

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

*MARIA PAULA CASAGRANDE MARIMON*

**O Flúor nas Águas Subterrâneas da Formação Santa  
Maria, na Região de Santa Cruz do Sul e Venâncio  
Aires, RS, Brasil**

**ORIENTADOR: Ari Roisenberg**

**Porto Alegre – 2006**

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

**O Flúor nas Águas Subterrâneas da Formação Santa  
Maria, na Região de Santa Cruz do Sul e Venâncio  
Aires, RS, Brasil**

*MARIA PAULA CASAGRANDE MARIMON*

**ORIENTADOR:** Ari Roisenberg

**BANCA EXAMINADORA:**

*Prof. Dr. Ana Maria Pimentel Mizusaki*

*Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica*

*Prof. Dr. Sambasiva Rao Patchineelan*

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

**Porto Alegre – 2006**

***Folha de aprovação***

**MARIA PAULA CASAGRANDE MARIMON**

**O Flúor nas Águas Subterrâneas da Formação Santa Maria, Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, Brasil**

Porto Alegre, de de 2006

**BANCA EXAMINADORA:**

---

***Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Ana Maria Pimentel Mizusaki***

*PPGGEO, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS*

---

***Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica***

*Centro de Geociências*

*Universidade Federal do Pará - UFPA*

---

***Prof. Dr. Sambasiva Rao Patchineelan***

*Departamento de Geoquímica*

*Universidade Federal Fluminense - UFF*

*Aos meus bons amores,  
Chamas que iluminam minha vida*

## AGRADECIMENTOS

Neste momento de finalização da tese e que somos levados agradecer a todos que contribuíram com seu começo, meio e fim, nos damos conta da grande conspiração universal que acontece e vem colaborar com a finalização desta longa tarefa.

Graças:

a firme e tranqüila orientação do professor Ari Roisenberg, sem ela este trabalho não teria chegado no final;

as constantes discussões sobre a pesquisa com o professor Antonio Pedro Viero;

aos encontros e reencontros que esta jornada permitiu;

a paciência da família, companheiro, mãe, filhos e netos, em aguardar ansiosamente o retorno para casa, tão adiado;

ao apoio incondicional das minhas amigas;

ao apoio dos colegas da 105, que tanto me incentivaram nestes quatro anos;

ao apoio dos colegas da UDESC;

aos técnicos dos mais diversos laboratórios da UFRGS;

aos profissionais das empresas visitadas e que cederam dados;

ao apoio das preferências da área de pesquisa, em especial de Venânico Aires;

aos amigos da UFZ, em especial ao professor Kay Knoeller, pela orientação em isótopos estáveis;

e tanto outros.....

Só tenho a agradecer....

Gostaria ainda de agradecer às instituições, que apoiaram de diversas formas este trabalho – UDESC/FAED, UFRGS/PPGGEO, CAPES, FAPERGS e as pessoas que as fazem andar.

*“Esquecer como escavar a terra  
e cuidar do solo  
é esquecer a nós mesmos”  
Gandhi*

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>1.1 Objetivos e Hipóteses de Trabalho</b>	<b>20</b>
<b>2 METODOLOGIA</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Cadastro de Poços – Dados Construtivos e Hidroquímicos</b>	<b>22</b>
<b>2.2 Reconhecimento Geológico</b>	<b>23</b>
<b>2.3. Amostragem de Rochas e Águas dos Aquíferos Profundos</b>	<b>24</b>
<b>2.4 Seleção de Áreas para Monitoramento do Aquífero Freático e Amostragem de Águas, Solos, Rocha, Vegetação e Fertilizantes</b>	<b>26</b>
<b>2.5 Preparação das Amostras de Solos, Rochas e Vegetação</b>	<b>31</b>
<b>2.6 Análises de Fluoreto</b>	<b>31</b>
<b>2.7 Outras Análises Químicas</b>	<b>34</b>
<b>2.8 Análises de Solos</b>	<b>36</b>
<b>2.9 Mineralogia e Petrografia</b>	<b>36</b>
<b>2.9.1 Determinação dos argilominerais por Difractometria de Raios-X</b>	<b>37</b>
<b>2.10 Análise de Isótopos Estáveis</b>	<b>37</b>
<b>2.11 Tratamento Estatístico dos Dados</b>	<b>39</b>
<b>2.12 Modelamento Geoquímico</b>	<b>40</b>
<b>3 O FLÚOR NO AMBIENTE</b>	<b>41</b>
<b>3.1 Caracterização Físico-Química</b>	<b>41</b>
<b>3.2 Flúor nos Ambientes Naturais</b>	<b>42</b>
<b>3.2.1 Rochas e minerais</b>	<b>43</b>
<b>3.2.2 Águas</b>	<b>45</b>
<b>3.2.3 Organismos</b>	<b>49</b>
<b>3.2.4 Solos</b>	<b>50</b>
<b>3.3 A Saúde das Águas</b>	<b>56</b>
<b>3.4 Efeito do Flúor na Saúde Humana</b>	<b>58</b>
<b>3.5 Fontes de Poluição por Flúor</b>	<b>58</b>

