variance in the PCA. Six hydrochemical facies were identified. These facies suggest two different fluoride sources. Tectonic approach shows the relationship between defined hydrochemical facies and regional fracture control. The applied methodology reveals a minimum level to understand hydrochemical mixtures. The fluoride enrichment mechanisms into the groundwater are comprised in advance to guide the future uses of SGAS to the public supply.

Keywords: groundwater, geostatistics, tectonics, fluoride, geographic information systems

Introduction

In the last decades the water consumption has been dramatically increased specially in agriculture, water supply and industrial use. This paper approaches to the fluoride contents in the southernmost region of the fractured subcontinental Serra Geral Aquifer System (SGAS), which supplies most of the public water consumption in the Rio Grande do Sul State, southern Brazil. In a wide sense, the groundwater quality in SGAS is potable, but fluoride contents may restrict the use for human consumption. The SGAS covers more than 85% of the Guarani Aquifer System/GAS (Campos 2000) comprising to 1.200.000 Km² shared by Brazil, Uruguay, Argentina and Paraguay (Figure 1). In Brazil, due to a strategic condition and to the high vulnerability the groundwater resource should be efficiently managed, caring for water potential and quality.

The climate in the study area ranges from subtropical to temperate with rainwater precipitation average of 1,550mm/year.

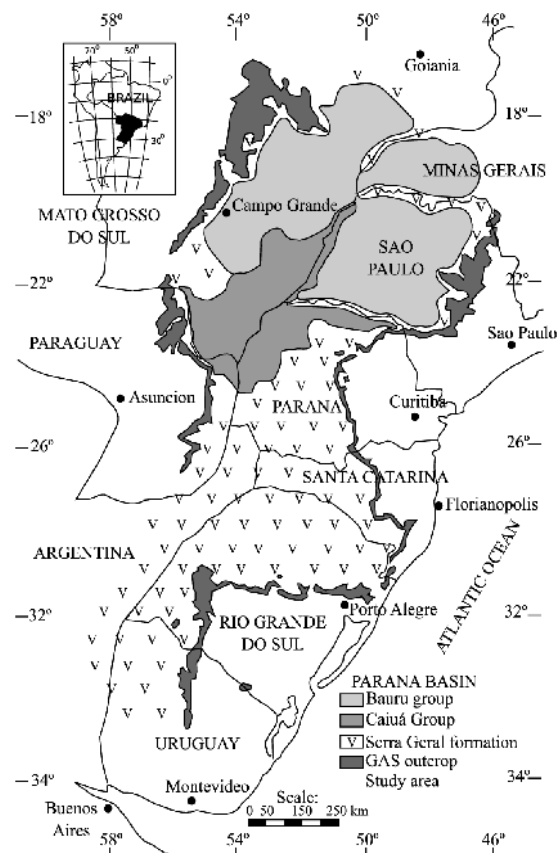


Figure 1. Figure 1. Location map, showing the Serra Geral Formation (SGAS) in South America (modified from Batezelli et al. 2004).

The SGAS reaches its maximum thickness of about 1800m along the central axis of the Parana Basin, located in the Sao Paulo State. In the Rio Grande do Sul State, the thickness achieves 1000 m in the northeastern escarpment bordering the Santa Catarina State.

The World Health Organization (WHO) considers that maximum fluoride contents in potable water is 1.5 mg/L (WHO 2002) and moderate concentration between 0.7 - 1.2 mg/L is safe to prevent dental caries. The long term consumption of water surpassing the upper fluoride limit causes dental to skeletal fluorosis, as registered in China (Lin 2004; Genxu 2001), India (Kumar 2001), Kenya (Moturi 2002) and Israel (Kafri 1989), among other countries. In the Rio Grande do Sul State endemic fluorosis is recorded in many districts in the central region. Fertilizer contamination (Marimon et al. 2007) and geogenic origin related to long time water residence during water-rock interaction can provide fluoride enrichment (Nordstrom 1989).

The aim of this study is to understand the spatial distribution and geologic control of fluoride content in the SGAS, identifying hydrochemical facies with high fluoride. Geostatistical approaches were used together with the Geographic Information System (GIS) in order to identify the influence of tectonic fracturing in the fluoride contents.

Geologic and hydrogeologic framework

The study area is located in the Rio Grande do Sul State, southern Brazil, and underlies 164.200 Km², extending from 27°S to 31°S and from 50°W to 57°W. The volcanic sequence has an average thickness of about 550 m, corresponding from basaltic to rhyolitic units of the Mesozoic age, the last ones located on the top sequence. The clayish soil thickness in the Serra Geral formation ranges from few centimeters in the east portion to many meters to the west and northwest directions. This feature controls water infiltration and consequently the recharge volumes by meteoric waters (Reginato 2006).

This fractured aquifer provides public water supply to approximately 80% of the towns in the study area and is directly superimposed to the GAS that has been focused in several studies in the last few years, due to its spatial extent and storage potentiality as a transboundary aquifer (Araújo et al 1999).

Hydrogeological conditions for SGAS indicate mixing processes interaction between the SGAS and older sedimentary aquifer systems from Parana Basin, through upside recharges (Szikszay et al. 1981; Fraga 1992; Portela Filho 2002; Portela Filho et al. 2004; Machado 2005).

Distinct tectonic fracturing occurs in the study area, controlling geomorphological features and groundwater circulation. These structures have a straight relationship to the South Atlantic Ocean opening, which is reflected by the mayor NE and NW fault and fracture directions. Neotectonic processes are considered to play an important role in the east region. The major tectonic systems define individual hydrochemical sectors considered as hydrogeological blocks (Lisboa 1996; Lisboa and Menegotto 1997; Machado 2005). The tectonic block limited by Terra de Areia-Posadas and Mata-Jaguari Fault Systems (Figure 2) is uplifted considering neighboring blocks. In the north, the adjacent block divided in smaller units presents a gradual terrain lowering from east to west, influenced by NE normal faults, parallel to Leao and Perimpo Fault Systems.

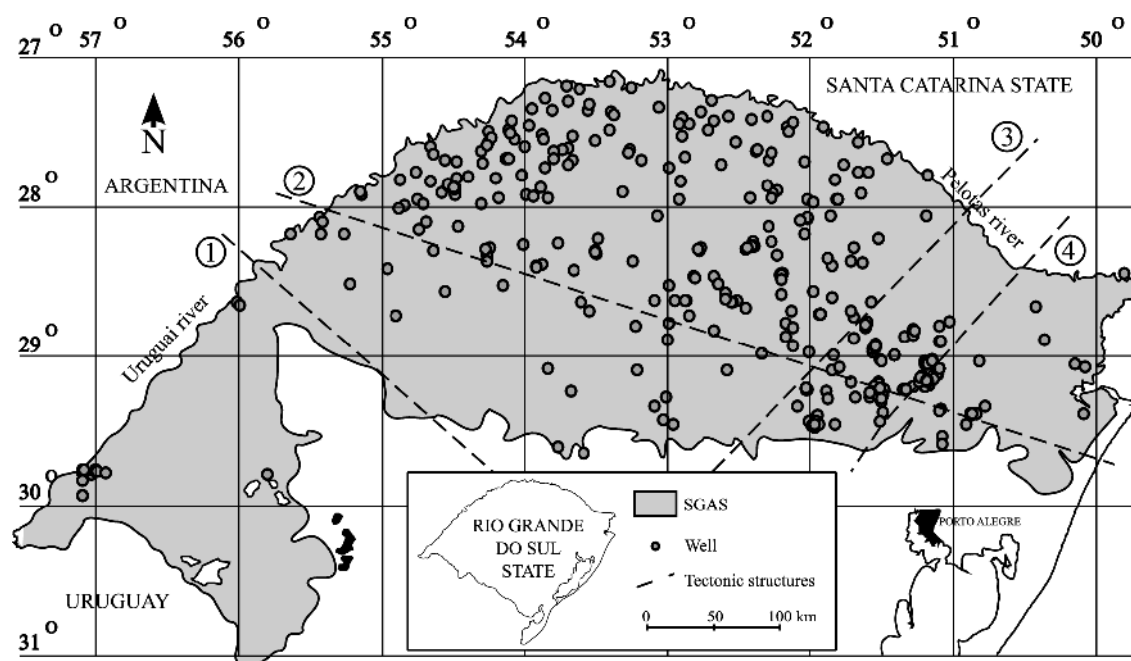


Figure 2. SGAS (gray) location map on Rio Grande do Sul, sample points and major tectonic fault systems: (1) Mata-Jaguari, (2) Terra de Areia-Posadas, (3) Perimpo, (4) Leao.

The identification of water facies in the SGAS focused on the tectonic blocks is an important tool to the definition of tectonic structures, supporting fluoride ascending circulation hypothesis in the aquifer (Licht 2001). Machado (2005) describes the

meteoric recharge pattern as $\text{Ca}^{2+}\text{HCO}_3^-$ waters and also ascending recharges by $\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$ waters with SO_4^{2-} and Cl^- , resulting in a complex water mixture. Several authors attributed the high fluoride content in groundwater to $\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$ ascending recharge waters (Licht 2001; Machado 2005; Bittencourt et al. 2003; Szikszay et al. 1981; Sracek 2002). Such mixing and hydrochemical facies can both result from $\text{Ca}^{2+}\text{HCO}_3^-$ and $\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$ waters (Rosa Filho et al. 2007).

Methods and results

The physico-chemical analysis used in this study is representative of 309 deep wells (Figure 2). The average fluoride content in groundwater is 0.24 mg/L and the maximum corresponds to 3.03 mg/L.

Geostatistics

The Principal Components Analysis (PCA) was used to separate hydrochemical facies in the SGAS. This procedure was carried out in order to systematize the interpretation of a large number of variables through the maximization of differences between them (Invernizzi and Oliveira 2004).

The PCA was performed to 2, 3 and 4 principal components and normalized to the value of 1, minimum eigenvalue accepted (Kaiser 1958). Subsequently, the outliers were cut by visual analysis in boxplots and dispersion charts for the variables F^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} and Cl^- . These parameters were selected considering water classification according to the Piper diagram and their facies. This procedure restricts the analysis to the fluoride focus, avoiding interferences from other parameters.

The PCA results show the correspondence of each component to the analyzed parameters. Component 1 contains HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , typical for calcium and magnesium bicarbonated waters with long residence time. In Component 2, SO_4^{2-} and Cl^- prevail, indicating calcium and sodium chlorinated and sulfated waters. The Component 3 is distinguished by HCO_3^- and Na^+ , representing sodium bicarbonated waters. The F^- followed by Na^+ and SO_4^{2-} defines the Component 4, which comprises the high F^- facies linked to sodium sulfated waters.

Based on these components, the solution for nine clusters was selected and it shows the

best approach to the hydrochemical facies. Subsequently, a cluster interpretation was performed, based on central scores of each cluster. In order to assist the interpretation, each cluster was renamed according to the predominant ion (Table 1), defining hydrochemical facies. Thus, Component 1 has been renamed to **CaMg**, Component 2 to **SO₄**, Component 3 to **Na** and Component 4 to **F**.

Table 1: Cluster central scores, dominant components and hydrochemical facies.

Component	Cluster								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaMg	1.614	-0.613	-0.228	0.511	-0.152	-0.724	2.042	-0.722	-1.720
SO ₄	0.987	4.411	-0.377	-1.198	-0.113	9.303	-0.236	-0.260	-0.348
Na	-0.892	3.032	-0.881	-0.667	-0.305	-0.845	1.092	1.653	2.691
F	-0.330	-1.357	1.244	6.986	-0.250	2.849	0.285	-0.034	4.786
Cases	22	2	19	3	212	2	11	36	2
Hydrochemic al facies	CaMg	SO ₄ Na	F	F	undefined	SO ₄ F	CaMg	Na	NaF

The clusters 3 and 4 are composed predominantly by the **F** facies. The clusters 1 and 7 comprise the **CaMg** facies. The cluster 8 is composed by the **Na** facies. Other clusters show prevalence of two components, thus causing the facies **SO₄Na**, **SO₄F** and **NaF**. The Cluster 5 comprises the Meteoric waters and other samples with no relationship to the four principal components.

Hydrochemistry

The geochemical data assemble in the six hydrochemical facies defined by the PCA was plotted in the Piper diagram (Figure 3). Most of the wells (212/309 wells) show a undefined water pattern with low fluoride content and were not represented in the diagram.

The **CaMg** facies is represented by HCO₃⁻ waters, where Mg⁺² appears as an important ion in more than 50% of the wells (Figure 3).

The **Na** facies is represented by Na⁺HCO₃⁻ waters, probably related to mixing processes in the ascending recharge. Fluoride average contents in this facies are not the highest in the collection data.

The **F** facies distribution sustains an association with sulfated and bicarbonated waters.

This feature is related to different sources and mixing process during ascension water recharge.

Both **SO₄Na**, **SO₄F**, and **NaF** facies appear in two wells. The position of these samples in the Piper diagram is clearly isolated if compared to with other hydrochemical facies.

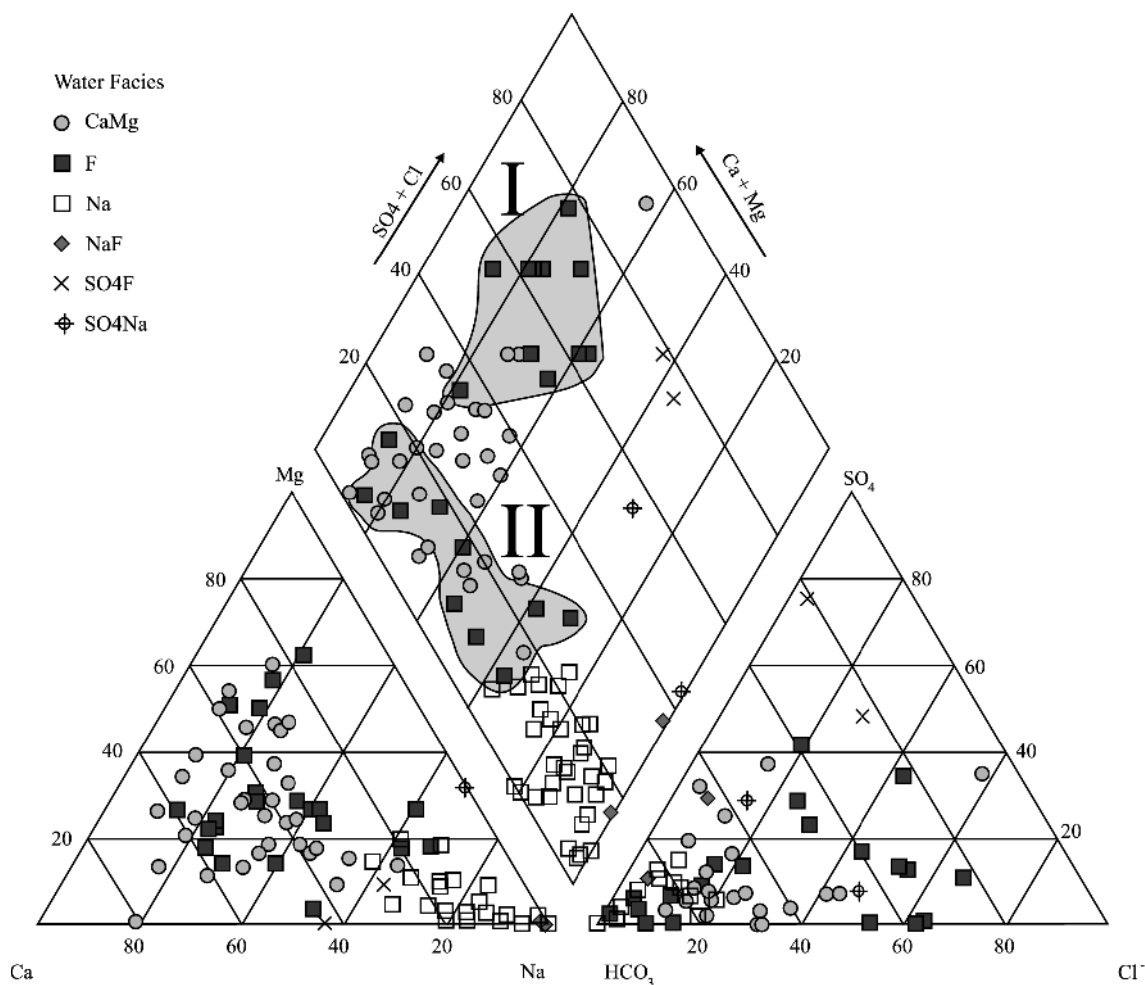


Figure 3. Hydrochemical facies distribution showing transition between F- and sulfated (I) and bicarbonated waters (II).

The sample distribution in **F** facies shows poor correlation with the **Na** facies and approaches the group **CaMg**. Thus, it is believed that **F** facies presents the same characteristics of water from underlying aquifers, resulting from mixture processes, as well as from long residence time. In the cation ternary plot of the Piper diagram (Figure 3), samples belonging to **F** facies are concentrated in the central sector. This behavior probably indicates mixture processes.

The hydrochemical facies spatial distribution shows a clear alignment of the **F** facies

wells in the central-east region of SGAS, the concentration of **Na** facies wells in the northwest region and two groups for the **CaMg** facies, located in the northwest and southeast region, both considered as SGAS discharge areas (Figure 6).

Tectonic structures

The lineament tracing was performed through the Numerical Terrain Model (NTM) given by the Shuttle Radar Topography Mission (STRM-Farr & Kobrick 2000). The NTM with 90 meters resolution allows observing details and recovers three-dimensional information compatible with aspired work scale, improving a 3D view of the topographic features that represent morpho-structures. The SRTM images allowed to define the morpho-structural lineaments, adopting the principle of non-inference (Schuck et al. 1986).

The lineaments tracing was held in two stages, taking as a goal the definition of different size structures according to the following working scales:

- 1:500.000: allows mapping those well-defined structures with long continuity, which help to differentiate extensive areas with the same tectonic meaning;
- 1:250.000: allows to map structures with significant continuity in a regional scale, helping to recognize tectonic blocks within restrict extension.

The tectonic structures have been interpreted in GIS environment with the use of the Spring Software, version 4.3.2 (Câmara et al. 1996). In order to assist the lineament mapping with different directions, the NTM originated from the SRTM was used producing Geotiff images with light at a 30° angle in three directions (N, NE and NW). The luminosity directions NE (Figure 3-A) and NW (Figure 3-B) allow to map orthogonal lineaments. The N luminosity direction (Figure 3-C) allows mapping secondary structures formed by the combination of the two previous directions (Lisboa 1996). The mapping in different directions requires position adjustments that were implemented according to the N luminosity direction, because this is the medium azimuth between the two main groups of structures in SGAS. Thus, the final lineaments mapping is plotted on a single plan (Figure 4-D).