<b>4 ASPECTOS SÓCIO-AMBIENTAIS DA REGIÃO DOS VALES DOS RIOS PARDO E TAQUARI</b>	<b>64</b>
<b>4.1 Aspectos Fisiográficos</b>	<b>64</b>
<b>4.2 Aspectos Sócio-Econômicos</b>	<b>68</b>
<b>4.3 A Constituição do Espaço Rural e o Plantio de Tabaco</b>	<b>72</b>
<b>5 CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA DA ÁREA DE ESTUDO</b>	<b>75</b>
<b>5.1 Grupo Rosário do Sul</b>	<b>77</b>
<b>5.1.1 Formação Sanga do Cabral</b>	<b>78</b>
<b>5.1.2 Formação Santa Maria</b>	<b>79</b>
<b>5.1.3 Formação Caturrita</b>	<b>81</b>
<b>5.2 Grupo São Bento</b>	<b>82</b>
<b>5.2.1 Formação Botucatu</b>	<b>82</b>
<b>5.2.2 Formação Serra Geral</b>	<b>84</b>
<b>5.3 Tectônica Rúptil</b>	<b>86</b>
<b>6 CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA DA ÁREA DE ESTUDO NO CONTEXTO REGIONAL</b>	<b>89</b>
<b>6.1 Sistema Aquífero Guarani</b>	<b>89</b>
<b>6.2 Caracterização Hidrogeológica da área de estudo</b>	<b>95</b>
<b>7 DISTRIBUIÇÃO DO FLÚOR NO ESPAÇO RURAL</b>	<b>100</b>
<b>7.1 O Flúor nas Plantas de Tabaco</b>	<b>100</b>
<b>7.2 O Flúor e os Elementos-traço em Fertilizantes</b>	<b>101</b>
<b>7.3 O Flúor no Perfil de Solo</b>	<b>105</b>
<b>7.4 Discussão dos resultados referentes ao Trabalho nº 1: “Fluoride anomalies in groundwaters from the Santa Maria Formation, Guarany Aquifer System, Southern Brazil. Does fluorine-rich fertilizer contaminates the bedrock aquifer system?”</b>	<b>109</b>
<b>7.5 Comportamento de Elementos-traço no Aquífero Freático</b>	<b>117</b>
<b>8 OCORRÊNCIA DO FLÚOR EM PROFUNDIDADE</b>	<b>120</b>
<b>8.1 O Flúor em rochas da Formação Santa Maria</b>	<b>120</b>
<b>8.2 Comportamento do Flúor no Aquífero Profundo</b>	<b>123</b>
<b>8.3 Discussão dos resultados referentes ao Trabalho nº 2: “Hydrogeochemistry and Fluoride Origin in Groundwater of Santa Maria Formation, Guarany Aquifer System, Southern Brazil”</b>	<b>127</b>



<b>8.4 Observações sobre Elementos-traço e isótopos estáveis de <math>\delta^{13}\text{C}</math> e <math>\delta^{18}\text{O}</math> como traçadores de origem das águas subterrâneas</b>	<b>135</b>
<b>8.5 Discussão dos resultados referentes ao Trabalho nº 3: “Anomalous fluoride concentration in groundwater. Is it natural or pollution? – A stable isotope approach”*</b>	<b>140</b>
<b>9 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES</b>	<b>148</b>
<b>10 REFERÊNCIAS</b>	<b>152</b>
<b>11 TRABALHO Nº 1: “Fluoride anomalies in groundwaters from the Santa Maria Formation, Guarany Aquifer System, Southern Brazil. Does fluorine-rich fertilizer contaminates the bedrock aquifer system?”</b>	<b>166</b>
<b>12 TRABALHO Nº 2: “Hydrogeochemistry and Fluoride Origin in Groundwater of Santa Maria Formation, Guarany Aquifer System, Southern Brazil”</b>	<b>195</b>
<b>13 TRABALHO Nº 3: “Anomalous fluoride concentration in groundwater. Is it natural or pollution? – A stable isotope approach”</b>	<b>228</b>
<b>ANEXOS</b>	
<b>ANEXO 1 – Tabelas de Resultados Analíticos</b>	
<b>ANEXO 2 – Tabelas do Cadastro de Poços - análises físico-químicas</b>	
<b>ANEXO 3 – Perfis de poços tubulares e de monitoramento</b>	

## Lista de FIGURAS

1.1	Mapa de localização da área de estudo e esboço geológico da região central do Rio Grande do Sul	17
2.1	Mapa Geológico dos Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, com localização dos poços do cadastro, perfil geológico e seções hidrogeológicas	25
2.2	Construção dos poços de monitoramento do aquífero freático por tradagem. Área Campo Grande, Mun. Venâncio Aires, RS	28
2.3	Colocação do pré-filtro e revestimento na instalação dos poços de monitoramento. Área Campo Grande (Venâncio Aires, RS)	28
2.4	Plantação de tabaco, amostragem em fevereiro de 2003. Área Estância Nova, Município de Venâncio Aires, RS	29
2.5	Amostragem dos poços de monitoramento; uso de <i>bailer</i> e analisador multi-parâmetro. Área Bem Feita (esq.) e Tangerinas (dir.), Mun. Venâncio Aires	30
3.1	Ciclo do fosfato em ambiente marinho	43
3.2	Fluorose dentária. Manchas brancas indicam esmalte frágil e poroso	60
4.1	Precipitação anual - 2003 e 2004. Estação Santa Maria, RS	67
4.2	Típica área rural de cultivo de tabaco no Município de Venâncio Aires, RS	73
5.1	Mapa Geológico dos Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS	76
5.2	Diques básicos que cortam a Formação Santa Maria, RS-422, próximo à Boqueirão do Leão, Mun. Venâncio Aires, RS	86
5.3	Seção Geológica A-B, direção SW-NE, a partir da cidade Santa Cruz do Sul	86
6.1	Hidrostratigrafia para os aquíferos da região central do Rio Grande do Sul	93
6.2	Seção hidrogeológica C-D, cidade de Venâncio Aires, RS	97
6.3	Seção hidrogeológica E-F na área Campo Grande–Estância Nova, Venâncio Aires, RS	98
6.4	Seção hidrogeológica G-H, Santa Cruz do Sul, RS	98
6.5	Seção hidrogeológica I-J, cidade de Santa Cruz do Sul, RS	99
7.1	Concentração de flúor ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em tabaco (Mun. Venâncio Aires, RS)	101
7.2	Distribuição de metais em fertilizantes. Valores de referência (CETESB, 2005)	104
7.3	Distribuição de ETR em amostras de fertilizantes NPK	104
7.4	Distribuição das concentrações de flúor nos perfis de solo em áreas cultivadas	107
7.5	Concentração de flúor vs alumínio, % argila e CTC nos solos cultivados	108
7.6	Distribuição de flúor total nos perfis de solos (barras indicam o desvio padrão)	109
7.7	Concentração de fluoreto no aquífero freático. Anos: 2003 – 2005	112
7.8	Resultados do teste de retenção dos solos: (a) poço 4 e (b) poço 2 submetidos a diferentes concentrações de fluoreto e pH (as barras indicam desvio padrão)	113
7.9	Resultados dos testes de lixiviação para dois solos (período do teste: 35 dias; as barras representam o desvio padrão)	114
7.10	Distribuição dos Elementos Terras Raras – ETR no aquífero freático e fertilizantes	119
8.1	Distribuição de flúor em rochas da Formação Santa Maria no poço PPSJ	121