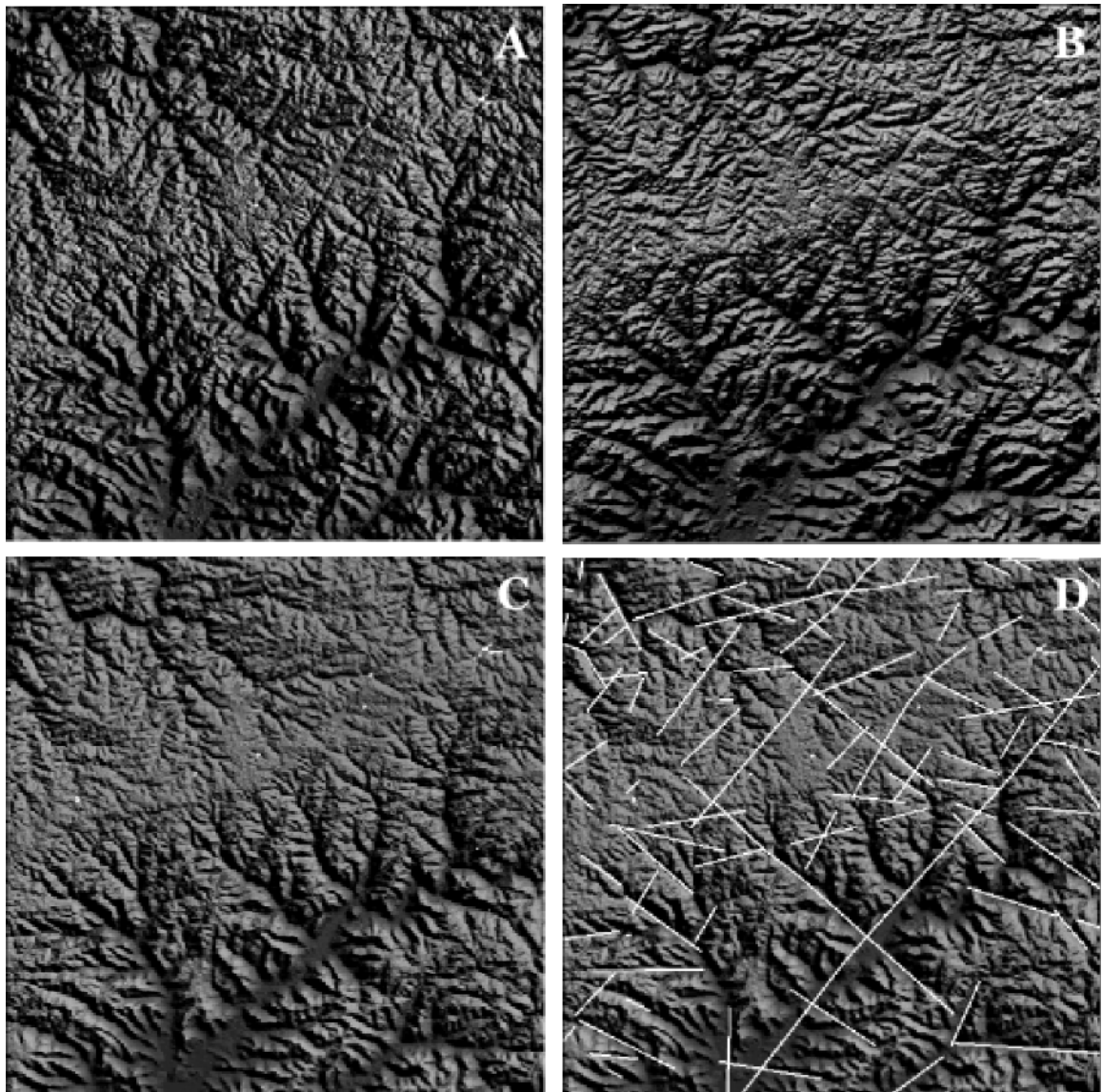


Figure 4. Fractures interpretation using SRTM radar images with luminosity inclination in 30° to directions NE (A), NW (B) e N (C). In (D) are the interpreted structures.

Considering a complete set of 5,200 lineaments, grids were generated in the NTM format and as a consequence images of lineament densities were carried out through the Spring Software tool lineament analysis.

The calculation to define the fracture density (**Fd**) expresses the cumulated lineaments lengths (km) within a 100km² cell based on the equation:

$$Fd = \frac{\sum lin}{A}$$

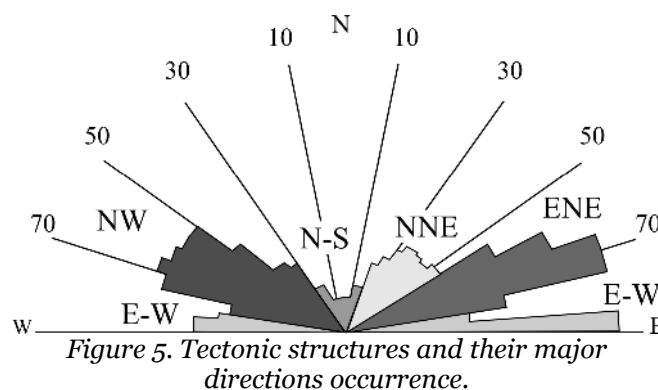
where:

lin = cumulated length within the cell (km)

A = cell area (km²)

The result obtained illustrates two spatial products: a grid of lineament densities and a gray shaded image of these densities. After obtaining the grid, lineaments density isocontours were generated to distinguish areas with distinct fracture and hydrodynamic levels. The final product is a map of densities that provides an idea of the fragile deformation magnitude suffered by rocks, suggesting that greater the fracture density is, higher the chance for water accumulation and groundwater recharge.

Fractures are concentrated in four main directions NNE, E-W, ENE and NW (Figure 5). The NNE and NW fractures are usually associated with deep river valleys showing spatial continuity. Structures with ENE direction appear well marked near the east escarpment. In other sectors of SGAS the ENE fractures are visible as short fragmented lines due to interference of NE and NW groups. The E-W group corresponds to short and scarce tectonic lineaments. The N-S group is unexpressive according to the structural control.



The NTM estimated fracture densities assigned to each cell is in accordance with the cumulative fracture length in each cell. The value ranges obtained in each analyzed direction were targeted in five equally sized intervals. These segments were treated as fracture classes of density (Table 2). The classes of high and very high density were grouped for easier viewing in the maps, since both have a limited spatial incidence. The N-S direction is non-expressive being a product of NW, NNE and ENE directions.

Table 2. Fracture density intervals (km/100km²).

Fracture density	Directions				
	All	E-W	NW	ENE	NNE
Lowest	< 15,7	< 6,1	< 7,9	< 7,4	< 4,8
Low	15,7 a 31,5	6,1 a 12,2	7,9 a 15,8	7,4 a 14,9	4,8 a 9,6
Middle	31,5 a 47,3	12,2 a 18,4	15,8 a 23,7	14,9 a 22,3	9,6 a 14,3
High/highest	> 47,3	> 18,4	> 23,7	> 22,3	> 14,3
Maximum	79,1	37,2	39,5	37,2	23,89

The fracture densities were interpolated in a map to *All Directions* and to four main fracture directions identified by the rose diagram, E-W, NNE, ENE and NW. These were established through the filtering process, followed by interpolation (Figures 6). The analysis by major directions has as a goal the establishment of associations between fracture directions and different hydrochemical facies or the combination of two or more fracture directions.

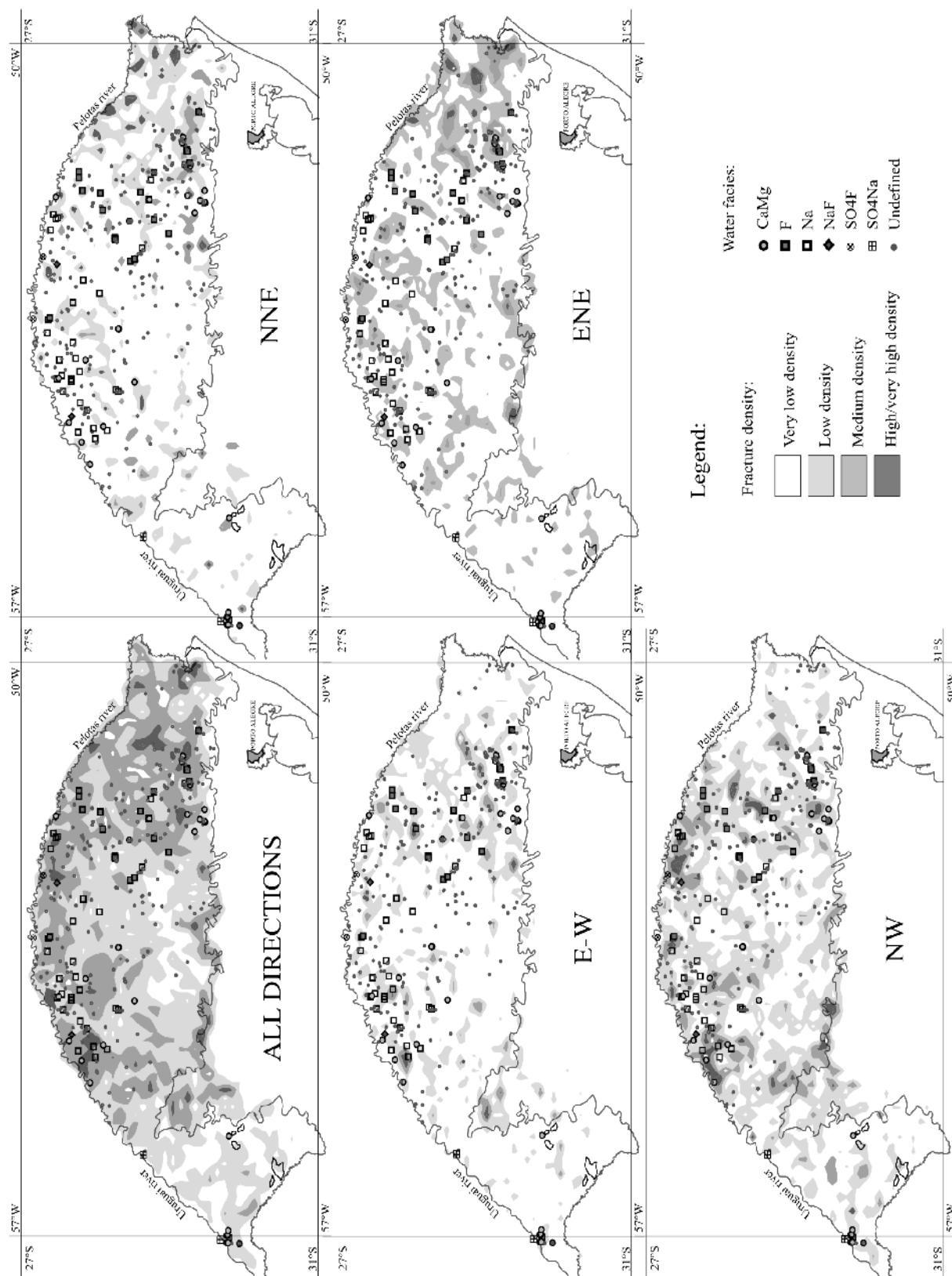


Figure 6. Hydrochemical facies distribution and fractures density for All directions, E-W, NW, NNE and ENE directions.

The **CaMg** group appears at intervals of low to medium fracture densities scenery and in the NW direction (Figures 6 and 7).

The wells of the **F** facies form two NE-SW alignments in the east-central portion of SGAS, with all wells located in areas of low to very low fracture densities (Figures 6 and 7). However, the higher incidence number for medium density is pointed out in the *All Directions* and NW sceneries which reinforce that **F** facies is linked to fracture combinations in different directions. The occurrence in the NW direction strengthens the influence of these fractures in the processes of ascending recharge. Moreover, the NE-SW alignment for **F** facies shows the accordance with fault systems directions already described by other authors. According to this fact it can not be ruled out the linkage of **F** facies with other fracture directions than the NW.

The **Na** facies appears concentrated in the northwest portion of the study area and occurs in areas of very low fracture density for ENE, NNE and E-W directions (Figures 6 and 7). In the NW direction the incidence is more expressive in low and medium densities, showing that these fractures affect the water ascending movement, also reinforced by the scenery to all directions (Figure 7).

The distribution of **NaF** facies is similar to the **Na** facies (Figure 6). Both are chemically very similar and distinguished by a more intensive fluoride participation in the **NaF** facies. As a result, it turns clear the relationship between **NaF** facies and the interpolated scenery for the NW direction (Figure 7).

The **SO₄F** and **SO₄Na** facies are scarce and closely associated with major regional structures that delineate the Uruguay River (Figure 3). The **SO₄F** facies occurs in the north sector while the **SO₄Na** facies occurs preferentially in the west sector of the study area. In both cases, it is located in area of medium fracture density for the NW direction (Figure 7).

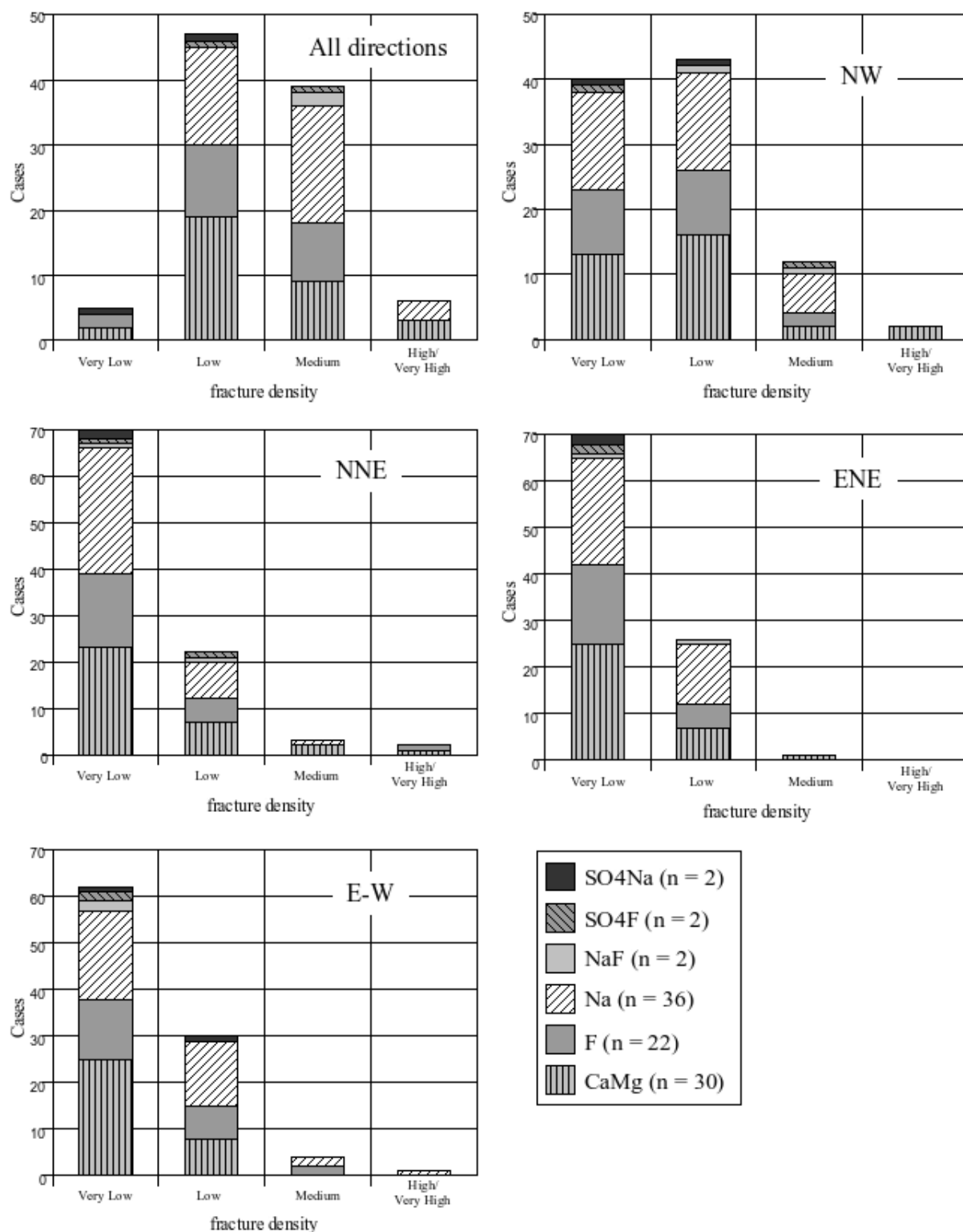


Figure 7. Frequency number of hydrochemical facies for each interval of fracture density in different sceneries of fracture direction.

All hydrochemical facies show a meaningful relationship with very low and low fractures density intervals.

Ionic enrichment including fluoride content increasing can result from the interaction of ascending/descending water recharge due to longer residence time in the **Na** and **CaMg** hydrochemical facies. In **SO₄F**, **NaF**, **F**, and **SO₄Na** facies the water interaction is affected by two or more fracture directions (Figure 8), where SO_4^{2-} and fluoride can ascend.

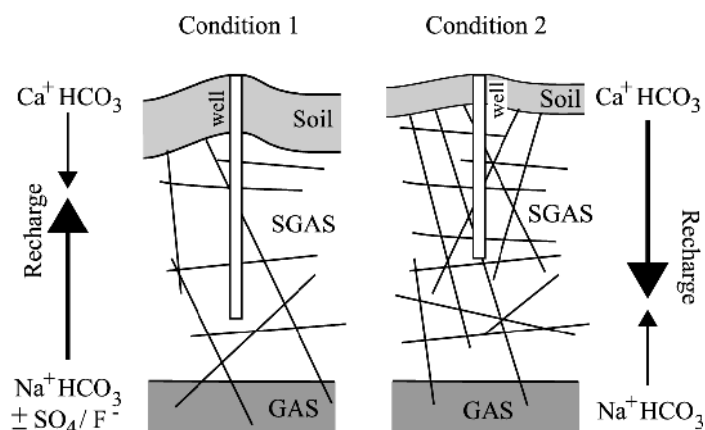


Figure 8. Water recharge conditions to different geological conditions.

The **Na** hydrochemical facies occurs in areas where the fracture density is lower and clayish soils are thicker. The combination of these two parameters reduces meteoric recharge by $\text{Ca}^+\text{HCO}_3^-$ waters. In this condition, the $\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$ water ascending becomes more relevant (Figure 8 - Condition 1). In areas where soils are thinner, descending $\text{Ca}^+\text{HCO}_3^-$ recharge can prevail (Figure 8 - Condition 2). Fracture connections make possible the ascension of fluoride and other ions from deeper aquifers.

Conclusions

Mixture processes of ascending and descending water recharge are accepted to explain the variability of hydrochemical facies in the SGAS. As a result of mixing processes, different hydrochemical facies can result, according to specific geological conditions.

The GIS tool was efficient in the interpretation of fracturing densities improving a better relationship understanding between the geologic condition and the hydrochemical types.

The Principal Component Analysis allows to discriminate six different hydrochemical water facies in the SGAS, but it was not able to explain facies where intensive mixture processes prevail (212/309), including meteoric recharge. The distribution of hydrochemical facies shows a close relationship between PCA clustering and the specific geological settings.

The prevalence of meteoric water recharge in the SGAS eastern region is explained by the intense fracturing reported in this area. Limited **CaMg** hydrochemical facies occurs in discharge areas close to the volcanic escarpment, resulting in conditions of longtime water-rock interaction.

The GIS filtering process to the main fracture directions reveals, in many cases, a close relationship between medium and high density fracturing and high fluoride and SO_4^{2-} water contents.

The PCA clustering results plotted in a piper diagram pointed out two different water types with high fluoride contents (bicarbonate and sulfate-chloride waters).

The tectonic analysis performed in GIS, associated with PCA water discrimination results in a useful methodology to establish hydrochemical patterns in a complex fractured aquifer system.

Acknowledgments

The funding for this study was provided by the Brazilian National Research Council (CNPq) and Rio Grande do Sul Environmental Agency (Fepam).

Bibliography

Araújo LM, França AB, Potter PE (1999) Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná Basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer system, USA. *Hydrogeology J.* 7(3):313-336

Batezelli A; Saad AR; Fulfaro VJ; Corsi AC; Landim PMB; Perinotto JAJ (2005) Análise de bacia aplicada às unidades mesozóicas do triângulo mineiro (sudeste do Brasil): uma estratégia na prospecção de recursos hídricos subterrâneos. "Basin analysis applied to Mineiro triangle mesozoic units (Brazil's southeast): a strategy to groundwater prospection". *Águas Subterrâneas* v.19 1/61-73

Bittencourt AVL; Rosa Filho EF, Hindi EC; Buchmann Filho AC (2003) A influência dos basaltos e de misturas com águas de aquíferos sotopostos nas águas subterrâneas

do Sistema Aquífero Serra- Geral na bacia do rio piquiri, Paraná – BR “The influence of basalts and water mixture from covered aquifers to groundwaters of Serra Geral Aquifer System in the Piquiri river basin, Parana – Brazil”. *Águas Subterrâneas* 17/67-75

Camara G, Souza RCM, Freitas UM, Garrido J. (1996) SPRING: Integrating remote sensing and GIS by object-oriented data modelling. *Computers & Graphics* 20: 3/395-403.

Campos HCNS (2000) Modelación conceptual y matemática del acuífero guaraní, Cono Sur. “Guarani Aquifer mathematical and conceptual modelation. Guarani Aquifer System hidrogeologic map on 1:250.000 scale”. *Acta Geologica Leopoldensia – Série Mapas*, XXIII, 4: 3-50

Farr TG & Kobrick M (2000) Shuttle Radar Topography Mission produces a wealth of data. <http://www2.jpl.nasa.gov/srtm/>. Cited 28 Nov 2007

Fraga GC (1992) Fluoride Source in groundwaters of Botucatu and Serra Geral aquifer systems on Parana state. PhD, University of São Paulo, Brazil [in Portuguese]

Genxu W, Guodong C (2001) Fluoride distribution in water and the governing factors of environment in arid north-west China. *J. Arid Environments* 49/601-614

Invernizzi A, Oliveira S (2005) Hydrochemical characterization of a watershed through factor analysis. *Águas Subterrâneas, América do Sul*, 18 27 09

Kafri U, Arad A; Halicz L (1989) Fluorine Occurrence in Groundwater in Israel and its significance. *J. Hydrology* 106/109-129

Kaiser HF (1958) The varimax criterion for analytic rotationing factor analysis. *Psychometrika* 23/187-200

Kumar VV, Sai CST, Rao, PLKM, Rao CS (2001) Studies on the distribution of fluoride in drinking water sources in Medchal Block, Ranga Reddy District, Andhra Pradesh, India. *J. Fluorine Chemistry* 55/229-236

Licht OAB (2001) Multielements geochemistry at environmental management – featuring and recognizing natural geochemical provinces, landscape anthropic alterations, favorable zones to mining and health risc regions in the Parana state, Brazil. PhD, Federal University of Parana, Brazil [in Portuguese]

Lin NF, Tang J, Bian JM (2004) Geochemical environment and health problems in China. *Environmental Geochemistry and Health* 26/81-88

Lisboa NA (1996). Facies, hydrochemical stratification and its geological controls in hidrogeologic units of Serra Geral Aquifer System, Parana Basin, Rio Grande do Sul state, PhD, Federal University of Rio Grande do Sul, Brazil [in Portuguese]

Lisboa NA, Menegotto E (1997) Diferenciações hidrogeoquímicas no sistema aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul. "Hydrochemical differentiations in Serra Geral Aquifer System in the Rio Grande do Sul State." Paper presented at the XII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Vitória-ES, Nov 1997

Machado JLF (2005) Spatial compartmentation and stratigraphical framework of Guarani Aquifer System on Rio Grande do Sul. PhD, University of Sinos River Valley, Brazil [in Portuguese]

Marimon MP, Knöller K, Roisenberg A (2007) Anomalous fluoride concentration in groundwater - is it natural or pollution? A stable isotope approach. *Isotopes Environ Health Stud.* 43(2):165-75.

Moturi WKN, Tole MP, Davies TC (2002) The contribution of drinking water towards dental fluorosis: a case study of Njoro Division, Nakuru District, Kenya. *Environmental Geochemistry and Health* 24:123-130

Nordstrom DK, Ball JW, Donahoe RJ, Whittemore D (1989) Groundwater chemistry and water-rock interaction. *Stripa. Geoch. Cosmochim Acta* 53:1727-1740

Portela Filho CV, Ferreira FJF, Rosa Filho EF, Buchmann AC, Rostirolla SP (2002) Estudo preliminar da conexão entre os Aquíferos Serra Geral e Guarani com base em dados aeromagnetométricos e hidroquímicos. "Serra Geral and Guarani aquifer systems connection preliminary studies based in hydrochemical and aeromagnetometric data." Paper presented at the XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2002, Florianópolis. *Aquíferos Transfronteiriços*. São Paulo : Editora da ABAS, 2002. v. 1. p. 74-86.

Portela Filho CV, Ferreira FJF, Rosa Filho EF, Buchmann AC, Rostirolla SP (2005) Compartimentação magnética-estrutural do Sistema Aquífero Serra Geral e sua conectividade com o Sistema Aquífero Guarani na região central do arco de Ponta Grossa (Bacia do Paraná). "Magnetic-structural compartmentation of Serra Geral aquifer system and its connectivity to the Guarani aquifer system in the central region of Ponta Grossa Arc (Parana Basin)." *Revista Brasileira de Geociências* 3:369-381

Reginato PAR, Strieder AJ (2006) Integração de dados geológicos na prospecção de aquíferos fraturados na Formação Serra Geral. "Integration of geologic data in the prospection of fractured aquifer at the Serra Geral formation". *Revista Águas Subterrâneas* v.20 1:1-14

Roberson CE, Barnes RB (1978) Stability of fluoride complex with silica and its distribution in natural water systems. *Chemical Geology* v.21 3-4: 239-256

Rosa Filho EF, Montano JX, Duarte U (2007) Estudo do movimento das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Guarani (SAG) através de isótopos, no Paraná, São Paulo e no Uruguai. "Guarani aquifer system groundwater movement study by isotopes, on Paraná, São Paulo and Uruguai". Revista Latino Americana de Hidrogeologia, v. Esp: 109-121

Schuck MTO, Lisboa NA, Eick NC (1996) Análise e interpretação lito-estrutural de imagens. Uma aplicação do conceito "multi" na faixa metamórfica ao sul de Santana da Boa Vista-RS. "Images interpretation and analysis. An application of "multi" concept at metamorphic terrain of Santana da Boa Vista-RS". Paper presented at the II Simpósio latino americano de sensoriamento remoto, Gramado, RS, Brazil Ago 1986

Sracek O, Hirata R (2002) Geochemical and Stable Isotopic Evolution of the Guarani Aquifer System in the State of São Paulo, Brazil. Hydrogeology Journal 10:643-655

Szikszay M, Teissedre JM, Barner U, Matsui EE (1981) Geochemical and isotopic characteristics of spring and groundwater in the state of São Paulo, Brazil. Journal of Hydrology 54: 23-32

WHO (2002). Fluorides. Environmental Health Criteria 227. United Nations Environmental Program, International Labour Organization, World Health Organization, Geneva.

7.3. Submetido a Environmental Geology

Environmental Geology - Manuscript ID EG-08-0225 [Caixa de entrada](#)

☆ "Envgeol254@yahoo.com" para mim [mostrar detalhes](#) 17:44 [Responder](#)

06-Mar-2008

Dear Mr. Nanni:

Your manuscript entitled "ANOMALOUS FLUORIDE CONTENT IN THE SERRA GERAL AQUIFER SYSTEM, SOUTHERN BRAZIL - SOURCE AND DYNAMIC APPROACHES WITH STABLE ISOTOPES AND PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS" has been successfully submitted online and is presently being given full consideration for publication in Environmental Geology.

Your manuscript ID is EG-08-0225.

Please mention the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for questions. If there are any changes in your street address or e-mail address, please log in to Manuscript Central at <https://mc.manuscriptcentral.com/eg> and edit your user information as appropriate.

You can also view the status of your manuscript at any time by checking your Author Center after logging in to <https://mc.manuscriptcentral.com/eg> .

Thank you for submitting your manuscript to Environmental Geology.

Sincerely,
Environmental Geology Editorial Office

[Responder](#) [Encaminhar](#) [Convidar Envgeol254@yahoo.com para o Gmail](#)

ANOMALOUS FLUORIDE CONTENT IN THE SERRA GERAL AQUIFER SYSTEM, SOUTHERN BRAZIL - SOURCE AND DYNAMIC APPROACHES WITH STABLE ISOTOPES AND PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS

Arthur Schmidt Nanni – arthur.nanni@gmail.com - Rio Grande do Sul Environmental Agency - FEPAM/Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500 – prédio 43126/105; Porto Alegre – RS, Brasil.

Ari Roisenberg – ari.roisenberg@ufrgs.br - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500 – prédio 43126/103; Porto Alegre – RS, Brasil.

Maria Helena Bezerra Maia de Hollanda - hollandam@usp.br - Universidade de São Paulo – USP. Instituto de Geociências – USP - Centro de Pesquisas Geocronológicas – CPGeo, Rua do Lago, 562 - Cidade Universitária; CEP 05508-080 - São Paulo - SP – Brasil .

Maria Paula Casagrande Marimon – f2mpcm@udesc.br - Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC-FAED; Florianópolis – SC, Brasil.

Antonio Pedro Viero – antonio.viero@ufrgs.br - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500 – prédio 43126/104; Porto Alegre – RS, Brasil.

Abstract

Groundwater with high fluoride content and water mixture patterns were studied in the fractured Serra Geral Aquifer System (SGAS) using a Principal Component Analysis (PCA) interpretation of groundwater chemical data from 309 deep wells distributed in the Rio Grande do Sul State, southern Brazil. A four-component model is suggested that explains 81% of the total variance in the PCA. Six hydrochemical facies were identified. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ were analyzed in 28 SGAS samples in order to identify stable isotopes patterns and make comparisons with data from the Guarani Aquifer System (GAS) and meteoric waters. The results demonstrated a complex water mixture between the SGAS and the GAS, with meteoric and ascending water recharge through a intensive tectonic fracturing.

INTRODUCTION

In the last several decades, water consumption has dramatically increased, especially for agriculture, water supply, and industrial uses. This paper examines the fluoride content in water from the southernmost region of the fractured subcontinental Serra Geral Aquifer System (SGAS), which supplies most of the public water in the Rio Grande do Sul State, southern Brazil, approximately 80% of the towns in the study area.

In general, the groundwater in the SGAS is potable, but fluoride content may restrict the use for human consumption. Fluoride content in water is beneficial to human health, but can be toxic when in excess, being responsible for conditions such as human and animal dental and skeletal fluorosis, which has been detected in China (Lin, 2004; Genxu, 2001), India (Kumar, 2001), Kenya (Moturi, 2002), and Israel (Kafri, 1989), among other countries. The drinking water limit recommended by the World Health Organization for fluoride is 1.5 mg/L (WHO, 2002), and in a moderate concentration (0.7 – 1.2 mg/L) prevents dental cavities.

The SGAS overlies the Guarani Aquifer System (GAS; Campos, 2000), which has been the focus of several recent studies due to its spatial extent and storage potential as a transboundary aquifer (Araujo et al., 1999). The area covered by the SGAS in Brazil, Uruguay, Argentina and Paraguay is equivalent to 1,200,000 km² (Figure 1). In Brazil these groundwater resources should be efficiently managed to protect the water potential and quality. The climate in the study area ranges from subtropical to temperate, with precipitation averages of 1,550 mm/year.

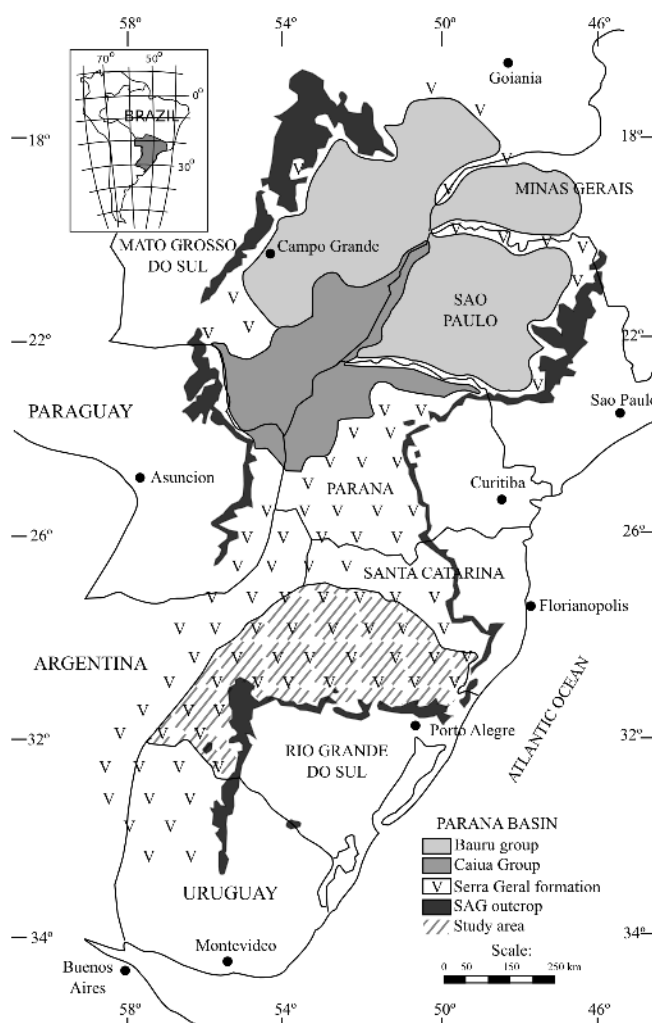


Figure 1: Location map showing the Serra Geral Formation (SGF) in South America (modified from Batezelli, et al., 2004).

The SGAS reaches its maximum thickness of about 1,800 m along the central axis of the Parana Basin, located in the Sao Paulo State. In the Rio Grande do Sul State, this aquifer has a wedge shape, ranging from 1,000 m thick in the eastern area bordering the Santa Catarina State, to 200 m thick in the western area adjacent to Argentina border.

The aim of this study is to understand the spatial distribution and geologic control of fluoride content in the SGAS, identifying hydrochemical facies with high fluoride. Physico-chemical analysis, geostatistics and stable isotopes approaches were used along with a Geographic Information System (GIS) in order to identify the spatial distribution of the various water types and their relationship with fluoride contents.

Geologic and hydrogeologic framework

The study area is located in the Rio Grande do Sul State, southern Brazil, and underlies 164,200 km², extending from 27°S to 31°S and from 50°W to 57°W. The volcanic sequence has an average thickness of about 550 m, and consists of basaltic to rhyolitic units of Mesozoic age, the last ones located on the top sequence. The clayish soil thickness in the Serra Geral formation ranges from few decimeters in the eastern area to several meters in the west and northwest. This soil controls water infiltration and, as a consequence, the SGAS recharge by meteoric waters (Reginato, 2006).

Previous studies have suggested mixing process interactions between the SGAS and older sedimentary aquifer systems from the Parana Basin, including the GAS, through ascending recharges (Szikszay et al.; 1981; Fraga, 1992; Portela Filho, 2002; Portela Filho et al., 2005; Machado, 2005).

Distinct tectonic fracturing occurs in the study area, controlling geomorphological features and groundwater circulation. These structures are directly related to the opening of the South Atlantic Ocean, which is reflected in the major NE and NW fault and fracture directions. Neotectonics is considered to play an important role in the eastern region. Major tectonic systems define individual hydrochemical sectors, which are considered as individual hydrogeological blocks (Lisboa, 1996; Lisboa and Menegotto, 1997; Machado, 2005). The tectonic block limited by the Terra de Areia-Posadas and Mata-Jaguari Fault Systems (Figure 2) is uplifted with respect to the neighboring blocks. In the north, the adjacent block is divided into smaller units with a gradual terrain lowering from east to west, influenced by NE normal faults, parallel to the Leao and Perimpo Fault Systems.

The identification of water facies in the SGAS is an important tool for the definition of tectonic structures, supporting the fluoride ascending circulation hypothesis in the aquifer (Licht, 2001). Machado (2005) described the meteoric recharge pattern as Ca₂₊HCO₃⁻ waters and also ascending recharges by Na⁺HCO₃⁻ waters with SO₄²⁻ and Cl⁻ in the GAS, resulting in a complex water mixture. Several authors have pointed out that high fluoride content in groundwater can be related to Na⁺HCO₃⁻ ascending recharge waters (Licht, 2001; Machado, 2005; Bittencourt et al., 2003; Szikszay et al., 1981;

Sracek, 2002). Such mixing and hydrochemical facies can both result from $\text{Ca}^{2+}\text{HCO}_3^-$ and $\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$ waters (Rosa Filho et al., 2007).

MATERIALS AND METHODS

The collection of 309 physico-chemical analyses was used corresponding to SGAS deep wells distributed throughout the whole area. The average fluoride content in the groundwater was 0.24 mg/L and the maximum was 3.03 mg/L.

Geostatistics

Principal Components Analysis (PCA) was used to separate hydrochemical facies in the SGAS, in order to systematize the interpretation of a large number of variables through the maximization of differences between them (Invernizzi and Oliveira, 2004).

The PCA was performed to 2, 3 and 4 principal components and normalized to a value of “1”, minimum eigenvalue accepted (Kaiser, 1958). Subsequently, the outliers were cut by visual analysis in boxplots and dispersion charts for F^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} and Cl^- , considering water classification. This procedure restricts the analysis towards the fluoride focus, avoiding interferences from other parameters. The spatial distribution and interpretation of principal components defined by PCA was performed with a Geographical Information System (GIS) with a Quantum GIS version 0.8 software (Sherman et al., 2007).

Stable isotopes

Stable isotopes were analyzed in the Geochronological Research Centre of the Sao Paulo University. The analyses for oxygen were accomplished through the balanced isotopic reaction between water and CO_2 over 24 hours.

The CO_2 extraction was done in a vacuum line off-line and subsequently read in a Thermo Finnigan Delta Plus/Advantage spectrometer with dual-inlet installed. The hydrogen was analyzed through the reaction of water with pure zinc at 500°C for liberation of the H_2 gas.

Twenty seven samples were selected in order to establish stable isotope patterns in the SGAS. This collection was considered together with eight additional data belonging to the GAS (seven data from Kimmelman, 1989) and four phreatic waters from an

adjacent area (Marimon, 2006). This procedure is appropriate for understanding water mixture features between aquifers and to estimate their relative ages.

Unfiltered water samples were collected and stored in 100 ml polypropylene bottles to provide adequate volume for separate analyses of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$. All data considered in this paper are expressed in ‰ with respect to Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) on the delta scale:

where R_{sample} is the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ or $^2\text{H}/^1\text{H}$ ratio of the sample, and R_{standard} is the corresponding ratio in VSMOW. Analytical precisions were better than $\pm 0.5\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\pm 2\text{‰}$ for $\delta^2\text{H}$.

The altitude and the distance from the ocean can influence stable isotopes patterns. The average altitude of the SGAS in the area is 500 m, and the spatial position ranges from the coast in the eastern sector to 800 km inland in the western sector. Due to this, SMOW (ISOHIS, 2004) values were selected both in Porto Alegre, southern Brazil (costal and low altitude) and Corrientes, Argentina (interior and low altitude).

RESULTS AND DISCUSSION

Geostatistics

The PCA results show the relationship between each component and the analyzed parameters. Component 1 contains HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , typical for calcium and magnesium bicarbonated waters with long residence time. In Component 2, SO_4^{2-} and Cl^- prevail, indicating calcium and sodium chlorinated and sulfated waters. Component 3 is distinguished by HCO_3^- and Na^+ , representing sodium bicarbonated waters. The F^- followed by Na^+ and SO_4^{2-} defines Component 4, which includes the high F^- facies connected to sodium sulfated waters. Thus, Component 1 is renamed **CaMg**, Component 2 is **SO4**, Component 3 is **Na**, and Component 4 is **F**. There is one cluster comprising meteoric waters and other samples (212/309) with no relationship to the four principal components, and is here called **undefined**.

A specific parameter in the cluster does not necessarily correspond to a high content. The PCA points out the parameter prevalence in each component. Due to this, a low content can prevail in the cluster if other parameters are lower in value.