<b>8.2</b>	Histogramas de frequência simples e curva de frequência acumulada para o íon fluoreto e diagrama de classificação de Piper para o aquífero da Formação Santa Maria	<b>123</b>
<b>8.3</b>	Dados históricos de concentrações de fluoreto ao longo do tempo amostral em poços selecionados	<b>124</b>
<b>8.4</b>	Diagrama de correlação entre $F^-/HCO_3^-$ e $F^-/Cl^-$	<b>125</b>
<b>8.5</b>	Monitoramento dos poços H6 e A11 durante período de 10 horas	<b>127</b>
<b>8.6</b>	Índice de saturação de fases minerais selecionadas	<b>129</b>
<b>8.7</b>	Concentração de fluoreto vs índice de saturação de fluorita e calcita	<b>130</b>
<b>8.8</b>	Distribuição de fluoreto vs cálcio, sulfato e pH nos grupos hidroquímicos	<b>131</b>
<b>8.9</b>	Cálcio e magnésio vs bicarbonato e sulfato nos grupos hidroquímicos discriminados	<b>132</b>
<b>8.10</b>	Diagrama de sódio e cloreto para as águas subterrâneas	<b>133</b>
<b>8.11</b>	Diagrama bromo vs cloreto para as águas subterrâneas da região em estudo	<b>136</b>
<b>8.12</b>	Relação entre $Sr^{2+}/Ca^{2+}$ e $Rb^+/K^+$ nas águas subterrâneas	<b>138</b>
<b>8.13</b>	Relações entre elementos inertes, Li vs. Rb e Mo vs. Li	<b>139</b>
<b>8.14</b>	Relação $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ para as águas subterrâneas da região em estudo	<b>139</b>
<b>8.15</b>	Isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio para as águas subterrâneas da Formação Santa Maria e aquífero freático, Rio Grande do Sul, RS	<b>142</b>
<b>8.16</b>	$\delta D$ e $\delta^{18}O$ vs as concentrações de fluoreto e sulfato nas amostras de elevado $F^-$ do aquífero da Formação Santa Maria	<b>143</b>
<b>8.17</b>	Isótopos estáveis do sulfato ( $\delta^{34}S_{sulfato}$ e $\delta^{18}O_{sulfato}$ ) para o aquífero da Formação Santa Maria, aquífero freático e amostras de fertilizantes NPK	<b>144</b>
<b>8.18</b>	Dados de $\delta^{34}S_{sulfato}$ vs as concentrações de sulfato normalizadas	<b>145</b>
<b>8.19</b>	Isótopos estáveis $\delta^{15}N_{nitrato}$ e $\delta^{18}O_{nitrato}$ para o aquífero da Formação Santa Maria, aquífero freático e fertilizantes NPK, RS	<b>146</b>