Based on the components, nine clusters were selected to provide an adequate approach to the hydrochemical facies. Subsequent interpretation performed on the central scores for each cluster defined six hydrochemical facies (Figure 2). The prevalence of two components was recorded in three clusters, which were renamed as **NaF**, **SO₄F** and **SO₄Na**.

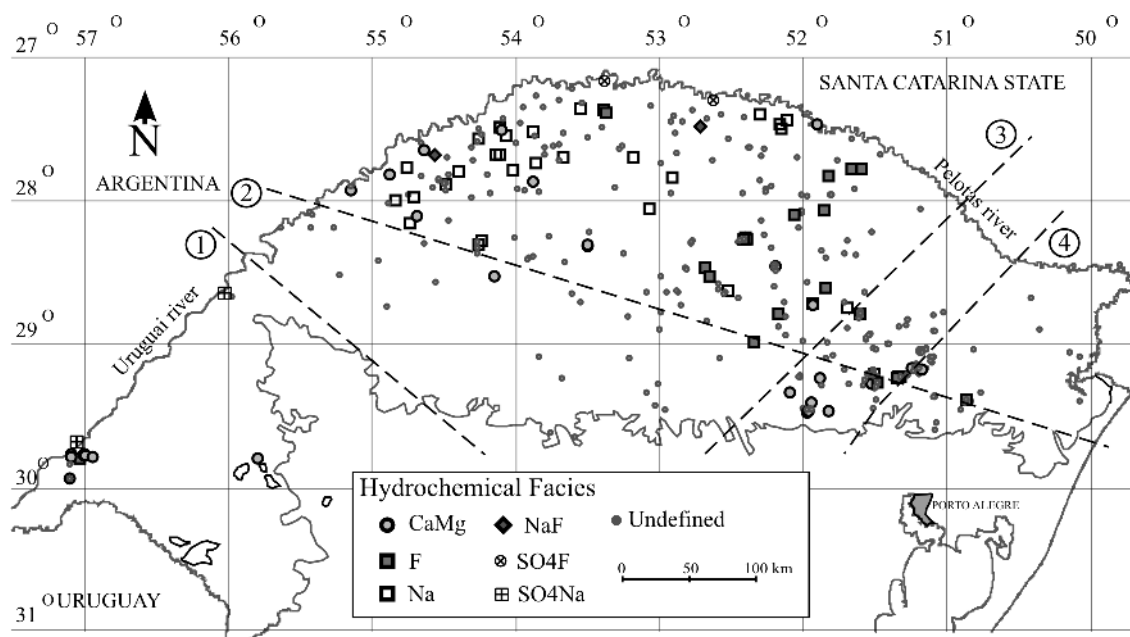


Figure 2: Sample points, hydrochemical facies distribution on SGAS, and major tectonic fault systems: (1), Mata-Jaguari, (2) Terra de Areia-Posadas, (3) Perimpo, (4) Leao.

Stable Isotopes

The 27 analyzed samples are distributed among the six water facies defined in the PCA. The $\delta^{18}\text{O}$ (‰) ranges from -5.0 to -4.2 (phreatic waters), -5.7 to -4.2 (SGAS) and -5.5 to -4.8 (GAS), while the $\delta^2\text{H}$ (‰) varies from -27.4 to -20.8 (phreatic waters), -37 to -24 (SGAS), and -37 to -28 (GAS; Table 1). The SGAS shows a scattered distribution compared to the GAS (Figure 3). Nevertheless, the average $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values in both aquifer systems are similar, and the SGAS is located in an intermediate position but nearer to GAS when compared to phreatic waters. This reinforces the hypothesis of water circulation through the GAS to the SGAS, with minor influence of meteoric waters in the sampled field.

Table 1: $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values of phreatic waters, GAS, and SGAS. Data from Marimon, 2006 (*) and Kimmelman, 1989 (**). Fluoride content is exclusive to SGAS.

Code	Aquifer	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)
PMT1*	Phreatic	-4.67	-23.4
PMT2*		-4.26	-20.8
PMCG3*		-5.05	-27.4
PMBF7*		-4.56	-22.9
Averages		-4.64	-23.7
TA	SAG	-5.1	-30.0
1-RS**		-5.2	-33.0
2-RS**		-4.9	-28.0
3-RS**		-4.8	-29.0
4-RS**		-5.3	-33.0
5-RS**		-5.3	-33.0
7-RS**		-5.5	-32.0
8-RS**		-5.4	-37.0
Averages		-5.28	-33.2

Code	SASG water facies	F ⁻ (mg/L)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)
35	CaMg	0.1	-5.2	-37.0
33	CaMg	1.02	-5.2	-35.0
29	CaMg	0.3	-4.5	-25.0
16	CaMg	0.47	-4.2	-24.0
416	F	0.45	-5.0	-32.0
360	F	0.68	-4.8	-31.0
235	F	0.95	-5.2	-32.0
208	F	0.75	-5.5	-34.0
173	F	0.9	-5.3	-29.0
138	F	3.03	-4.5	-28.0
57	F	0.35	-4.7	-27.0
37	F	2.6	-5.7	-34.0
244	Na	0.32	-5.1	-34.0
238	Na	0.52	-5.2	-30.0
212	Na	0.31	-5.0	-31.0
144	Na	0.23	-5.2	-31.0
18	Na	0.23	-4.6	-28.0
14	Na	0.19	-4.6	-28.0
10	Na	0.6	-4.5	-25.0

Code	SASG water facies	F ⁻ (mg/L)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H (‰)
251	NaF	1.96	-5.7	-37.0
31	NaF	2.03	-5.6	-35.0
279	SO ₄ F	1.19	-4.7	-33.0
261	SO ₄ F	1.81	-4.9	-32.0
71	SO ₄ Na	0.07	-5.2	-33.0
334	Undefined	0.39	-5.2	-33.0
97	Undefined	0.3	-5.1	-31.0
58	Undefined	0.03	-5.0	-28.0
Averages		0.81	-5.01	-31

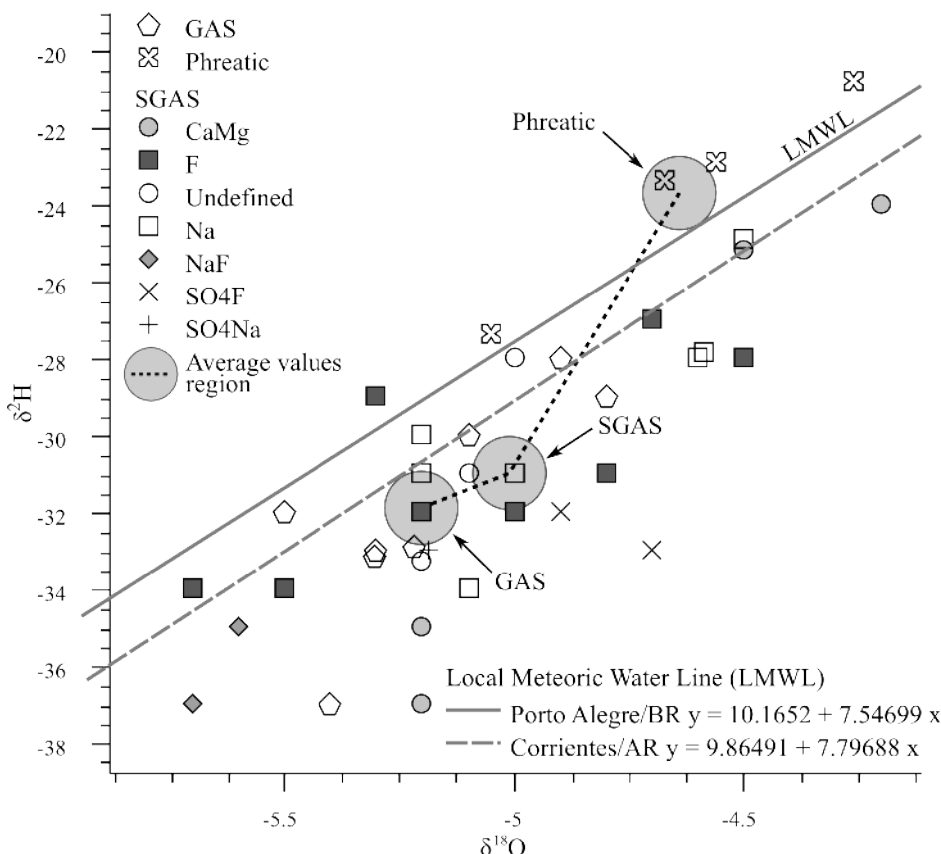


Figure 3: δ¹⁸O (‰) vs. δ²H (‰) in GAS, SGAS and phreatic aquifer.

The GAS data plotted in a map (Figure 4) show increasing δ²H and δ¹⁸O values from east to west, reflecting the distance from the ocean and the groundwater flow direction through the GAS. The lowest δ¹⁸O and δ²H values in the GAS are related to less confinement and distance from recharge areas. Tectonic fractures can provide meteoric water to the GAS across the Serra Geral Formation, indicating descending water recharge processes.

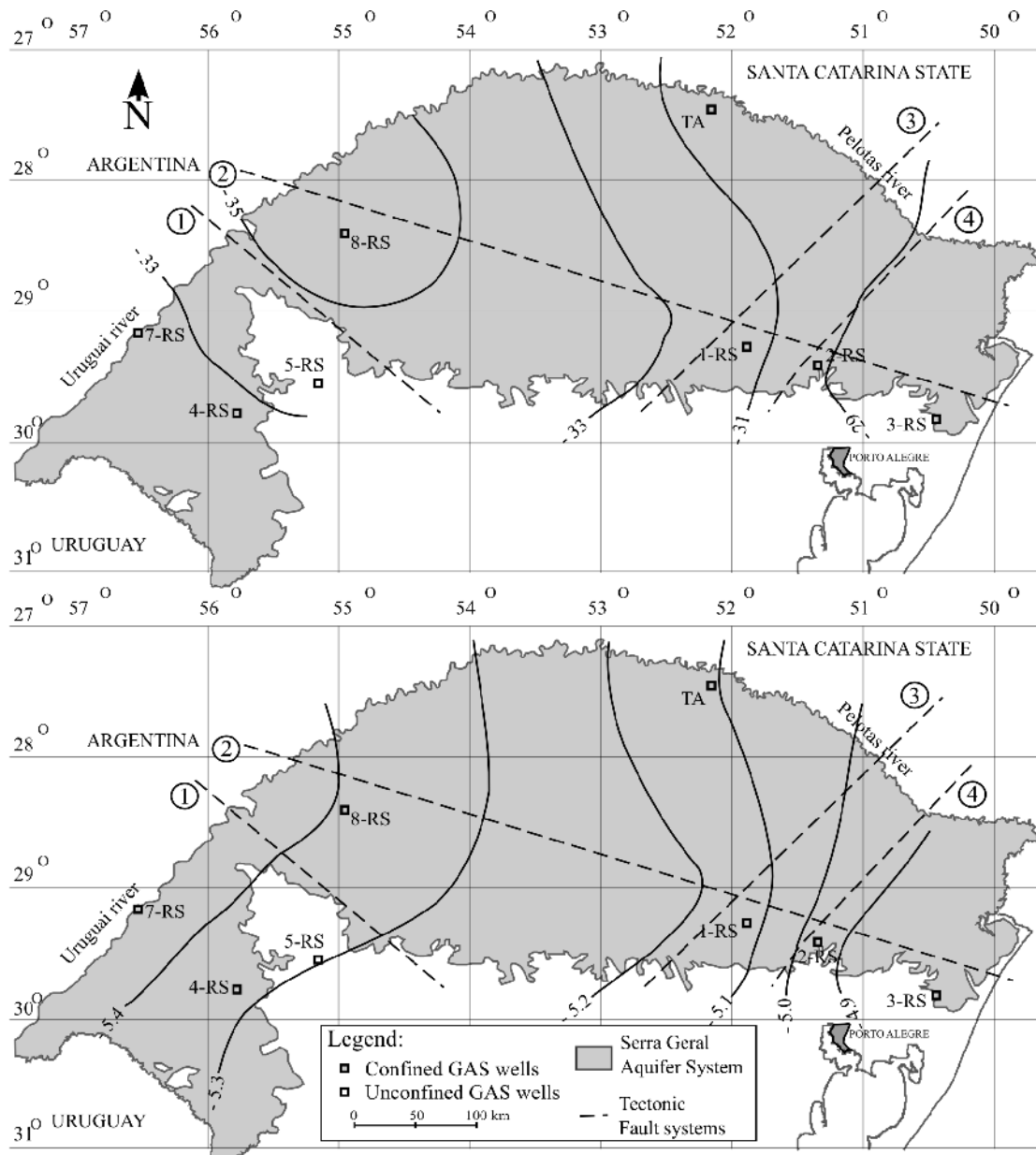


Figure 4: Hydrogeological spatial $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ trends in the GAS (data from Kimmelman, 1989) and major tectonic fault systems: (1) Mata-Jaguari, (2) Terra de Areia-Posadas, (3) Perimpo, (4) Leao.

The SGAS $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ results plotted in the same map show a different arrangement from the GAS, with the lowest values in the northern, western and eastern portions (Figure 5). These differences are probably related to the influence of tectonic fractures and, as a consequence, to the hydrochemical facies distribution.

In the northern region, the lowest $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values coincide with a greater volcanic sequence thickness and thicker soils, providing for an increase in groundwater residence time and reduced meteoric water recharge.

In the western sector of Figure 5, samples with the lowest $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values are located along the Uruguay River Fault System in an NE-SW direction. In this area, the SGAS is thinner and the concentrated tectonic fracture system produces special conditions to groundwater ascending through the confined GAS.

In the eastern area, the lowest $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values (samples 238 and 244) are related to the Leao and Terra de Areia-Posadas fault systems, which allow for groundwater ascension through the confined GAS.

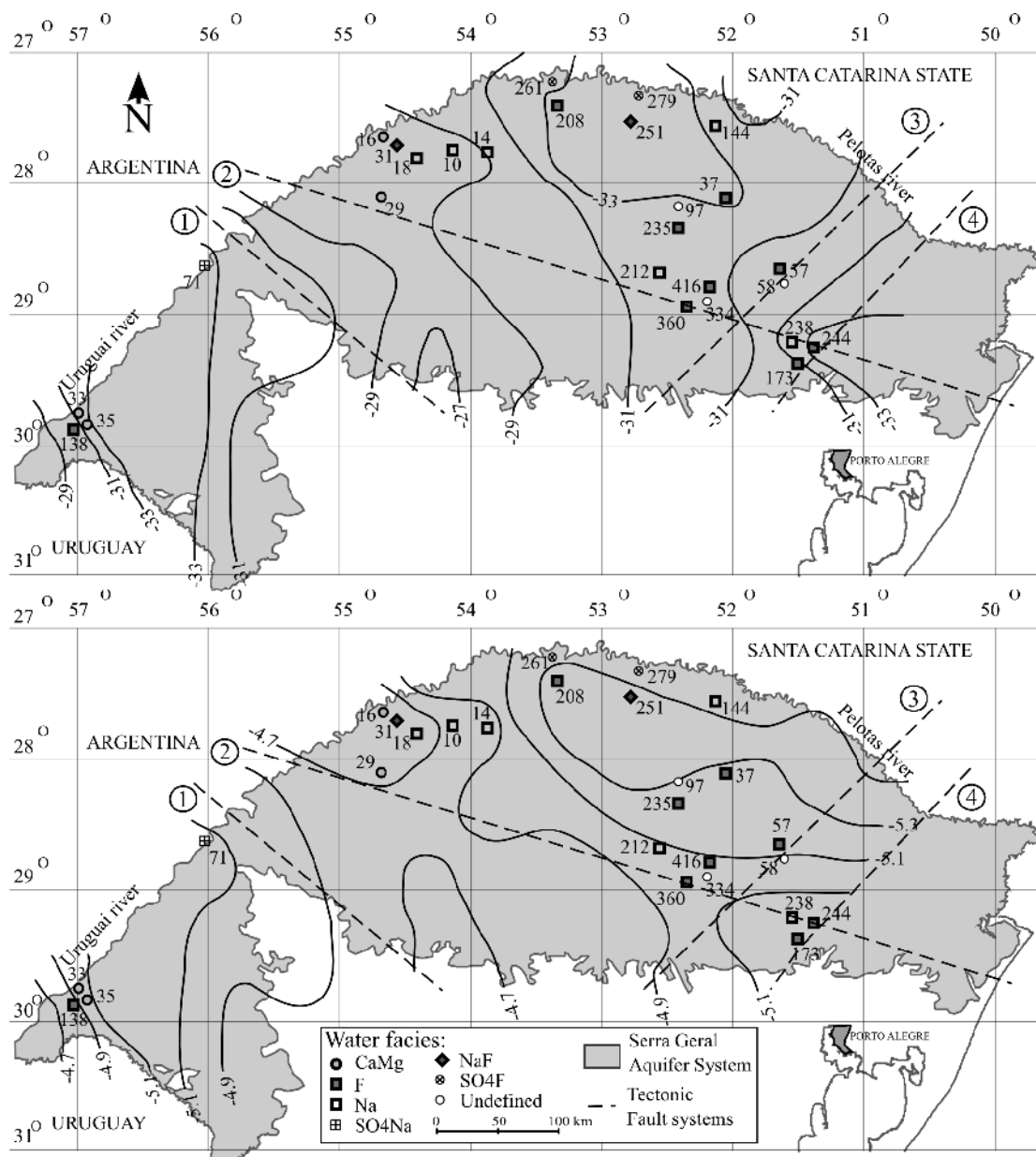


Figure 5: Hydrogeological spatial trends of $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$, hydrochemical facies in the SGAS, and major tectonic fault systems: (1), Mata-Jaguari, (2) Terra de Areia-Posadas, (3) Perimpo, (4) Leao.

The scatter diagram of fluoride vs. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ (Figure 6) reveals, in a broad sense, that lower isotope ratios are associated with higher fluoride content. Similar conditions were also described by Sracek and Hirata (2002) in the GAS in the São Paulo State, southern Brazil.

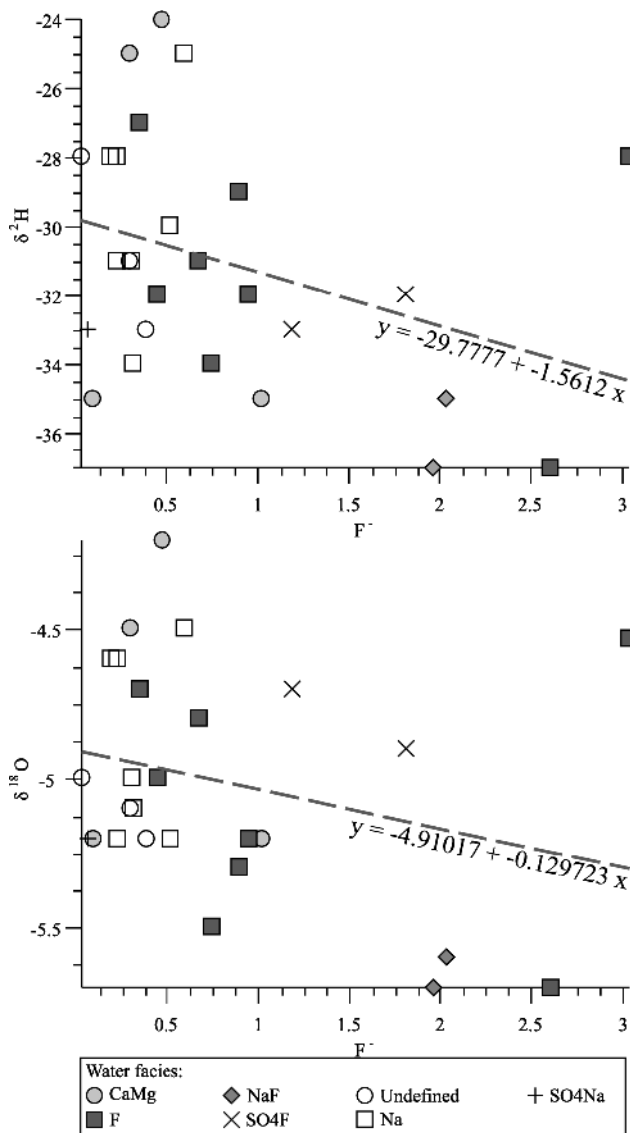


Figure 6: Fluoride vs. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ and the SGAS water facies.

CONCLUSIONS

In the Rio Grande do Sul State, extensive groundwater mixing processes operate between the SGAS and GAS, through defined and intense tectonic fractures. Six hydrochemical facies were distinguished in the SGAS, three of them containing

substantial fluoride contents in combination with Na^+ and SO_4^{2-} . Ascending recharge processes are considered to define ionic enrichment, especially in Na^+ , F^- , SO_4^{2-} and Cl^- . The comparison between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ spatial distribution in the SGAS demonstrates a different scenario concerning the GAS. The differences are probably explained by interference of different tectonic structures than those in the GAS which are responsible for defined hydrogeological blocks. In some areas, the fractures are expressed by deep fault zones, which support ascending water recharge processes. The groundwater in confined areas of the GAS is submitted to high pressure and temperature conditions, and use the ideal conditions associated with these fault systems to ascend.

The depleted $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values suggest that fluoride enrichment in the SGAS is related to percolation through the GAS in confinement and long residence time conditions. The similar values of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in the two aquifer systems suggest, in some regions, that ascending recharge processes are more intense than meteoric recharge. In the Rio Grande do Sul State, this behavior increases from east to west, which is the groundwater flow direction in the GAS. Similar behavior is observed in the SGAS, except in some scarps and valleys, as is demonstrated by distribution of the **CaMg** water facies. The fluoride input to the groundwater is probably related to dissolution of fluorite and water-rock interaction in the GAS and in older aquifer systems.

ACKNOWLEDGMENTS

The funding for this study was provided by the Brazilian National Research Council (CNPq), Rio Grande do Sul Research Foundation (Fapergs) and Rio Grande do Sul Environmental Agency (Fepam).

BIBLIOGRAPHY

Araújo LM, França AB, Potter PE (1999) Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná Basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer system, USA. *Hydrogeology J.* 7(3):313-336

Batezelli A; Saad AR; Fulfaro VJ; Corsi AC; Landim PMB; Perinotto JAJ (2005) Análise de bacia aplicada às unidades mesozóicas do triângulo mineiro (sudeste do Brasil): uma estratégia na prospecção de recursos hídricos subterrâneos. "Basin analysis applied to Mineiro triangle mesozoic units (Brazil's southeast): a strategy to groundwater prospectation". *Águas Subterrâneas* v.19 1/61-73

Bittencourt AVL; Rosa Filho EF, Hindi EC; Buchmann Filho AC (2003) A influência dos basaltos e de misturas com águas de aquíferos sotopostos nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra- Geral na bacia do rio piquiri, Paraná – BR “The influence of basalts and water mixture from covered aquifers to groundwaters of Serra Geral Aquifer System in the Piquiri river basin, Parana – Brazil”. *Águas Subterrâneas* 17/67-75

Campos HCNS (2000) Modelación conceptual y matemática del aquífero guaraní, Cono Sur. “Guarani Aquifer mathematical and conceptual modelation. Guarani Aquifer System hidrogeologic map on 1:250.000 scale”. *Acta Geologica Leopoldensia – Série Mapas*, XXIII, 4: 3-50

Fraga GC (1992) Fluoride Source in groundwaters of Botucatu and Serra Geral aquifer systems on Parana state. PhD, University of São Paulo, Brazil [in Portuguese]

Invernizzi, A.; de Oliveira, S. HYDROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF A WATERSHED THROUGH FACTOR ANALYSIS. *Águas Subterrâneas*, América do Sul, 18 27 09 2005.

IAEA – International Atomic Energy Agency. Isotope Hydrology Information System, the ISOHIS Database, <http://isohis.iaea.org.>, (2004). Assessed on: Dez 3 2007.

Kaiser HF (1958) The varimax criterion for analytic rotationing factor analysis. *Psychometrika* 23/187-200

KIMMELMANN E SILVA, A. A.; REBOUÇAS, A. C.; SANTIAGO, M. M. F. ¹⁴C analyses of groundwater from the Botucatu Aquifer System in Brazil. *Radiocarbon*, vol. 31, No. 3, 1989, p. 926-933

Licht OAB (2001) Multielements geochemistry at environmental management – featuring and recognizing natural geochemical provinces, landscape anthropic alterations, favorable zones to mining and health risc regions in the Parana state, Brazil. PhD, Federal University of Parana, Brazil [in Portuguese]

Lisboa NA (1996). Facies, hydrochemical stratification and its geological controls in hidrogeologic units of Serra Geral Aquifer System, Parana Basin, Rio Grande do Sul state, PhD, Federal University of Rio Grande do Sul, Brazil [in Portuguese]

Lisboa NA, Menegotto E (1997) Diferenciações hidrogeoquímicas no sistema aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul. “Hydrochemical differentiations in Serra Geral Aquifer System in the Rio Grande do Sul State.” Paper presented at the XII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Vitória-ES, Nov 1997

Machado JLF (2005) Spatial compartmentation and stratigraphical framework of Guarani Aquifer System on Rio Grande do Sul. PhD, University of Sinos River Valley, Brazil [in Portuguese]

MARIMON, M. P. C. O Flúor nas águas subterrâneas da Formação Santa Maria, na região de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, Brasil. 2006. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre. Texto completo: <http://www.bibliotecadigital.ufrgs.br/da.php?nrb=000541806&loc=2006&l=ce1bb3c529db2042>

Portela Filho CV, Ferreira FJF, Rosa Filho EF, Buchmann AC, Rostirolla SP (2002) Estudo preliminar da conexão entre os Aquíferos Serra Geral e Guarani com base em dados aeromagnetométricos e hidroquímicos. "Serra Geral and Guarani aquifer systems connection preliminary studies based in hydrochemical and aeromagnetometric data." Paper presented at the XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2002, Florianópolis. Aquíferos Transfronteiriços. São Paulo : Editora da ABAS, 2002. v. 1. p. 74-86.

Portela Filho CV, Ferreira FJF, Rosa Filho EF, Buchmann AC, Rostirolla SP (2005) Compartimentação magnética-estrutural do Sistema Aquífero Serra Geral e sua conectividade com o Sistema Aquífero Guarani na região central do arco de Ponta Grossa (Bacia do Paraná). "Magnetic-structural compartmentation of Serra Geral aquifer system and its connectivity to the Guarani aquifer system in the central region of Ponta Grossa Arc (Parana Basin)." Revista Brasileira de Geociências 3:369-381

Reginato PAR, Strieder AJ (2006) Integração de dados geológicos na prospecção de aquíferos fraturados na Formação Serra Geral. "Integration of geologic data in the prospection of fractured aquifer at the Serra Geral formation". Revista Águas Subterrâneas v.20 1:1-14

Rosa Filho EF, Montano JX, Duarte U (2007) Estudo do movimento das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Guarani (SAG) através de isótopos, no Paraná, São Paulo e no Uruguai. "Guarani aquifer system groundwater movement study by isotopes, on Paraná, São Paulo and Uruguai". Revista Latino Americana de Hidrogeologia, v.Esp: 109-121

SHERMAN, G. E.; SUTTON, T.; BLAZEK, R.; HOLL, S.; DASSAU, O.; MORELY, B.; MITCHELL, T.; LUTHMAN, L. 2007. Quantum GIS User Guide - Version 0.8 "Titan". http://qgis.org/releases/0.8/userguide_en.pdf

Sracek O, Hirata R (2002) Geochemical and Stable Isotopic Evolution of the Guarani Aquifer System in the State of São Paulo, Brazil. Hydrogeology Journal 10:643-655

Szikszay M, Teissedre JM, Barner U, Matsui EE (1981) Geochemical and isotopic characteristics of spring and groundwater in the state of São Paulo, Brazil. Journal of Hydrology 54: 23-32

8 | Análise Integradora

A análise integradora apresenta de forma condensada e unificada as conclusões incluídas nos artigos submetidos apresentados anteriormente.

O conjunto de dados referente aos 577 poços investigados sofreu dois processos de filtragem para estabelecer um campo amostral confiável e consistente. O primeiro processo de filtragem excluiu os poços referentes a outros aquíferos deixando apenas 417 registros do SASG. Após, uma nova filtragem fez-se necessária para realização da Análise Fatorial de Componentes Principais (AFCP), que reduziu o conjunto para 309 amostras que possuem informações físico-químicas completas, envolvendo os parâmetros Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- , mínimo para o estabelecimento dos diferentes tipos de águas e também o fluoreto, alvo da pesquisa.

A metodologia utilizada na AFCP mostrou-se exitosa ao conseguir definir 6 fácies hidroquímicas. Além das fácies bicarbonatada cálcica e sódica largamente comentadas na bibliografia, outras 4 fácies, com ocorrência mais restrita foram identificadas. As fácies e suas características hidroquímicas são a seguir descritas:

- **CaMg** – representa águas bicarbonatadas cálcicas onde o Mg^{2+} aparece elevado em mais de 50% dos poços;
- **Na** - representa águas bicarbonatadas sódicas;
- **F** - abrange águas bicarbonatadas e sulfatadas nas quais o íon fluoreto constitui-se como componente principal;
- **SO₄Na** – compreende águas sulfatadas sódicas de ocorrência restrita com concentrações de fluoreto na média do SASG;
- **SO₄F** – águas sulfatadas geralmente com temperaturas mais elevadas e altas concentrações de fluoreto, restritas à região norte da área de estudo.
- **NaF** – apresenta hidroquímica similar à fácies **Na** com a qual espacialmente se associa. Evidencia claramente a influência do fraturamento nos processos de recarga do SASG.

O nível de análise da AFCP não possibilitou a diferenciação de 212 amostras que apresentam forte semelhança para as variáveis testadas. Nesse grupo **Não diferenciado** estão inseridas águas de recarga meteórica com composição bicarbonatada cálcica. O grande número de observações para este tipo de água confere sua predominância no SASG, o que se vincula ao alto grau de fraturamento, favorecendo a recarga meteórica.

As concentrações médias dos parâmetros analisados revelam que os teores mais elevados de fluoreto ocorrem nas fácies **NaF**, **SO₄F** e **F** (Tabela 8.1). Mesmo não compreendendo as mais elevadas concentrações de fluoreto é na fácies **F** que o íon fluoreto predomina. As baixas concentrações de fluoreto presentes no grupo **Não diferenciado** correspondem aos valores de *background* para o SASG. As fácies **CaMg** e **Na** revelam a influência do tempo de residência nas concentrações de fluoreto com fraco enriquecimento em relação ao *background*. A fácies **SO₄Na** mostra baixas concentrações de fluoreto, mesmo tendo o aporte de recarga ascendente, o que é evidenciado pela presença de SO_4^{2-} .

A comparação entre as fácies **SO₄Na** e **SO₄F** sugere que, além de recarga ascendente, também é necessário uma severa condição de confinamento para que as águas oriundas de aquíferos profundos contenham fluoreto enriquecido. Esta característica pode ser notada na distribuição espacial de cada uma das fácies, a **SO₄Na** ocorre onde o SASG possui pouca espessura e a **SO₄F** onde o mesmo é espesso. Neste último caso o SAG está submetido a condições de forte confinamento.

Tabela 8.1. Concentrações médias de cada parâmetro para as fácies hidroquímicas.

Parâmetro	Não diferenciado	Fácies hidroquímica					
		CaMg	F	Na	NaF	SO ₄ F	SO ₄ Na
Ca ²⁺	15,0	38,2	12,0	7,4	0,3	48,5	0,5
Na ⁺	15,8	33,0	18,0	76,1	165,0	98,8	125,5
SO ₄ ²⁻	4,0	17,6	3,2	6,0	22,7	228,4	57,3
Cl ⁻	7,2	24,3	4,8	7,9	4,9	51,0	83,7
F ⁻	0,2	0,4	0,9	0,4	2,0	1,5	0,3
Mg ²⁺	4,3	15,7	6,2	2,5	0,4	4,4	10,6
HCO ₃ ⁻	83,4	188,8	40,1	148,4	106,9	111,6	215,6

A Figura 8.1 mostra a participação de cada parâmetro analisado nas seis fácies definidas e naquela que contém as águas de recarga meteórica (grupo não diferenciado).

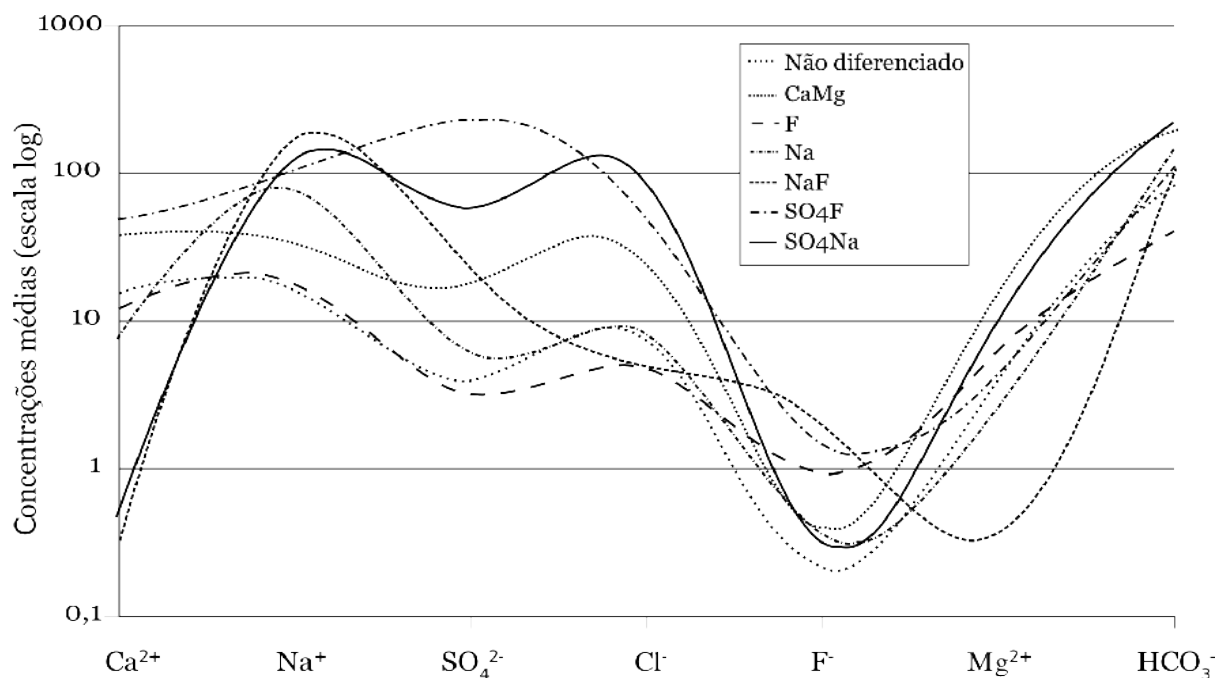


Figura 8.1. Concentrações médias de cada parâmetro para as seis fácies hidroquímicas diferenciadas e o grande grupo que contém as águas de recarga meteórica.

A fácies **F** apresenta associação tanto com águas bicarbonatadas quanto sulfatadas. Esta característica sugere a influência de mais de uma fonte de fluoreto capaz de enriquecer as águas do SASG com este íon.

A distribuição espacial destas fácies sugere a presença de blocos hidrogeológicos limitados por grandes sistemas de falhas tectônicas. Nesta linha, dois novos sistemas de falhas são propostos: Fontoura Xavier–Paraí e Victor Graeff–Barracão, paralelos aos sistemas Leão e Perimpó. Ambos situam-se na porção central da área de estudo e compreendem águas com altas concentrações de fluoreto. Nestes sistemas a recarga ascendente prevalece sobre a meteórica.

A confrontação dos dados aqui apresentados com outras formas complementares de levantamentos, ainda não disponíveis, pode permitir a confirmação destes e de outros sistemas de falhas, como o que estabelece o limite oriental do bloco que compreende a fácies **Na**.

A estatística também permite mostrar que com o aumento da profundidade de captação de água maiores são as chances de apresentarem concentrações mais elevadas de fluoreto. Este modelo não é uma regra mas mostra-se bastante comum e também foi verificado por pesquisadores em outras regiões do SASG.

A metodologia empregada na determinação da intensidade do fraturamento do SASG e a comparação com outras estruturas já descritas na literatura, mostram uma forte relação entre as concentrações de Na^+ e fluoreto para locais com baixa densidade de fraturas e manto de alteração espesso.

Onde o SASG apresenta grandes espessuras o aumento de Na^+ é francamente evidenciado. Isto indica que o longo tempo de residência de águas e os processos de interação rocha-água, internos ao SASG, permitem o enriquecimento das águas com este elemento. Esta característica é marcante na região noroeste do Rio Grande do Sul (Missões).

A confrontação das intensidades de fraturamento para as quatro direções predominantes (NNE, E-W, ENE e NW) e as fácies hidroquímicas revelou que a fácies **F** tem afinidade com zonas de baixa densidade de fraturas na porção central da área de estudo. A maior incidência desta fácies é vinculada a zonas de média densidade de fraturamento para o cenário de direção NW e para todas as direções. Este fato reforça a participação de duas ou mais direções de fraturas para ocorrência desta fácies.

As fácies hidroquímicas **Na** e **NaF** apresentam pequenas diferenças químicas e estão intimamente associadas às fraturas de direção NW. Tais diferenças podem estar vinculadas a características geológicas peculiares à fácies **NaF**.

As fácies de caráter sulfatado (**SO₄F** e **SO₄Na**) mostram-se restritas às grandes estruturas que abrigam o Rio Uruguai, mas em direções tectônicas diferentes NE-SW para a fácies **SO₄Na**, E-W para a fácies **SO₄F**).

Pesquisas envolvendo resultados isótopos estáveis são registradas para o SAG no Rio Grande do Sul, inexistindo no caso do SASG.

Quando comparados os resultados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ nos três grupos de amostras analisadas do SASG, SAG e aquíferos freáticos, percebe-se que a distribuição dos valores do SASG é

mais esparsa que a do SAG. Este fato pode estar relacionado a feições de mistura de águas verificadas no SASG, por ser este um sistema mais aberto que o SAG. Em contrapartida, a maioria (7/8) das amostras analisadas do SAG compreende poços situados em condições de confinamento. É provável que em regiões de recarga meteórica direta do SAG os resultados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ apresentem uma maior dispersão, como registrado para o SASG.

Eram esperados valores menos negativos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ no SASG em relação ao SAG. Entretanto, os sistemas de fluxos regionais de águas subterrâneas tendem a equilibrar valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ para aquíferos com recargas diferentes, gerando uma média entre eles (Clark & Fritz, 1997). Assim, a média de valores mostrou proximidade entre o SASG e o SAG, o que reforça a importância das recargas ascendentes, tornando mais depletados os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ do SASG. Esta situação é ainda mais clara nas regiões onde o SASG é mais espesso, recoberto por uma camada de solos igualmente espessa.

Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ do SAG tornam-se mais depletados de Leste para Oeste, no sentido do fluxo das águas subterrâneas, como verificado em outras regiões do SAG. O tempo de residência das águas é concordante com este comportamento.