## **Lista de TABELAS**

<b>2.1</b>	Síntese do cadastro geral de poços artesianos	<b>22</b>
<b>2.2</b>	Descrição sucinta das áreas do monitoramento do aquífero freático	<b>27</b>
<b>2.3</b>	Características gerais das amostras de fertilizantes, Município de Venâncio Aires,RS	<b>30</b>
<b>2.4</b>	Parâmetros e métodos analíticos das análises de águas subterrâneas	<b>35</b>
<b>2.5</b>	Parâmetros químicos determinados por ICP-MS	<b>35</b>
<b>2.6</b>	Metodologias das análises de solos	<b>36</b>
<b>3.1</b>	Principais minerais portadores de flúor	<b>44</b>
<b>3.2</b>	Intervalos de concentração de flúor em rochas ígneas	<b>45</b>
<b>3.3</b>	Concentrações de fluoreto nas águas naturais	<b>46</b>
<b>3.4</b>	Padrão de aceitação de água para consumo humano (Portaria 518/2004)	<b>58</b>
<b>3.5</b>	Fluorose dental e óssea e concentração de F <sup>-</sup> na água de abastecimento público	<b>60</b>
<b>4.1</b>	Principais tipos de solos nos Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS	<b>66</b>
<b>4.2</b>	Dados geopolíticos e demográficos dos Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires	<b>70</b>
<b>4.3</b>	Dados econômicos dos Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires , RS	<b>70</b>
<b>4.4</b>	Saneamento básico nos Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS	<b>71</b>
<b>4.5</b>	Operações anuais de cultivo do tabaco no RS	<b>74</b>
<b>5.1</b>	Síntese da litoestratigrafia do Permo-Triássico no Rio Grande do Sul	<b>77</b>
<b>5.2</b>	Sondagens testemunhadas do Projeto Carvão no Rio Grande do Sul	<b>78</b>
<b>6.1</b>	Caracterização isotópica do Aquífero Botucatu – Bacia do Paraná	<b>91</b>
<b>6.2</b>	Características hidrogeológicas e geológicas da área de estudo	<b>96</b>
<b>7.1</b>	Concentrações de Flúor extraível de produtos fosfatados e matéria-prima de fertilizantes produzidos no Rio Grande do Sul (em mg kg <sup>-1</sup> )	<b>102</b>
<b>7.2</b>	Teor de fluoreto em amostras de fertilizantes NPK empregados na área em estudo	<b>103</b>
<b>7.3</b>	Granulometria e composição mineralógica semi-quantitativa da fração argila (< 2µm) dos solos da área em estudo	<b>105</b>
<b>7.4</b>	Horizontes de solo e teor de flúor em área não contaminada do campus da UNISC, Venâncio Aires, RS	<b>106</b>
<b>7.5</b>	Monitoramento do aquífero freático -profundidade do nível estático	<b>111</b>
<b>7.6</b>	Elementos-traço no aquífero freático e limites de potabilidade, Portaria 518/2004	<b>118</b>
<b>7.7</b>	Concentração dos Elementos Terras Raras nas águas do aquífero freático	<b>118</b>
<b>8.1</b>	Granulometria e composição dos argilominerais da fração argila (< de 2µm) e outros minerais de amostras da Formação Santa Maria na área em estudo	<b>120</b>
<b>8.2</b>	Resultados de lixiviação em amostras de rocha da Formação Santa Maria no poço PPSJ	<b>122</b>
<b>8.3</b>	Concentrações de fluoreto nos poços profundos amostrados	<b>126</b>

## RESUMO

Concentrações de fluoreto, até  $11 \text{ mg L}^{-1}$ , têm sido detectadas no aquífero da Formação Santa Maria, Sistema Aquífero Guarani, na região central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. As águas subterrâneas são utilizadas para abastecimento público e levaram a incidência de fluorose dental. Esta área é a maior produtora de tabaco no Brasil, com uma longa história de aplicação de fertilizantes. Duas hipóteses são investigadas na busca de elucidar a origem das anomalias de flúor, a primeira, se refere à contaminação desencadeada pelo uso de fertilizantes fosfatados nas plantações de tabaco, e a segunda relacionada à causa natural, geogênica, determinada por interações rocha-fluido no aquífero confinado. A hipótese antropogênica é testada nos solos e águas do aquífero freático. O monitoramento das concentrações de fluoreto em campo, durante o período de dois anos e os experimentos de laboratório de retenção e lixiviação de fluoreto em solos mostram que este elemento é retido pelos solos argilosos. Durante o período de monitoramento das águas do freático, concentrações maiores que  $0,16 \text{ mg L}^{-1}$  não foram registradas, confirmando que o fluoreto é sorvido pelos solos argilosos ou transportado para horizontes mais permeáveis para superfície ou água subterrânea, em processo lento. Análise estatística fatorial e de agrupamento associada a técnicas de modelamento geoquímico apontaram as afinidades químicas das águas subterrâneas e possíveis origens para o fluoreto. As águas subterrâneas da Formação Santa Maria são distinguidas em quatro grupos hidroquímicos, o primeiro, cloretado sódico, evolui para águas subterrâneas bicarbonatadas sódicas, e ambos grupos apresentam anomalias de fluoreto. O terceiro grupo é de águas bicarbonatadas cálcicas e o quarto tem o magnésio como parâmetro característico. As hipóteses lançadas são também discutidas com base em análises de isótopos estáveis da água, e de

sulfato e nitrato dissolvidos nas águas subterrâneas, que indicam a precipitação meteórica como a principal fonte de recarga do aquífero estudado. A composição isotópica do sulfato da água é similar a do sulfato nos fertilizantes, não sendo possível distingui-lo de outras fontes que também apresentam assinaturas isotópicas semelhantes. No entanto, os isótopos do nitrato dissolvido nas águas subterrâneas e dos fertilizantes sugerem que não existe uma relação direta com o uso de fertilizantes NPK. Os dados apresentados indicam que os elevados teores de fluoreto no aquífero da Formação Santa Maria resultam de interações água-rocha associadas à circulação de fluidos em estruturas tectônicas regionais levando a mistura de águas subterrâneas de aquíferos mais profundos.

*Palavras-chave:* Sistema Aquífero Guarani; águas subterrâneas; fertilizantes; fluoreto, fluorose; hidroquímica; análise fatorial e de agrupamento; isótopos estáveis.

## ABSTRACT

Fluoride concentrations, up to  $11 \text{ mg L}^{-1}$ , have been detected in the porous confined Santa Maria Aquifer, Guarany Aquifer System, in the central region of the State of Rio Grande do Sul, Southern Brazil, where groundwater is used for water supply, leading to an incidence of dental fluorosis. This area is the largest tobacco's producer in Brazil, with a long history of fertilizer application. Two hypotheses are investigated concerning the fluoride origin: contamination by apatite-base fertilizers used in tobacco growing or lithochemical affiliation from regional rock. The anthropogenic hypothesis is tested in the soil materials and soil water (phreatic). Monitoring fluoride concentrations in the field for two years and laboratory experiments on the retention and leaching of fluorine in soils show that it is easily captured by aluminium clay-rich soils. During the phreatic groundwater monitoring period, never found concentrations of fluoride in excess of  $0.16 \text{ mg L}^{-1}$ . This indicates that fluorine was either trapped in clayish soils or transported away from more permeable soils into the surface and groundwater in a slow process. Statistical (factorial and cluster analysis) and geochemical modelling techniques achieve the hydrochemical affinities of the groundwater and point possible fluoride origins. The groundwater from Santa Maria Formation is characterized in four different geochemical groups, the first, sodium chlorinated, that evolves to sodium bicarbonated groundwater, and both groups contain fluoride anomalies. The third group has calcium bicarbonated waters and the fourth group, has magnesium as the characteristic parameter. The working hypotheses are also discussed based on the stable isotope data of water, nitrate, and sulfate, which indicates that the local precipitation is the main groundwater recharge source. The isotopic composition of groundwater sulfate is similar to that of fertilizer sulfate. However, a

conclusive assignment of groundwater sulfate to fertilizer origin is not indicated because further possible sulfate sources fall in to the same isotopic range. In contrast, the isotopic composition of dissolved nitrate suggests that there is no direct relationship to the use of NPK fertilizers. Hence, the origin of the high fluoride content in groundwater results from the rock/water interactions associated with fluid circulation through regional tectonic alignments leading to groundwater mixtures from deeper aquifers.

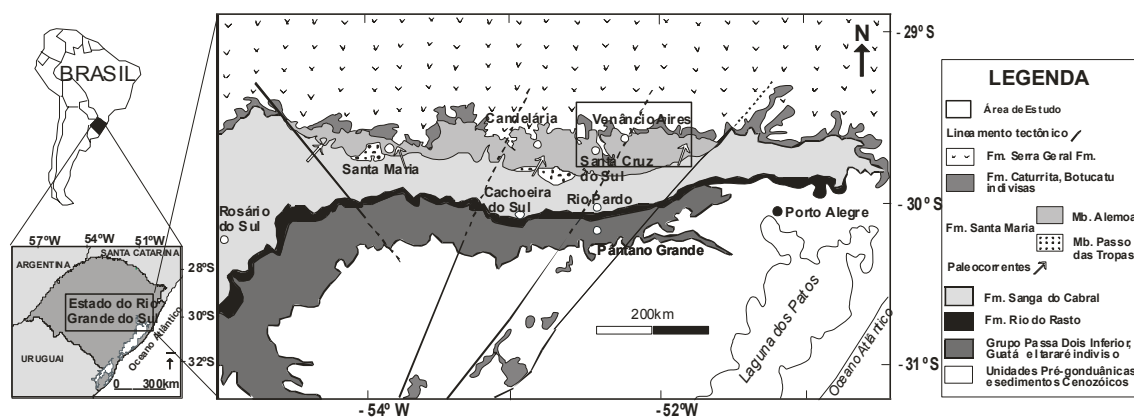
*Keywords:* Guarany Aquifer System; groundwater; fertilizer; fluoride, fluorosis; hydrochemistry, factor and cluster analysis, stable isotopes.



# 1 INTRODUÇÃO

Anomalias de fluoreto com teores de até  $11 \text{ mg L}^{-1}$ , têm sido detectadas em águas subterrâneas do aquífero poroso Triássico da Formação Santa Maria que pertence ao Sistema Aquífero Guarani – SAG (CAMPOS, 1999) no Rio Grande do Sul. Estudos de natureza hidroquímica em águas subterrâneas nos Municípios de Santa Cruz do Sul, Venâncio Aires, Candelária, Cachoeira do Sul, Pântano Grande e Rio Pardo (FIG. 1.1) apontam que, aproximadamente, 20% dos poços tubulares possuem concentrações elevadas de fluoreto (LOBO; COSTA, 1998). Nesta região, casos de fluorose dentária foram identificados em levantamentos realizados pela Secretaria Estadual de Saúde – SES/RS, onde o problema é reconhecido em mais de 300 crianças de comunidades rurais abastecidas por águas do aquífero confinado, somente no Município de Venâncio Aires (SILVA, 2001). A fluorose é uma doença degenerativa causada pela entrada do flúor na estrutura da apatita, principal constituinte de ossos e dentes.

**FIGURA 1.1 - Mapa de localização da área de estudo e esboço geológico da região central do Rio Grande do Sul**



FONTE: Modificado de Faccini (2000)

Estudos desenvolvidos em outros estados brasileiros (no Paraná, FRAGA, 1992; em São Paulo, SILVA *et al.*, 1985) têm detectado altas concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas do aquífero granular relacionado à Formação Botucatu e Pirambóia – SAG, e também em águas do aquífero fraturado da Formação Serra Geral (no Rio Grande do Sul, LISBOA, 1996). O SAG ocorre confinado na maior parte da sua extensão, encontrando-se sob os basaltos da Formação Serra Geral, sendo livre apenas nas bordas da Bacia Sedimentar do Paraná. No Estado do Rio Grande do Sul, este sistema é composto pelos aquíferos granulares da Formação Botucatu (Grupo São Bento) e das Formações Caturrita, Santa Maria (Membro Passo das Tropas) e Sanga do Cabral (Grupo Rosário do Sul, ANDREIS *et al.*, 1980). A origem das anomalias de fluoreto tem sido atribuída de forma genérica às fontes naturais relacionadas com as características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas dos aquíferos, que associadas à tectônica rúptil, propiciam a mistura de água de diferentes aquíferos.