O SASG apresenta um padrão difuso de distribuição de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ com valores mais negativos em três diferentes regiões: Norte, Leste e Oeste. Este comportamento pode estar vinculado a faixas de maior fraturamento, que estimulam a recarga meteórica entre zonas menos fraturadas, nas quais predomina a recarga de águas oriundas do SAG com valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ mais depletados.

Existe uma boa correspondência entre as concentrações anômalas de fluoreto e valores mais depletados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ no SASG. Esta situação já era esperada e confirma a associação destas concentrações anômalas com águas mais antigas e mineralizadas, oriundas de aquíferos sotopostos ao SASG.

Os valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ registrados no SASG estão presentes no bloco hidrogeológico situado na região Noroeste (Missões). Esta característica pode ter relação com a grande espessura do SASG e do manto de alteração da Formação Serra Geral, que inibe a recarga meteórica.

A dinâmica da recarga ascendente possibilita que aquíferos que possuem altas concentrações de fluoreto interfiram na hidroquímica de aquíferos onde o referido íon não é esperado, como no SASG. Nestes casos, o fator estrutural contribui para a definição das características físicas e químicas das águas e, em muitos casos, promove oscilações.

Face ao caráter aberto do SASG e os processos de mistura de águas, o estabelecimento de mais fácies hidroquímicas é inibido e, por conseqüência, fica prejudicada a definição das fontes de fornecimento de fluoreto.

O equilíbrio entre as recargas ascendente e meteórica não depende somente de fatores naturais. O uso demasiado do recurso hídrico em questão pode acarretar perdas de qualidade das águas, vinculadas à estabilização do SASG. Alterações nas condições naturais do nível estático do SASG são capazes de promover a ascensão de águas submetidas à condições de temperaturas e pressões mais elevadas através da trama fraturada do SASG. Este tipo de modelo é observado localmente, mas pode ser ampliado caso não sejam tomadas medidas de proteção ao manancial subterrâneo.

A condição de sistema aquífero do SASG é reafirmada, considerando-se a complexidade de misturas químicas e os processos de recarga e percolação através da trama fraturada desta unidade.

Esta pesquisa revela apenas uma parte de toda a dinâmica envolvida no ambiente em questão e compreende uma aproximação dos mecanismos responsáveis pelo estabelecimento de padrões hidroquímicos nas águas do SASG.

O esforço aqui depositado agrega consistência a algumas linhas de pesquisa anteriormente trabalhadas, como o fenômeno de recarga ascendente, e vai além, sugere magnitudes de grandeza para este.

9 | **Considerações finais**

Atendendo os objetivos originalmente previstos, no presente capítulo serão tecidas considerações adicionais sobre o gerenciamento do manancial hídrico do SASG.

No desenvolvimento desta pesquisa aspectos informais foram levados em consideração para o entendimento dos fenômenos descritos. Tais aspectos não foram interpretados pois são de difícil dimensionamento ou envolvem processos antrópicos que apresentam incompatibilidade com a escala de trabalho. Devem ser destacados:

- Poços esgotados, que foram utilizados em demasia, em atendimento ao abastecimento público e outros usos, sobretudo irrigação e tiveram sua capacidade de suporte ultrapassada. Este registro é comum em épocas de baixa pluviosidade e em poços menos profundos;
- Mudanças na qualidade da água, que passa a ficar esbranquiçada e com sabor pouco salgado devido ao aumento de solicitação de abastecimento. O fenômeno também é descrito por outros pesquisadores e pode estar vinculado a entradas de água de outros tipos hidroquímicos. As águas salobras são comumente vinculadas a entradas mais profundas. A mudança na qualidade reflete a predominância de uma ou outra entrada de água no poço;
- Concentrações de fluoreto da ordem de 5,6 mg/L superiores a 3,03 (máximo registrado nesta pesquisa) foram recentemente veiculados em poços de abastecimento público no Município de Ametista do Sul, não tendo sido incorporados ao estudo.

Assim, faz-se necessária uma urgente avaliação da capacidade de suporte do SASG para os diversos usos, devido a sua importância para o abastecimento público e a grande vulnerabilidade a processos externos.

Variações locais no teor de fluoreto são comumente registradas e diferenças expressivas podem ocorrer em curto espaço de distância, como é o caso dos quatro poços que abastecem a Usina Termoelétrica de Uruguaiana (amostras 32, 33, 34, 35). Neste local, em intervalo de 800m e com profundidades similares, o conteúdo de fluoreto nas águas

oscila em ordem de grandeza de até 10 vezes. Em casos como este, torna-se recomendável uma investigação de detalhe para reconhecimento e estabelecimento da origem do fenômeno.

O esforço da CORSAN em atender os padrões de potabilidade para o fornecimento de água à população e os dispositivos adotados de mistura de águas entre poços com diferentes concentrações de fluoreto, são reconhecidamente eficazes. Porém, esta condição só é atendida nas áreas de cobertura da CORSAN, via-de-regra vinculadas aos centros urbanos.

Nas zonas rurais, onde o abastecimento é responsabilidade do município, diversas localidades consomem águas com parâmetros fora dos padrões estabelecidos pela Fundação Nacional de Saúde (FUNASA). Para estes casos são feitas algumas sugestões de gestão:

- Privilegiar qualidade à quantidade das águas pretendidas pela demanda, mesmo que isto acarrete a perfuração adicional de poços com menor profundidade e exijam maior custo com a rede de distribuição;
- Estimular o uso de fontes freáticas no SASG: Águas subsuperficiais dificilmente são enriquecidas em sais e fluoreto. Estabelecer metas de proteção e manutenção da qualidade destas águas através de usos menos agressivos ao ambiente e à saúde pública. Em alguns casos esta situação é registrada e tem êxito em sua função. Além disso, esta é uma fonte mais barata e de mais fácil manutenção;
- A obrigatoriedade de cloração das águas subterrâneas é dispensável em número significativo de poços que exploram o SASG, pois a qualidade das mesmas dispensa o processo. Adicionalmente, é conhecido o caráter tóxico do cloreto, similar ao do fluoreto, quando consumido de forma continuada;
- O uso de clorador tem-se tornado uma prática comum em sistemas de abastecimento. Em locais com concentrações elevadas de cloreto, como registrado no município de Uruguaiiana, a cloração pode comprometer os padrões de potabilidade das águas. Cabe, então, gerenciar melhor o recurso para se estabelecer dispositivos específicos de regulamentação sanitária.

Referências Bibliográficas

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Plano Nacional de Recursos Hídricos. Panorama Nacional dos Recursos Hídricos.** 2003. Disponível em: <http://www.ana.gov.br/pnrh/documentos/5Textos/4PanoramaNacional04_04_03.pdf>. Acesso em: 12/03/2004.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil.** 2004. Disponível em: <http://www.ana.gov.br/pnrh_novo/documentos/02b%2520Panorama%2520da%2520Qualidade%2520%25C1guas%2520Subterr%25E2neas/VF%2520Qualidade%2520AguasSubterraneas.pdf&ei=kFUPQ__cLbO6sAHP1e2fCg>. Acesso em: 26/08/2005.
- AMARAL, G. **Métodos para obtenção de informações estrutural em produtos de sensoriamento remoto.** Caderno do IG. Campinas, v.1, n. 4, 98-111, 1994.
- AMARO, V. E. & STRIEDER, A. J. **Análise de fotolineamentos e padrões estruturais em imagens de satélite.** Boletim de resumos expandidos. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 38, v.1, 443-444, 1994.
- ARAÚJO, L. M., FRANÇA, A. B., POTTER, P. E. **Hydrogeology of the mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná Basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer system, USA.** Hydrogeology Journal, v.7, n. 3, 317-336, 1999.
- BITTENCOURT, A. V. L.; ROSA FILHO, E. F.; HINDI, E. C.; BUCHMANN FILHO, A. C. **A influência dos basaltos e de misturas com águas de aquíferos sotopostos nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra - Geral na bacia do Rio Piquiri, Paraná - BR.** Revista Águas Subterrâneas, n. 17, 67-75, 2003.
- CAMARA, G.; SOUZA, R. C. M.; FREITAS, U. M.; GARRIDO, J. **SPRING: Integrating remote sensing and GIS by object-oriented data modelling.** Computers & Graphics, v.20, n. 3, 395-403, 1996.
- CARRILLO-RIVERA, J. J.; CARDONA, A.; MOSS, D. **Importance of the vertical component of groundwater flow: a hydrogeochemical approach in the valley of San Luis Potosi, Mexico.** Journal of Hydrology, n. 185, 1996.
- CARRILO-RIVERA, J. J.; CARDONA, A.; EDMUNDS, W. M. **Use of abstraction regime and knowledge of hydrological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Potosí basin, Mexico.** Journal of Hydrology, n. 261, 24-47, 2002.
- CHAE, G. T.; YUN, S. T.; KIM, S. R.; HAHN, C. **Hydrogeochemistry of seepage water collected within the Youngcheon Diversion Tunnel, Korea: source and evolution of SO₄-rich groundwater in sedimentary terrain.** Hydrol. Process, n. 15, 1565-1583, 2001.
- CLARK, I. & FRITZ, P. **Environmental Isotopes in Hydrology.** New York. 1997.

328p.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Rock-forming Minerals**. Geological Society, London, 1997.

FRAGA, G. C. **Origem de fluoreto em águas subterrâneas dos Sistemas Aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná**. 178p. Tese de Doutorado. - Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo, 1992.

FULFARO, V. J.; SAAD, A. R.; SANTOS, M. V.; VIANNA, R. B. **Compartimentação e evolução tectônica da Bacia do Paraná**. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, v.12, n. 4, 590-610, 1982.

GACIRI, S. J. & DAVIES, T. C. **The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya**. Journal of Hydrology, n. 143, 395-412, 1993.

GERLACH, S. Labplot 1.5.0 - An application for plotting and analysis of 2D and 3D functions and data, 2004. Disponível em; <http://labplot.sourceforge.net/>.

GEYH, M. **Groundwater, saturated and unsaturated zone**. in: MOOK, W. G. (ed.) Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications, Paris, v. IV, 2000.

GIAMPÁ, C. E. Q.; FRANCO FILHO, F. W. B. **Modo de ocorrência dos fluoretos nas águas subterrâneas da Formação Serra Geral em Santa Albertina - São Paulo**. Anais. In: 2º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Salvador - BA, 299-304, 1982.

GIARDIN, A.; FACCINI, U. **Complexidade hidroestratigráfica e estrutural do Sistema Aquífero Guarani: abordagem metodológica aplicada ao exemplo da área de Santa Maria-RS, Brasil**. Revista Águas Subterrâneas, n. 18, 39-54, 2004.

GIZAW, B. **The origin of high bicarbonate and fluoride concentrations in waters of the Main Ethiopian Rift Valley, East African Rift system**. Journal of African Earth Sciences, Amsterdam, v.22, n. 4, 391-402, 1996.

HACH. **Procedures Manual, DR 2010 Spectrophotometer**, 2000.

HAUSMANN, A. **Aspectos hidrogeológicos das áreas basálticas do Rio Grande do Sul**. Boletim Paranaense de Geografia, Curitiba, n. 18/20, 177-213, 1962.

HEM, J. D. **Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water**. 3rd ed, 1985.

INVERNIZZI, A. L.; OLIVEIRA, S. M. B. **Hydrogeochemical characterization of a watershed through factor analysis**. Revista Águas Subterrâneas, n. 18, 67-77, 2004.

ISOHIS DATABASE. **Isotope Hydrology Information System**. Vienna. 2004. Disponível em: <<http://isohis.iaea.org>>. Acesso em: 12/12/ 2007.

JACKS, G.; BHATTACHARYA, P.; CHAUDHARY, V.; SINGH, K.P. **Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India**. Applied Geochemistry, v.20, n. 2, 221-228, 2005.

KAISER, H. F. **The varimax criterion for analytic rotation factor analysis**. Psychometrika, n. 23, 187-200, 1958.

KIM, K.; JEONG, G. Y. **Factors influencing natural occurrence of fluoride-rich groundwaters: a case study in the southeastern part of the Korean Peninsula**. Chemosphere, V. 58, n. 10, 1399-1408, 2005.

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: Anais do Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 4, Brasília, 1-25, 1986.

KIMMELMANN, A. A.; REBOUÇAS, A. C.; SANTIAGO, M. M. F.; SILVA, R. B. G. **Isotopic study of the Botucatu aquifer system in the brazilian portion of the Paraná basin**. Abstracts. Regional Seminar for Latin America on the Use of Isotope Techniques in Hydrology - IAEA, México, 590-610, 1989.

LEINZ, V. **Contribuição à geologia dos derrames basálticos do sul do Brasil**. Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, São Paulo, n. 103, 1-61, 1949.

LICHT, O. A. B. **A geoquímica multielementar na gestão ambiental - identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no estado do Paraná, Brasil**. 236p. Tese de doutorado - Pós-Graduação em Geologia, Área de Concentração - Geologia Ambiental, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

LISBOA, N. A. **Fácies, estratificações hidrogeoquímicas e seus controladores geológicos, em unidades hidrogeológicas do Sistema Aquífero Serra Geral, na Bacia do Paraná, Rio Grande do Sul**. 135p. Tese de Doutorado - Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996.

LISBOA, N. A.; MENEGOTTO, E. **Diferenciações hidrogeoquímicas no sistema aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul**. In: XII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 489-496, 1997.

LUCAS, J. **Fluorine in the Natural Environment**. Journal of Fluorine Chemistry, n. 41, 1-8, 1988.

MACHADO J. L. F.; FREITAS M. A.; CAYE B. R. **Evolução hidrogeoquímica dos aquíferos no oeste catarinense**. Anais. ABAS, in: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 12, 2002.

- MACHADO, J. L. F. **Compartimentação espacial e arcabouço hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul.** 237p. Tese de doutorado, Programa de pós-graduação em geologia - área de concentração em geologia sedimentar, Universidade do vale do rio dos Sinos, São Leopoldo, 2005.
- MARIMOM, M. P. C. **Origem das Anomalias de Fluoreto nas Águas Subterrâneas utilizadas para abastecimento público da Formação Santa Maria, Estado do Rio Grande do Sul, Brasil.** Tese de Doutorado - Curso de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- MARTINS, J. C. S. **Pesquisa sobre o aquífero basáltico da região sudoeste do Rio Grande do Sul.** 75p. Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1979.
- MENEGOTTO, E.; LISBOA, N. A. **Condicionantes geoquímicas do Sistema Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul, Brasil.** Anais. In: V Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa & VII Congresso Brasileiro de Geoquímica, Porto Seguro, 134-136, 1999.
- MENEZES, J. R. C. IN HOLZ & DE ROS. **Estratigrafia do Neopermiano da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul.** 2000.
- MOBUS, G. **Análise estrutural e hidrogeológica do aquífero fraturado da Formação Serra Geral - Região noroeste do Rio Grande do Sul.** 125p. Curso de pós-graduação em recursos hídricos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1987.
- MORENO, J. A. **Clima do Rio Grande do Sul.** Porto Alegre, 41p. 1961.
- NEGREL, P. & PAUWELS, H. **Interaction between groundwaters in Brittany catchments (France): Characterizing multiple sources through strontium and sulphur isotope tracing.** Water Air and Soil Pollution, v. 151, n. 1-4, 261-285, 2004.
- NIE, N. J.; HULL, C. H.; JENKINS, J. G.; STEINBRENNER, K.; BRENT, D. H. **Statistical package for the social sciences.** New York: 675p. 1975.
- O'LEARY, D.W.; FRIEDMAN, J.D.; POHN, H. A. **Lineament, linear, lineation: some proposed new standarts for old terms,** 1976.
- PESCE, A. **Thermal spas: an economical development alternative along both sides of the Uruguay river.** GHC Bulletin, Buenos Aires, Argentina, 2002.
- PITTER, P. **Forms of occurrence of fluorine in drinking water.** Water Res. v.19, n. 3, 281-284, 1985.

PORTELA FILHO, C. V.; FERREIRA, F. J. F.; ROSA FILHO, E. F.; BUCHMANN, A. C.; ROSTIROLLA, S. P. **Estudo preliminar da conexão entre os Aquíferos Serra Geral e Guarani com base em dados aeromagnetométricos e hidroquímicos**. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 12, Florianópolis, 2002.

REBOUÇAS, A. C. **Potencialidades hidrogeológicas dos basaltos da Bacia do Paraná no Brasil**. Anais. In Congresso Brasileiro de Geologia, 30, Recife, v.6, 1963-1976, 1978.

ROBERSON, C. E.; BARNES, R. B. **Stability of fluoride complex with silica and its distribution in natural water systems**. Chemical Geology, v. 21, n. 3-4, 239-256, 1978.

ROISENBERG & VIERO, 2000 IN HOLZ & DE ROS, 2000. **O Vulcanismo Mesozóico da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: 2000. 355-374.

ROISENBERG, A. **Petrologia e Geoquímica do Vulcanismo ácido mesozóico da Província Meridional da Bacia do Paraná**. 258 f. Tese (Doutorado), Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, UFRGS, Porto Alegre, 1989.

ROSTIROLLA, S. P.; ASSINE M. L.; FERNANDES, L. A. D.; ARTUR, P. C. **Reativação de paleolineamentos durante a evolução da Bacia do Paraná - o exemplo do alto estrutural de Quatiguá**. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2, Salvador, v.30, n. 4, 639-648, 2000.

SCHNEIDER, R.L.; MUHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R.A.; DAEMON, R.F.; NOGUEIRA, A. A. **Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná**. Anais. Congresso Brasileiro de Geologia, 28, Porto Alegre, v.1, 41-65, 1974.

SCHUCK, M. T. O; LISBOA, N. A.; EICK, N. C. **Análise e interpretação lito-estrutural de imagens. Uma aplicação do conceito "multi" na faixa metamórfica ao sul de Santana da Boa Vista-RS**. Anais de Gramado. In: II Simpósio Latino-americano de Sensoriamento Remoto, Gramado, v.1, 447-452, 1986.

SENTELHAS, P. C.; PEREIRA, A. R.; MARIN, F. R.; ANGELOCCI, L. R.; ALFONSI, R. R.; CARAMORI, P. H.; SWART, S. **BHBRASIL - Balanços Hídricos Climatológicos de 500 Localidades Brasileiras**. 1998. Disponível em: <<http://ce.esalq.usp.br/dce/nurma.htm>>. Acesso em: 02/05/2008.

SHERMAN, G. E.; SUTTON, T.; BLAZEK, R.; LUTHMAN, L. **Quantum GIS User Guide - Version 0.9.1 Ganymede**. Disponível em: <<http://qgis.org>>. Acesso em: 02/05/2008.

SILVA, R.B.G.; KIMMELMANN, A. A.; REBOUÇAS, A. C. **Estudo hidrogeoquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu - resultados parciais para a região norte da bacia do Paraná**. Atas. In: Simpósio Regional

Geologia, 5, São Paulo, v.2, 489-502, 1985.

SRACEK, O.; HIRATA, R. **Geochemical and Stable Isotopic Evolution of the Guarani Aquifer System in the State of São Paulo, Brazil.** Hydrogeology Journal, v. 10, n. 10, 643-655, 2002.

SZIKSZAY, M.; TEISSEDRE J. M.; BARNER, U.; MATSUI, E. **Geochemical and isotopic characteristics of spring and groundwater in the state of São Paulo, brazil.** Journal of Hydrology, Amsterdam, v.54, 23-32, 1981.

TAKAHASHI, H. A.; HAERTEL V.; LISBOA, N. A. **Caracterização morfo-estrutural e hidrogeológica de aquíferos em meio fraturado através de técnicas de sensoriamento remoto e análise estatística em setor do Planalto Meridional-RS.** Anais. In: Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Curitiba, v.3, 332-343, 1993.

USUNOFF, E. **Web-based information for integrated water resources management of a multi-national aquifer: The global environment Facility project on the Guarani Aquifer.** 2000. Disponível em: http://www.waterweb.org/wis3/presentations/30_Usunoff_pp.pdf. Acesso em: 04/05/2008.