Vários países registram problemas de fluorose associados com o consumo de águas subterrâneas, como Índia, Paquistão, China, Quênia, entre outros. Estas anomalias freqüentemente são relacionadas à contaminação antropogênica geradas por fontes pontuais como indústrias de alumínio, cerâmica, fertilizantes, usinas termoelétricas; ou por fontes difusas como a agricultura (fertilização e irrigação); outras anomalias são associadas à origem geogênica, determinada pelas características hidrogeológicas e hidroquímicas dos aquíferos.

A região em estudo é a maior produtora de tabaco no Brasil, e uma das maiores no mundo. As lavouras de tabaco fazem uso anual de alta carga de fertilizantes, tipo NPK (até 450 kg ha<sup>-1</sup>), que têm demonstrado conter fluoreto como impureza em taxas referidas na literatura de 1,3 até 3% de F<sup>-</sup> (WHO, 2002, p. 23). A fonte do fosfato para a fabricação deste tipo de fertilizantes no Brasil é a apatita, que pode apresentar

elevadas concentrações de flúor (fluorapatita), atingindo até 4,7% de F<sup>-</sup> (TOLEDO; PEREIRA, 2001). Esta origem constitui uma das hipóteses investigadas como fonte de fluoreto nas águas subterrâneas da região em estudo.

As características químicas das águas subterrâneas refletem os meios por onde percolam, guardando uma estreita relação com os tipos de rochas drenadas e com os produtos das atividades humanas adquiridos ao longo do trajeto.

O panorama geral é de degradação dos recursos hídricos superficiais pela pressão do crescimento das populações nas cidades, das zonas industriais e também do aumento da atividade agrícola; a água se perpetua como o elemento indispensável à vida. Muitos trabalhos têm abordado a importância da água para a preservação da vida no planeta, e muito tem sido discutido para melhorar o gerenciamento deste recurso. As águas subterrâneas apontam como alternativa para a questão da perda de qualidade das águas superficiais frente à demanda de água potável.

No Rio Grande do Sul, as sedes municipais, recebem águas tratadas por Estação de Tratamento de Águas – ETA, captadas dos principais cursos de água, da água subterrânea ou de sistemas mistos, por órgãos municipais, como os Departamentos Municipais de Águas e Esgoto – DMAE, ou sob responsabilidade do órgão estadual de saneamento, Companhia Riograndense de Saneamento - CORSAN. As comunidades rurais são abastecidas por redes hídricas, como também as escolas municipais rurais, que captam água em poços artesianos profundos, ou em mananciais superficiais, quando estes são abundantes e de boa potabilidade.

Até o final da década de 80, a cidade de Venâncio Aires, por exemplo, era abastecida somente por poços artesianos da CORSAN e vários deles apresentavam altas concentrações de fluoreto. Com a implantação da ETA este problema foi saneado. O abastecimento nas comunidades rurais é mais complexo, determinado pela grande

dispersão da população que vive no campo, mas ainda próximo à sede do município. Em algumas situações, os estudos de detalhamento geológico e hidrogeológico não têm conseguido apontar alternativas para a questão dos elevados teores de flúor nas águas subterrâneas a não ser a mistura com outras fontes de água que contém baixo flúor ou, em caso de impossibilidade desta última alternativa, a utilização de processos de defluoretação de águas, o que constitui um processo viável, mas que ainda necessita de aperfeiçoamento tecnológico (PONTIÉ *et al.*, 2003 a; b; LHASSANI *et al.* 2001).

Deve-se ressaltar a importância da conscientização das populações locais para a questão, desmistificando a crença de que a água subterrânea é sempre limpa e de boa qualidade. O consumo de águas fluoretadas é regulado pelos órgãos ambientais e de saúde pública, sendo que as concentrações ideais devem situar-se entre 0,7 e 1,0 mg L<sup>-1</sup> (CETESB, 1995; CASARINI, 2001), tolerável até 1,5 mg L<sup>-1</sup> pela Portaria 518/2004 (BRASIL, 2004). Este fato reforça a necessidade de análises químicas periódicas que atestem a potabilidade da água consumida, como determina a mesma portaria.

### **1.1 Objetivos e Hipóteses de Trabalho**

O objetivo principal desta pesquisa é apontar as causas do enriquecimento em fluoreto das águas subterrâneas da região central do Estado do Rio Grande do Sul, em especial o aquífero associado à Formação Santa Maria – Membro Passo das Tropas. Este objetivo será alcançado através da caracterização e detalhamento hidrogeológico e hidrogeoquímico do aquífero em questão na área de estudo.

A partir do conhecimento da origem e da dinâmica do fluoreto nas águas subterrâneas será possível sugerir procedimentos para o gerenciamento dos recursos hídricos, orientando políticas públicas estaduais e locais que garantam alternativas de

qualidade (filtragem, fontes alternativas de abastecimento, entre outras) às populações residentes em áreas afetadas por teores anômalos de fluoreto nas águas subterrâneas.

A pesquisa propõe-se, adicionalmente, a integrar informações disponíveis, formando uma base municipal de dados hidrogeológicos; avaliar o impacto da atividade antropogênica sobre a qualidade da água subterrânea e os reflexos do uso intensivo de corretivos e fertilizantes agrícolas na camada agriculturável de solo; testar a eficiência de métodos isotópicos em rastrear a potencialidade de contaminação por fertilizantes.

A melhoria do grau de conhecimento hidrogeoquímico e hidrogeológico do aquífero da região possibilitará, ainda, o planejamento adequado da locação dos poços para obtenção de água subterrânea, minimizando os riscos de abertura de novos poços com teores elevados em fluoreto. Considerando-se que existe demanda crescente por utilização de água subterrânea na região, este conhecimento torna-se indispensável, em curto prazo.