WEINSTEIN, L. H.; DAVISON, A. **Fluorides in the environment - effects on plants and animals,** 2004.

Anexo 1 – Resultados das análises físico-químicas

ID	Município	Latitude	Longitude	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Cl (mg/L)	F (mg/L)	Mg (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)
1	Esperança do sul	-27,3422	-53,9473	16,83	32	2,34	12,68	0,26	5,07	108,99
2	Ten. Portela	-27,3458	-53,8077	10,34	9	0,12	18,1	0,2	5,86	69,05
3	Dr. Maurício Cardoso	-27,4921	-54,2585	3,21	4	0,12	10,02	0,2	3,26	23,17
4	Bom Progresso	-27,5113	-53,8796	1,6	76	0,12	9,05	0,29	0,89	124,67
5	Crissiumal	-27,5384	-54,0697	4,01	63	0,12	9,42	0,32	2,84	125,27
6	Horizontalina	-27,5638	-54,2566	12,02	47	0,12	5,88	0,29	7,82	136,67
7	Sede Nova	-27,5947	-54,0008	16,43	44	2,01	8,18	0,31	8,8	144,65
8	Sta. Rosa	-27,9021	-54,5821	17,15	43	1,16	11,72	0,24	6,89	134,77
9	Braga	-27,5990	-53,6982	13,55	39	1,03	9,05	0,23	3,25	107,79
10	Boa Vista do Buricá	-27,6755	-54,1349	0,4	95	0,12	15,81	0,6	2,33	151,65
11	Santo Augusto	-27,6876	-53,6706	0,16	68	0,8	4,55	0,28	1,77	95,3
12	Tuparendi	-27,6919	-54,4783	30,14	23	1,88	9,42	0,24	8,97	138,34
13	Três de Maio	-27,7082	-54,2981	19,16	36	0,12	6,34	0,23	4,37	120,27
14	São Martinho	-27,7333	-53,8575	6,73	240	0,64	5,42	0,19	3,35	38,74
15	Alecrim	-27,7607	-54,7597	0,4	230	1,68	3,63	0,47	2,33	185,17
16	Sto Cristo	-27,6408	-54,6408	27,57	31	2,54	9,28	0,24	16,03	156,4
17	Alegria	-27,7831	-54,0183	0,32	95	13,98	4,59	0,16	2,14	115,17
18	Santa Rosa	-27,7956	-54,3960	26,29	170	0,12	6,62	0,23	0,5	89,6
19	Independência	-27,8086	-54,2018	9,62	10	0,12	13,23	0,19	10,89	51,94
20	Porto Lucena	-27,8109	-54,8741	36,07	30	35,46	11,26	0,39	14,84	166,74
21	Porto Mauá	-27,5974	-54,6614	22,84	30	0,44	6,8	0,27	8,47	136,91
22	Chiapeta	-27,9145	-53,9902	18,28	10	0,38	8,04	0,22	5,58	67,26
23	Porto Xavier	-27,9206	-55,1459	39,04	10	3,08	12,27	0,35	14,93	228,31
24	Sto Augusto	-27,9345	-53,8363	12,42	22	0,12	5,42	0,2	2,98	68,58
25	Independência	-27,9400	-54,1806	23,89	23	0,12	7,67	0,21	6,37	120,27
26	Giruá	-27,9741	-54,3090	19,48	16	0,12	4,92	0,2	4,41	94,36
27	Cândido Godoi	-27,9764	-54,7068	0,4	220	0,12	8,59	0,47	1,63	270,97
28	São Paulo das Missões	-28,0108	-54,8850	19,96	11	0,12	6,75	0,24	6,37	92,93
29	Cerro Largo	-28,0985	-54,6859	38,24	34	1,22	10,43	0,3	14,04	215,47
30	Sete de Setembro	-28,1276	-54,4646	23,97	38	0,12	8,13	0,26	7,11	141,54
31	Tuparendi	-27,6811	-54,5589	0,4	200	32,41	5,88	2,03	0,5	89,57
32	Uruguaiana	-29,7614	-56,9997	43,3	88	30,7	41	0,77	13	315,84
33	Uruguaiana	-29,7625	-57,0033	38	56,3	15,6	15,9	1,02	11,5	268,67
34	Uruguaiana	-29,7669	-57,0014	43	55,3	18,8	20,9	1,1	12,6	331,1
35	Uruguaiana	-29,7672	-56,9972	37,5	46,5	3,9	31,9	0,1	15,2	120,05
36	Santa Rosa	-27,8836	-54,4892	3,3	44,4	11,9	9,9	0,16	1,32	297,57
37	Tapejara	-28,0931	-52,0642	9,3	8,1	2,5	2,4	2,6	13	6,33
48	Garibaldi	-29,2328	-51,5194	33,8	18	4,1	3,2	0,02	4,25	113,35

ID	Município	Latitude	Longitude	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Cl (mg/L)	F (mg/L)	Mg (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)
50	Barão de Cotegipe	-27,6178	-52,3747	17,5	24	12	9,3	0,19	1,82	103,29
52	Marau	-28,4444	-49,7992	8,1	40	9,3	8,5	0,14	4,27	42,8
53	Flores da Cunha	-29,0292	-51,1711	14,1	4,1	0,04	6,9	0,1	0,01	30,5
55	Nova Prata	-28,7778	-51,6022	12,9	4	0,04	4,76	0,3	0,01	43,92
56	Nova Prata	-28,7775	-51,6028	11,3	4,18	0,04	2,11	0,17	9,47	51,23
57	Nova Prata	-28,7772	-51,6039	13,7	5,7	0,04	6,35	0,35	11,6	60,99
58	Nova Prata	-28,7772	-51,6033	13,7	5,4	0,04	5,55	0,03	7,77	42,7
59	Nova Prata	-28,7769	-51,6052	21	6,44	0,04	5,55	0,03	8,51	113,35
60	Arroio do Meio	-29,4056	-51,9594	21,6	13,3	0,04	3,25	0,12	6,41	136,42
61	Passo Fundo	-28,2806	-52,4489	9,2	11,5	0,04	3,7	0,1	3,6	5,11
62	Passo Fundo	-28,2808	-52,4503	11,5	14,1	0,04	6,8	0,1	3	6,68
65	Nova Roma do Sul	-28,9883	-51,4119	12,1	9,6	0,04	6,9	0,02	4,86	63,4
66	Nova Roma do Sul	-28,9874	-51,4117	8,9	6,8	0,04	9	0,2	3,16	47,6
67	Uruguaiana	-29,7804	-57,0919	51	34	26,6	76,2	0,6	18,75	379,68
68	Veranópolis	-28,9641	-51,5654	11,3	18	0,04	13,2	0,15	5,8	61
69	Santo Ângelo	-28,3194	-54,2647	10,2	57,8	2	13,7	0,2	2,4	16,27
71	São Borja	-28,6316	-56,0175	0,9	163	85	33,3	0,07	0,03	212,65
73	uruguaiana	-29,7583	-57,0909	20,3	19	67,7	20,1	0,5	9	110,96
74	Mato Castelhano	-28,3203	-52,2258	4,04	1,6	0,04	8,8	0,2	1,3	3,35
75	Campo Novo	-27,6253	-53,8008	9	1,73	4	4,9	0,05	2,7	126,1
77	Nova Brécia	-29,2166	-52,0244	14	11,4	0,04	12,2	0,08	5,1	82,07
78	uruguaiana	-29,7731	-57,0695	20,9	9	6,6	18,9	0,31	8	88,97
81	Dois Irmãos	-29,5878	-51,0817	22	11	0,45	4,4	0,07	4	110,84
82	Passo Fundo	-28,2578	-52,4033	4,2	6,7	0,04	2,8	0,3	2,2	2,68
84	Nova Petrópolis	-29,3528	-51,0906	22,05	24	10,1	9,4	0,51	4,72	109,3
85	Nova Petrópolis	-29,3567	-51,0894	16,8	17	13,2	11,2	0,33	7,28	81,82
86	Nova Petrópolis	-29,3600	-51,0953	19,3	23,5	21,4	13,7	0,36	3,6	84,63
87	Teutônia	-29,4542	-51,8242	42	16,65	5	5,35	0,18	11,3	177,23
90	Lajeado	-29,4344	-52,0050	8,7	3,7	2,1	3,1	0,04	2,25	39,03
91	Passo Fundo	-28,2314	-52,2742	19,6	12	0,04	6,1	0,1	6,5	9,4
93	Arroio do Meio	-29,3947	-51,9465	39	11,4	4	28,4	0,05	18,9	182,71
94	Garibaldi	-29,2553	-51,5286	24,5	15	8,25	9,4	0,21	3,4	48,28
96	Nova Brécia	-29,2152	-52,0247	11,3	22,8	5	8,42	0,17	3,15	142,1
97	Passo Fundo	-28,2269	-52,4050	17,9	28,8	0,04	23,5	0,3	7,1	10,33
100	Garibaldi	-29,2511	-51,5303	13,4	19	9,85	17,24	0,28	3,67	59,42
102	Gramado	-29,3847	-50,8669	19,5	18,5	19	7,9	0,21	5,75	102,83
109	Nova Bassano	-28,7400	-51,6981	6	41	0,04	2,1	0,3	0,69	128,91
110	Caxias do Sul	-29,2050	-51,2789	14	23	0,04	0	0,28	0,37	102,42

ID	Município	Latitude	Longitude	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Cl (mg/L)	F (mg/L)	Mg (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)
111	Caxias do Sul	-29,2006	-51,2797	6,3	3,4	0,04	0	0,03	1,1	32,94
112	São Valério do Sul	-27,9653	-51,9772	12,7	16	12,3	14,15	0,19	3,84	92,18
113	Charrua	-27,8647	-53,8850	14,85	12	14,7	12,1	0,29	23	74,4
114	Redentora	-28,3603	-51,7142	14,07	27,5	8,62	7	0,28	4,02	98,25
115	Ibiraiaras	-27,4028	-52,9019	15	43	12	5,06	0,29	6,77	110,24
116	Gramado dos Loureiros	-27,4042	-52,9031	3,61	11	7,21	29,29	0,3	1,25	32,16
117	Gramado dos Loureiros	-27,5217	-53,6658	7,65	16,5	8,17	27,15	0,26	3,85	62,42
119	Lajeado	-29,4707	-51,9721	20	22,7	119	12	0,5	21,3	302,63
120	Uruguaiana	-29,7871	-57,0822	9,2	21,5	4	10,8	0,56	5,08	129,17
121	Caxias do Sul	-29,1619	-51,1608	15,3	27	4	7,2	0,1	9	90,48
122	Caxias do Sul	-29,1753	-51,2356	23,38	18	8,69	15,39	0,26	5,5	118,99
125	Garibaldi	-29,2594	-51,5319	15,1	21	8	16,3	0,32	4,07	77,04
126	Carazinho	-28,2958	-52,7803	26,4	9,5	2	4,8	0,1	6,9	8,75
127	Passo Fundo	-28,2581	-52,3933	11,5	5,7	2	3,9	0,77	2,1	6,1
128	Passo Fundo	-28,2587	-52,4129	11,2	5,7	1,7	5,4	0,86	3,1	5,49
130	Passo Fundo	-28,2558	-52,4028	16,4	8,6	0,04	5,9	0,62	4,1	6,09
133	Gramado	-29,3864	-50,0825	14,1	5,5	0,04	7,7	0,07	6,3	86,16
135	Nova Roma do Sul	-28,9886	-51,4081	8,1	12,5	1	1,6	0,03	0,01	76,78
136	Cambará do Sul	-29,0747	-50,0781	12,75	17	0,04	16,3	0,22	8,98	8,32
137	Marau	-28,4481	-52,2067	14,9	6	0,3	9,7	0,13	3,13	55,86
138	Uruguaiana	-29,7836	-57,0358	20,39	120	11,57	10,17	3,03	16,32	75,51
143	Nova Brécia	-29,2169	-52,0228	13,7	13,8	0,04	1,4	0,44	0,51	117,97
144	Três Arroios	-27,4953	-52,1539	7,3	39	0,04	0	0,23	1,5	127,17
145	Santo Ângelo	-28,2742	-54,2419	4,39	51,5	0,04	6,17	0,05	1,7	184,81
146	São Domingos do Sul	-28,6039	-51,8458	12,5	15,7	0,04	3,4	0,31	6,4	5,11
147	Panambi	-28,2983	-53,5050	26,2	10	0,04	27,8	0,16	25,03	99,79
148	Panambi	-28,3161	-53,4994	37,9	20	0,04	34,3	0,33	18,58	128,26
149	Lajeado	-29,4628	-51,9672	58,1	21,4	7,7	16	0,3	12,1	146,36
150	Lajeado	-29,4656	-51,9614	21,37	47,76	0,04	3,92	0,02	2,21	101,26
152	Marau	-28,6369	-52,5539	8,8	5,8	0,04	4,2	0,1	5,8	3,9
154	Garibaldi	-29,2317	-51,5206	4	26	34,5	33	0,28	4,76	57,68
155	Gramado	-29,3856	-50,8658	26,6	24	9,4	12,4	0,24	0,5	63,05
156	Nova Brécia	-29,2147	-52,0316	23,9	10,1	0,04	5	0,33	4,4	91,32
157	Caxias do Sul	-29,1897	-51,1647	15,8	22	5,2	11,6	0,41	4,17	96,4
158	Caxias do Sul	-29,1641	-51,2442	26	24,5	7,8	36,6	0,36	16,8	70,06
159	Caxias do Sul	-29,1164	-51,1097	10,7	13,5	6,9	16,4	0,21	6,66	40,25
160	Caxias do Sul	-29,1139	-51,1125	5	8,5	6,5	10,9	0,25	4,36	25,62
162	Nova Bassano	-28,6969	-51,7158	31,7	10,15	4,6	1,5	0,05	5,5	147,32

ID	Município	Latitude	Longitude	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Cl (mg/L)	F (mg/L)	Mg (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)
163	Marau	-28,4547	-52,1978	20,63	19	12,5	15,46	0,2	19,6	137,76
164	Erechim	-28,2100	-51,5206	20,8	25,6	0,04	5,6	0,1	7	9,62
165	Carazinho	-28,2750	-52,7700	4,7	1,37	21	10	0,18	3,96	60,98
166	Nova Prata	-28,8100	-51,6119	12	5,4	0,04	1,1	0,13	3,65	73,19
167	Caxias do Sul	-29,1558	-51,1425	13,8	20	7,1	16,9	0,25	2,93	73,29
168	Garibaldi	-29,2567	-51,5331	14,6	20,5	8,1	5	0,44	3,18	106,49
169	Garibaldi	-29,2686	-51,5264	38,8	33,5	31,5	38,7	0,45	8,05	8,11
170	Garibaldi	-29,2711	-51,5197	20,05	13,5	8,6	11,08	0,25	5,3	102,93
171	Uruguaiana	-29,7742	-57,0865	36,8	25	17,7	75,8	0,44	14,2	160,78
172	Nova Brécia	-29,2167	-52,0248	13	17	0,04	5	0,11	1,89	101,38
173	Carlos Barbosa	-29,2633	-51,4891	8	5	5	6	0,9	4,8	30,5
176	Garibaldi	-29,2500	-51,5189	14,4	31	5	5,3	0,1	4,8	91,38
178	Carlos Barbosa	-29,2444	-51,5103	8,8	4,2	5	5,3	0,1	3,8	51,23
179	Serafina Corrêa	-28,7181	-51,9297	34,2	60	11,7	28,36	0,26	5,43	185,62
180	Serafina Corrêa	-28,7144	-51,9297	17,5	64	10,6	27,23	0,33	5,36	168,25
181	Serafina Corrêa	-28,7114	-51,9322	7,1	78	10,6	17,6	0,4	2,63	156,44
182	Serafina Corrêa	-28,7169	-51,9297	23,6	25	10,8	13,3	0,25	4,6	123,82
183	Serafina Corrêa	-28,7117	-51,9331	44,2	33	14	36,4	0,22	6,61	164,64
184	Gramado	-29,3796	-50,8710	10	9,4	0,04	6,2	0,11	3,7	41,46
185	Gramado	-29,3794	-50,8711	23	18	0,04	3,8	0,34	2,8	106,07
186	Gramado	-29,3794	-50,8708	13	18	0,04	4,7	1,3	0,6	74,12
189	Farroupilha	-29,2192	-51,4869	12,94	6	8,85	13,68	0,27	6,55	22,5
190	Crissiumal	-27,4819	-54,1117	0	26,4	5,1	2,7	0,04	0,02	151,85
191	Crissiumal	-27,4833	-54,1117	1,46	36,5	0,97	2,5	0,35	0,01	183,7
192	Ibirapuitã	-28,6736	-52,4489	9,8	11,6	5,2	0,5	0,05	0,34	88,55
193	Ibirapuitã	-28,6350	-52,5478	1,6	3,3	4	0,5	0,05	0,42	35,98
198	Jaboticaba	-27,6175	-53,2662	13,4	2	0,04	6,1	0,13	6,8	76,71
202	Três Arroios	-27,4582	-52,1620	1,8	25	6	6,7	0,2	1,4	158,52
203	Victor Graeff	-28,4596	-52,6781	17,7	14,1	3,6	2,3	0,5	7,1	7,3
204	Victor Graeff	-28,5164	-52,6492	20,7	31,3	6,6	2,3	0,4	10,6	7,9
205	Encantado	-29,2300	-51,8847	45,4	64	16	23,3	0,49	12,4	236,02
206	Nova Brécia	-29,2139	-52,0283	15,85	13,73	0,04	6,75	0,13	2,77	96,24
208	Ametista do Sul	-27,3833	-53,3750	7,9	6,2	8,4	7,8	0,75	3,5	7,06
211	Gramado dos Loureiros	-27,4436	-52,8467	7	8	0,38	2	0,2	3	130,53
212	Ibirapuitã	-28,6203	-52,5186	5,6	28,5	0,13	0,5	0,31	0,45	194,81
214	Santa Tereza	-29,1739	-51,7183	3,51	9,44	3,7	8,51	0,25	8,6	124,27
216	Tio Hugo	-28,6136	-52,5928	6	5	0,04	0	0,1	2	50
219	Lajeado	-29,4600	-51,9878	6,32	5,28	0,04	5,15	0,12	1,12	62,2

ID	Município	Latitude	Longitude	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Cl (mg/L)	F (mg/L)	Mg (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)
220	Uruguaiana	-29,7745	-56,9389	29,5	10	2,5	10,9	0,44	23	189,94
221	Garibaldi	-29,2750	-51,5883	11,5	20	9,7	10,8	0,24	5,69	71,26
222	Flores da Cunha	-29,0786	-51,1167	26,2	18,6	2,32	3,67	0,08	2,38	99,96
223	Flores da Cunha	-29,0794	-51,1167	34,8	23,7	3,2	11	0,24	2,71	110,96
225	Tio Hugo	-28,5697	-52,5953	1,36	12,6	0,04	0,94	0,24	0	65,01
226	Uruguaiana	-29,7589	-51,0536	83,5	84	20,7	36,1	0,65	77,9	487,99
227	Santa Rosa	-27,8081	-54,4731	5,7	8,23	4	3,9	0,05	2,9	96,96
229	Nova Bréscia	-29,2156	-52,0288	16,2	7,2	7	8,1	0,18	4,9	130,46
230	Ijuí	-28,3823	-53,8818	9,4	4,4	2	18,4	0,39	5,91	156
231	Tapejara	-28,0792	-52,0189	14,6	3,7	0,04	8,8	0,2	4,4	7,61
233	Tapejara	-28,0656	-52,0136	25,6	8,5	0,04	10,3	0,2	5,7	9,15
234	Passo Fundo	-28,2586	-52,4128	9,5	6,8	1,7	4,9	0,95	9,4	5,49
235	Passo Fundo	-28,2592	-52,4119	4,06	6,3	1,6	7,3	0,95	9,6	4,27
236	Uruguaiana	-29,7644	-57,0853	0	88	29,5	134,1	0,57	21,22	218,57
238	Bento Gonçalves	-29,1975	-51,5089	15,2	42	12,1	4,3	0,52	1,35	160,8
239	Farroupilha	-29,2208	-51,3306	15,19	75	10,06	9,9	0,32	0,5	157,04
240	Farroupilha	-29,2228	-51,3317	9,5	58	12,2	7,9	0,26	8,3	144,03
241	Farroupilha	-29,2208	-51,3300	18,9	8	13,8	10,8	0,27	10,64	101,38
242	Farroupilha	-29,2228	-51,3303	11,56	15	12,3	9	0,26	5,7	56,5
243	Farroupilha	-29,2225	-51,3303	4,9	89	13,34	11,9	0,26	1	197,34
244	Farroupilha	-29,2233	-51,3322	8,3	75	12,5	13,3	0,32	2,4	148,75
248	Uruguaiana	-29,9286	-57,0997	31,7	105	21,93	24,61	1,01	12,17	343,78
249	Caxias do Sul	-29,1650	-51,1994	51,7	15,2	4,62	12,1	0,06	6,1	148,81
250	Veranópolis	-28,9340	-51,5471	43,4	11,7	2,6	6,4	0,1	2,8	121,92
251	Entre Rios do Su	-27,4792	-52,7164	0,23	130	13	4	1,96	0,24	124,29
252	Caxias do Sul	-29,1979	-51,1978	29,8	11,8	1,05	9	0,05	2,97	63,41
253	Caxias do Sul	-29,1986	-51,1976	45,8	28,3	0,47	5,4	0,17	2	135,08
254	Caxias do Sul	-29,1636	-51,1761	6,06	15,2	2	22,8	0,04	5,83	15,86
256	Alegrete	-29,7908	-55,7992	36,2	22	28,1	26,8	0,29	27,9	213,94
257	Veranópolis	-28,9525	-51,5636	4,8	4,5	0,04	0	0,2	3,15	109,29
258	Erechim	-27,6594	-52,8797	16,7	5,7	1	0,5	0,11	3,7	81,5
260	Erechim	-27,6825	-52,2906	17,5	9,3	1	0,6	0,12	2,9	92,3
261	Vicente Dutra	-27,1620	-53,4050	40,38	110,5	225,78	94,33	1,81	8,48	140,93
262	Marcelino Ramos	-27,4620	-51,9060	32,94	17,71	32,86	12,11	0,3	3,78	103,13
263	Canela	-29,3858	-50,8342	13,5	6,06	1,6	2,3	0,05	4,7	73,19
264	Canela	-29,3875	-50,8342	12,5	5,47	1,6	2,05	0,05	4,9	70,5
265	Palmitinho	-27,3550	-53,5550	6,05	76,2	4,18	6,33	0,74	0,28	127
266	Nonoai	-27,3620	-52,7710	7,76	6,71	2,23	4	0,17	1,96	52,33

ID	Município	Latitude	Longitude	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Cl (mg/L)	F (mg/L)	Mg (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)
267	Caxias do Sul	-29,1819	-51,2125	1,1	35	4,9	15	0,08	0,6	50,6
268	Caxias do Sul	-29,1817	-51,2122	16,4	44	5,5	15,2	0,18	1,1	118,1
269	Agua Santa	-28,1770	-52,0340	15,13	20,03	2,37	3	0,1	4,8	80,9
271	Faxinalzinho	-27,4240	-52,6730	11,33	14,33	1,27	3	0,15	4,07	84,67
272	Caxias do Sul	-29,1342	-51,2203	12,1	9	0,04	5,7	0,2	4,9	102,5
273	Getúlio Vargas	-27,8900	-52,2280	22,74	5,8	4,6	6	0,31	7,76	108,43
274	Antônio Prado	-28,8692	-51,3375	11,6	9,3	0,6	0,6	0,17	2,3	71,5
275	Vista Gaúcha	-27,2910	-53,7020	8,6	45,2	14,65	3	0,6	1,43	108,67
278	Planalto	-27,3290	-53,0590	10,1	30	12,8	4	0,2	1,7	156
279	Erval Grande	-27,2861	-52,6892	56,7	87	231	7,63	1,19	0,34	82,2
280	São Marcos	-28,8994	-51,0872	21,23	29	2	2,6	0,25	4	147,6
282	São Marcos	-28,9017	-51,0931	12,4	7,9	2,2	0,39	0,21	4,2	76,2
284	Erechim	-27,6340	-52,2740	7,65	30	3,85	19,45	0,13	2,2	88
287	São João da Urtiga	-27,8200	-51,8280	17,2	5	1,6	1	0,5	4,7	87
289	Campo Novo	-27,6750	-53,8030	9,33	21,83	2,02	4,67	0,18	3,8	92,47
290	Barracão	-27,6720	-51,4610	8,67	3,5	2,1	3,67	0,22	2,83	61,03
291	Boa Vista do Buricá	-27,6690	-54,1100	6,6	48,33	9,47	10,33	0,73	6,67	148,5
292	Severiano de Almeida	-27,4330	-52,1160	3	53,5	7,28	8,75	0,44	2,43	120,73
293	Alto Alegre	-28,7730	-52,9900	7,8	11,5	0,7	2	0,15	1,8	65,85
294	Crissiumal	-27,5000	-54,1010	43	9	0,2	2	0,2	11	193
295	Fagundes Varela	-28,8810	-51,6980	13,19	9,75	1,75	6,86	0,3	3,2	62,4
296	Rondinha	-27,8280	-52,9100	7,52	73,5	6,97	8,6	0,56	1,16	108,6
297	Machadinho	-27,5670	-51,6680	11,6	12	1,9	3	0,1	2,9	75,6
299	Bom Progresso	-27,5440	-53,8660	11	4	12	1	0,1	4	52
300	Barão de Cotegipe	-27,6210	-52,3800	18,8	7	5,2	5,75	0,3	7,6	125,4
301	São Miguel das Missões	-28,5630	-54,5540	18,6	6,5	1,35	3	0,3	6,55	105,5
302	Aratiba	-27,3940	-52,3000	17	70,5	18,77	8,2	0,62	2,17	122,53
303	Chiapetta	-27,9230	-53,9410	8,27	24,4	3,07	5,17	0,14	2,87	64,8
304	Carlos Barbosa	-29,2980	-51,5040	12,91	7,2	3,64	7,69	0,23	2,78	63,12
305	Seberi	-27,4780	-53,4030	12,08	31,28	2,12	5,18	0,26	2,57	95,83
306	Frederico Westphalen	-27,3590	-53,3940	9,71	50,8	11,62	8,73	0,36	3,12	118,56
307	Campinas do Sul	-27,7160	-52,6280	16,76	15,2	8,48	2,71	0,21	3,89	96,29
308	Paim Filho	-27,7110	-51,7610	20,67	32,05	2,07	16,6	0,24	5,63	95,4
309	Lajeado do Bugre	-27,6890	-53,1820	5,77	66,67	5,33	4	0,53	1,87	137,33
310	Sobradinho	-29,4210	-53,0290	19,02	11	2,33	5,83	0,25	2,85	90,5
311	Caseiros	-28,2690	-51,6900	21	7	2,3	3	0,3	6,6	101,9
312	Campestre da Serra	-28,7950	-51,0930	13,2	17	0,15	1,5	0,43	0,7	86
313	Constantina	-27,7350	-52,9920	11,3	37	1,88	4,5	0,23	1,98	80,08

ID	Município	Latitude	Longitude	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Cl (mg/L)	F (mg/L)	Mg (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)
314	Ijuí	-28,3880	-53,9150	26,21	26,43	3,29	12,14	0,18	7,5	138,29
315	Nova Roma do Sul	-28,9900	-51,4080	9,77	13	8,84	4,57	0,26	2,23	66,95
316	Cambara do Sul	-29,0480	-50,1450	13,48	10,75	4,11	5,86	0,23	3,9	69,58
318	Colorado	-28,5240	-52,9940	13,83	7	2,8	6	0,22	6,8	111,33
320	Ilópolis	-28,9270	-52,1240	13,68	11,5	4,08	5	0,43	1,78	58,75
322	Erebango	-27,8550	-52,3020	22,44	4,4	5,1	6,64	0,14	8,01	114,43
323	Tupanciretã	-29,0810	-53,8360	18,56	6,5	3,73	17,41	0,23	3,03	53,6
324	Caxias do Sul	-29,1680	-51,1790	30,73	29	5,17	38,1	0,23	7,7	109,67
326	Flores da cunha	-29,0525	-51,1878	7,3	15,5	3,37	4,33	0,3	2,35	59,07
328	Panambi	-28,2930	-53,5020	17,73	19,8	1	3,56	0,37	4	111,56
329	Jaquirana	-28,8850	-50,3580	14,2	10	2,78	4,06	0,18	2,4	69,55
330	Campos Borges	-28,8860	-52,9990	11,77	13,4	1,66	3,57	0,24	1,96	71,71
331	Andre da Rocha	-28,6310	-51,5710	11,8	4	0,4	3	0,2	4,95	61
332	Ipe	-28,8200	-51,2790	11,29	9	3,27	3,57	0,16	2,83	71,52
333	Antonio Prado	-28,8580	-51,2830	16,8	11,88	4,37	14,86	0,24	3,74	73,79
334	Arvorezinha	-28,8720	-52,1750	14,71	14,04	3,34	4,13	0,39	1,8	71,5
336	Passo Fundo	-28,2630	-52,4070	7,4	4,25	1,3	1,17	0,2	3,1	54
337	Dois Lajeados	-28,9840	-51,8360	21,5	25	1,6	21	0,35	3,25	119,7
340	Selbach	-28,6290	-52,9530	20,6	4,33	1,55	5,25	0,25	6,1	112,25
341	Barão	-29,3770	-51,4960	19,8	18	4,75	10	0,1	4,1	111
343	Marques de Souza	-29,3280	-52,0930	29,4	33	12,1	22	0,35	10,9	152,35
345	Gramado	-29,3790	-50,8740	14,4	12,5	7,47	13,3	0,33	1,85	39,1
347	São Luiz Gonzaga	-28,4080	-54,9610	15,61	34	2,18	2,8	0,28	4,52	109,94
348	Esmeralda	-28,0540	-51,1900	22,25	10,29	4,26	8	0,2	8,85	80,3
349	Trindade do Sul	-27,5220	-52,8940	14,73	8,33	0,87	2	0,27	4,03	80,9
352	Aurea	-27,6900	-52,0400	15	8,5	0,4	0,5	0,23	5,5	93,5
353	Condor	-28,2080	-53,4870	11,22	13,25	1,72	3,5	0,18	2,58	73,33
354	Braga	-27,6140	-53,7390	20,2	10,33	2,6	4,5	0,28	7	105,7
355	Bento Gonçalves	-29,1710	-51,5190	19,49	29,5	21,9	7,07	0,46	3,09	102,39
356	Cacique Doble	-27,7700	-51,6600	5,66	33,13	4,78	6,4	2,34	7,6	51,76
357	Flores da Cunha	-29,0290	-51,1820	15,89	12,31	2,37	4,84	0,3	3,49	85,65
358	Salto do Jacuí	-29,0880	-53,2130	14,3	4,8	8,3	3,6	0,3	4,8	68,1
359	Barros Cassal	-29,0930	-52,5830	7,76	21,55	4,53	4,25	0,35	3	75,23
360	Fontoura Xavier	-28,9830	-52,3460	13,24	8,33	3,93	5,2	0,68	2	65,8
361	Santo Antônio das Missões	-28,5110	-55,2280	12,62	21,57	10,48	3,44	0,24	2,82	105,22
363	Arroio do Tigre	-29,3330	-53,0930	27,3	13,67	3,34	4	0,44	5,09	127,82
365	Farroupilha	-29,2250	-51,3480	11,94	12	4,23	5,5	0,49	2,21	67,33
366	Julio de Castilhos	-29,2270	-53,6820	15,89	8,07	2,5	14,6	0,21	3,45	64,85

ID	Município	Latitude	Longitude	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Cl (mg/L)	F (mg/L)	Mg (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)
367	Cerro Largo	-28,1490	-54,7380	11,78	61,69	6,72	7,17	0,62	4,14	128,39
368	Lagoa Vermelha	-28,2090	-51,5260	20,58	6	2,43	10,73	0,12	1,8	99,7
369	Garibaldi	-29,2560	-51,5340	13,99	12,62	2,57	3,98	0,23	3,48	79,28
370	Ajuricaba	-28,2390	-53,7710	15,28	18,25	1,94	3,4	0,28	3,66	96,4
371	Palmeira das Missões	-27,8990	-53,3140	17,77	8	2,25	12	0,22	3,83	82,5
372	São Nicolau	-28,1830	-55,2670	13,6	5,67	2,65	3	0,21	4,47	71,75
373	Garruchos	-28,1840	-55,6390	23	12	0,2	1	0,1	6,9	127
374	Caibaté	-28,2880	-54,6380	15,7	25,3	3,34	7	0,4	3,54	167,61
375	Santo Ângelo	-28,2990	-54,2630	5	49,8	1,95	3,8	0,34	1,64	110,4
376	Ciriaco	-28,3440	-51,8760	10,9	5,5	4,48	2,5	0,24	3,08	53,05
377	Catuípe	-28,2500	-54,0120	9,13	18,78	5,73	10,4	0,33	3,95	122,83
380	Ipiranga do Sul	-27,9370	-52,4260	16,8	13,5	3,5	2	0,1	5,7	107,5
381	Charrua	-27,9520	-52,0150	14,5	18	1,5	0,5	0,3	3,35	102,5
382	Candido Godói	-27,9520	-54,7520	22,67	24,7	4,45	6,18	0,27	6,35	135,68
383	Campina das Missoes	-27,9890	-54,8390	11,6	79,2	9,76	10,43	0,67	5,27	173,78
384	Sarandi	-27,9440	-52,9230	14,82	34,99	5,91	6,82	0,43	4,06	128,11
385	Santa Bárbara do Sul	-28,3580	-53,2470	9,2	2,33	3,62	3,67	0,28	4,67	48,67
386	Sananduva	-27,9500	-51,8070	19,49	28,3	3,76	9,16	0,23	6,33	120,67
387	Barra do Rio Azul	-27,4090	-52,4100	20,05	10	7,15	3,95	0,2	5,45	137,75
390	Chapada	-28,0550	-53,0680	12,26	57,5	5,42	5,28	0,13	2,62	137,65
391	Flores da Cunha	-29,0519	-51,1767	13,4	14	3,1	5	0,1	2,3	70,8
393	Camargo	-28,5870	-52,2020	4	55,2	20,2	2,8	0,1	8,5	31,2
396	Espumoso	-28,7250	-52,8500	13,62	27,71	4,12	5,55	0,28	2,67	110
397	Tapera	-28,6260	-52,8700	22,8	4,8	4,27	7,17	0,15	5,35	96,2
398	Ibirubá	-28,6280	-53,0900	25,38	13,83	2,03	6,97	0,19	4,86	123,89
399	Cruz Alta	-28,6390	-53,6060	10,14	16	2,86	2,3	0,11	4,96	64,83
401	São José do Ouro	-27,7690	-51,5940	12,1	45	5,1	6,33	0,77	6,63	144
402	Fortaleza dos Valos	-28,7970	-53,2230	13	5	2,13	3	0,16	4,08	76,05
403	Bossoroca	-28,7300	-54,9000	12,74	10	2,48	7,5	0,23	3,16	63,15
404	Morro Reuter	-29,5380	-51,0810	21,1	16,43	25,95	6,13	0,43	4,25	113,19
406	Entre-Ijuís	-28,3600	-54,2680	14,03	25,5	2,27	4,71	0,23	4,99	104,3
407	Pejuçara	-28,4230	-53,6560	7,54	24,25	2,26	3,4	0,15	2,7	61,42
408	Marau	-28,4490	-52,2000	13,16	20,29	5,21	6,39	0,28	3,61	96,22
409	Estação	-27,9110	-52,2600	21	5,5	0,83	5,33	0,2	7,03	92,33
410	Ibiraiaras	-28,3700	-51,6360	14,29	27,29	1,96	4,78	0,3	4,88	109,86
411	Coronel Bicaco	-27,7160	-53,7010	11,33	14,36	4,6	3	0,15	3,27	86,43
412	David Canabarro	-28,3880	-51,8480	16,15	8,5	5,33	6	0,25	4,58	95,07
413	Eugênio de Castro	-28,5250	-54,1490	72	20,7	1,8	2,3	0,1	0,3	110

ID	Município	Latitude	Longitude	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Cl (mg/L)	F (mg/L)	Mg (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)
414	Casca	-28,5610	-51,9780	15,67	9,5	7,47	4,07	0,2	3,87	86,2
415	Erval Grande	-27,3910	-52,5710	11,33	7	3,57	3	0,3	4,6	74,33
416	Itapuca	-28,7800	-52,1720	10	5	1,1	2,5	0,45	2,5	55
417	Não-Me-Toque	-28,4590	-52,8210	9,89	10,4	2,64	6	0,24	3,96	63,73
418	Ibiaçá	-28,0570	-51,8550	13,86	22,5	5,55	2,8	0,84	6,14	105,8

Anexo 2 – Resultados das análises de isótopos estáveis

ID	Latitude	Longitude	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{D}$
10	-27,676	-54,135	-4,5	-25,0
14	-27,733	-53,858	-4,6	-28,0
16	-27,641	-54,641	-4,2	-24,0
18	-27,796	-54,396	-4,6	-28,0
29	-28,099	-54,686	-4,5	-25,0
31	-27,681	-54,559	-5,6	-35,0
33	-29,763	-57,003	-5,2	-35,0
35	-29,767	-56,997	-5,2	-37,0
37	-28,093	-52,064	-5,7	-34,0
57	-28,777	-51,604	-4,7	-27,0
58	-28,777	-51,603	-5,0	-28,0
71	-28,632	-56,018	-5,2	-33,0
97	-28,227	-52,405	-5,1	-31,0
138	-29,784	-57,036	-4,5	-28,0
144	-27,495	-52,154	-5,2	-31,0
173	-29,263	-51,489	-5,3	-29,0
208	-27,383	-53,375	-5,5	-34,0
212	-28,620	-52,519	-5,0	-31,0
235	-28,259	-52,412	-5,2	-32,0
238	-29,198	-51,509	-5,2	-30,0
244	-29,223	-51,332	-5,1	-34,0
251	-27,479	-52,716	-5,7	-37,0
261	-27,162	-53,405	-4,9	-32,0
279	-27,286	-52,689	-4,7	-33,0
334	-28,872	-52,175	-5,2	-33,0
360	-28,983	-52,346	-4,8	-31,0
416	-28,780	-52,172	-5,0	-32,0
TA	-27,495	-52,154	-5,1	-30,0
1-RS**	-29,236	-51,870	-5,2	-33,0
2-RS**	-29,451	-51,306	-4,9	-28,0
3-RS**	-29,818	-50,520	-4,8	-29,0
4-RS**	-29,783	-55,792	-5,3	-33,0
5-RS**	-29,550	-55,131	-5,3	-33,0
7-RS**	-29,125	-56,553	-5,5	-32,0
8-RS**	-28,408	-54,961	-5,4	-37,0
PMT1*	6721997	375943	-4,67	-23,4
PMT2*	6721967	376078	-4,26	-20,8
PMCG3*	6712167	393077	-5,05	-27,4
PMBF7*	6719930	381788	-4,56	-22,9

** Dados de Kimmelman, 1989

* Dados de Marimon, 2006 (coordenadas UTM, fuso 22)