Hipóteses para explicar a origem das anomalias de fluoreto na região em estudo apontam dois eixos de discussão. O primeiro defende que os teores anômalos de fluoreto são originados a partir de fontes naturais, relacionados às características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas do aquífero e aquífero. O segundo eixo aponta à origem antropogênica das anomalias, vinculada ao uso intensivo de fertilizantes fosfatados nas lavouras de tabaco, em região tida como principal produtora do mundo.

## 2 METODOLOGIA

Os procedimentos metodológicos foram estabelecidos e adaptados com a finalidade de subsidiar a discussão da temática escolhida com a maior quantidade de dados possíveis e possibilitar o aprofundamento do conhecimento sobre o quimismo das águas subterrâneas e testar as hipóteses formuladas sobre a origem do fluoreto presente nas águas da área de estudo.

### 2.1 Cadastro de Poços – Dados Construtivos e Hidroquímicos

O cadastro georreferenciado dos poços e dados hidrogeoquímicos para os Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires foi composto a partir dos registros da UNISC – Universidade de Santa Cruz do Sul (BACAR, 1998). Este banco de dados foi complementado com levantamento de dados obtidos junto à CORSAN, SOPS (Secretaria de Obras Públicas e Saneamento), SIAGAS (Sistema de Informação de Águas Subterrâneas) da CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais), e em empresas privadas de perfuração de poços (TAB. 2.1 e ANEXO 2).

**TABELA 2.1**

**Síntese do cadastro geral de poços artesanais**

<i>Nome do Cadastro</i>	<i>Número de poços</i>		<i>Tipo de análises*</i>		
	<b>S. Cruz Sul</b>	<b>Ven. Aires</b>	<b>AFQ</b>	<b>PG</b>	<b>CH</b>
UNISC	186	53	Parcial	Não	Não
CORSAN	17	40	Completa	Sim	Sim
SOPS/ PAP	13	17	Completa	Parcial	Sim
CPRM/SIAGAS	4	0	Completa	Sim	Sim
Empresas Privadas	15	2	Completa	Sim	Sim
Adicionais	6	17	Não	Não	Não
Este projeto	1	2	Completa	Sim	Não
<b>Total</b>	<b>242</b>	<b>131</b>			

Legenda: \*AFQ – análises físico-químicas; PG- perfil geológico; CH – características hidrológicas

Ao cadastro da CORSAN foram acrescentados os dados históricos de análises físico-químicas recuperadas do chamado arquivo morto desta empresa, totalizando número bastante expressivo de análises completas de água (317 análises).

## **2.2 Reconhecimento Geológico**

O reconhecimento geológico da área de abrangência do projeto foi realizado com análise de afloramentos naturais e cortes de estrada, contando-se com informações de levantamentos geológicos de outros autores. Não houve preocupação em detalhar a geologia de superfície, bastante discutida e aperfeiçoada nos trabalhos de Montardo (1982), Scherer (1994 e 1998), Scherer *et al.* (2000), Faccini (2000), mas buscar critérios de identificação macroscópica para reconhecimento e identificação das amostras de sondagens em subsuperfície, na pesquisa do aquífero freático e do confinado. Os mapas-base para apoiar os trabalhos de campo foram cartas do IBGE (1980a, 1980b, 1998) na escala 1:50000 – folhas Venâncio Aires (SH.22 V-D-IV-2), Santa Cruz do Sul (SH.22 V-D-IV-1) e Rio Pardo (SH.22 V-D-IV-3).

O detalhamento estrutural da região foi realizado através de imagem digital SRTM (*Shuttle Radar Topography Mission*) com resolução de 90 metros de terreno, servindo para traçado dos lineamentos morfo-estruturais. O traçado dos lineamentos foi feito diretamente no monitor de vídeo em escala aproximada de 1:100.000 e resultaram em arquivo vetorial. Este arquivo foi anexado ao mapa geológico digital da área, utilizando o programa Spring – Sistema de Processamento de Informações Geográficas (INPE, 2002).

Os trabalhos de campo constaram de perfis geológicos ao longo da linha de quebra do relevo planalto-depressão, com auxílio de GPS (*Global Positioning*

*System*), modelo Garmin Etrex Vista 79582013. A altitude do contato Formação Botucatu/Caturrita e Serra Geral foi anotada nos vários perfis realizados e as informações lançadas em carta plani-altimétrica; desta forma, foi possível estimar os rejeitos de falhamentos NW detectados nas imagens de satélite. O mapa da FIG. 2.1 apresenta a localização do perfil geológico (A-B) e de seções hidrogeológicas além da localização dos poços cadastrados no banco de dados.

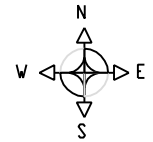
### **2.3. Amostragem de Rochas e Águas dos Aquíferos Profundos**

*Rochas.* Para realização da amostragem das águas do aquífero confinado e rochas subsuperficiais foram construídos, especialmente para este projeto, três poços profundos, selecionando-se duas áreas no Município de Venâncio Aires (Tangerinas e Campo Grande) e uma no Município de Santa Cruz do Sul (Distrito Industrial). As áreas eleitas para implantação dos poços foram aquelas em que águas subterrâneas apresentam elevados teores de fluoreto (ver mapa da FIG. 5.1, capítulo 5). Os três poços foram realizados por sondagem à percussão (perfis no ANEXO 3), atingindo profundidades de 132 metros no poço PPSCZ0 (Distrito Industrial – Santa Cruz do Sul); 135 metros no poço PPT2 (Tangerinas – Venâncio Aires) e 98 metros no poço PPCG1 (Campo Grande – Venâncio Aires). Foram coletadas amostras de calha a cada 2 metros ou em mudanças significativas do material, sendo preservadas em sacos plásticos.








As amostras de calha a serem encaminhadas para Difractometria de Raios-X (DRX) e análise de flúor foram secas em estufa a 60° C. Amostras de afloramentos sofreram o mesmo tratamento de coleta para posterior análise.



MAPA GEOLÓGICO  
DOS MUNICÍPIOS  
DE VENÂNCIO AIRES E  
SANTA CRUZ DO SUL

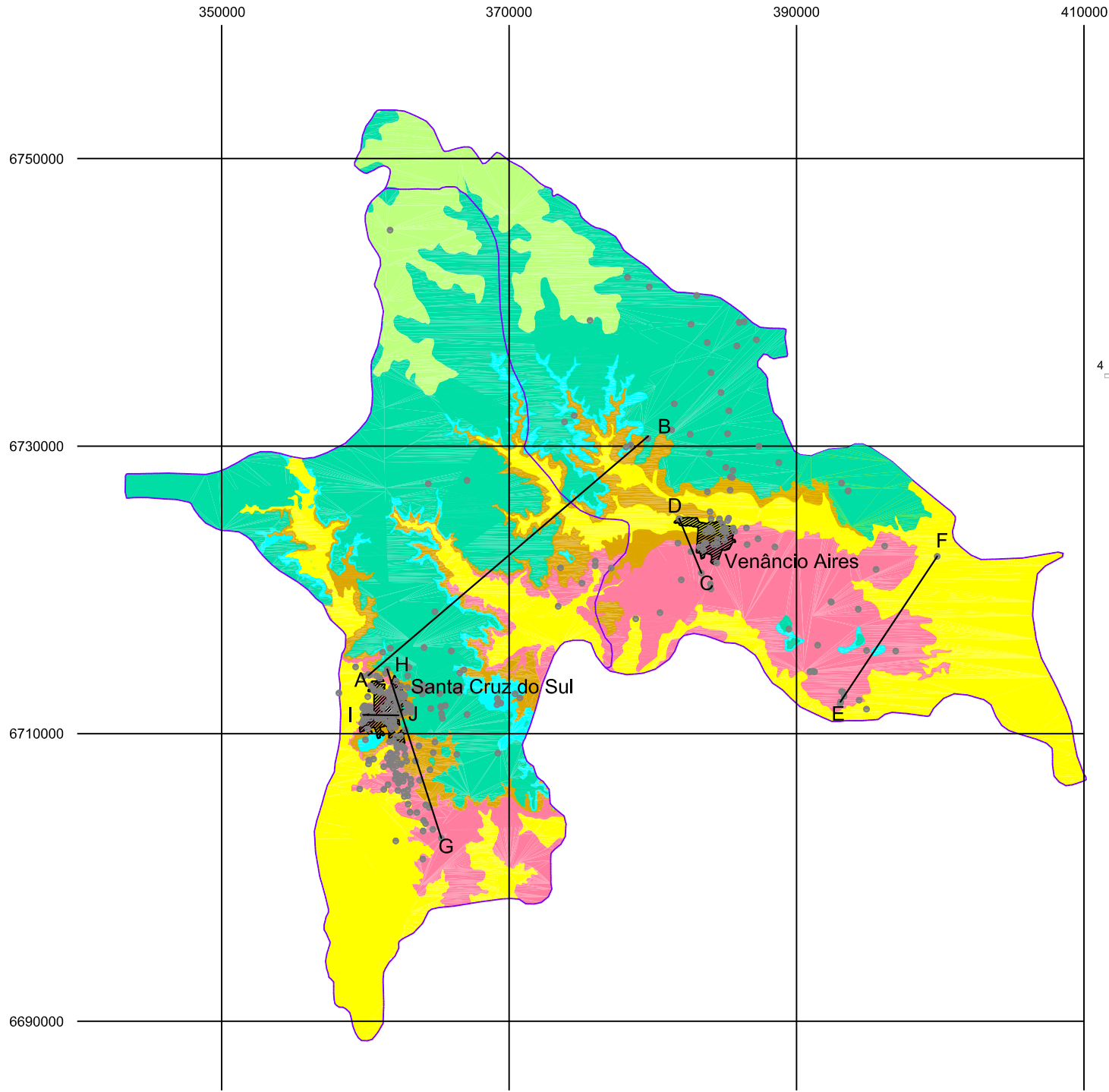


LEGENDA:

- QUATERNÁRIO 
- FORMAÇÃO SERRA GERAL 
- FORMAÇÃO BOTUCATU 
- FORMAÇÃO CATURRITA 
- FORMAÇÃO SANTA MARIA 
-  CIDADE
-  POÇO TUBULAR PROFUNDO

Elaborado por Maria Paula Marimon,  
Rodrigo Fabiano da Cruz, Arthur Nanni

Fontes:  
1- Mapa geológico escala 1:50000,  
Montardo (1982);  
2- Mapa geológico escala 1:250000,  
Programa Pró-Guaíba, Folha Caxias do Sul (1998);  
3- Mapa geológico escala 1:100000, DNPM,  
Folha Santa Cruz do Sul (1986).



*Águas.* A amostragem de água subterrânea foi realizada em poços pré-selecionados, num total de 15 poços profundos, sendo 3 da CORSAN, na cidade de Venâncio Aires, e 12 poços distribuídos nas áreas rurais dos municípios da área em estudo. Foram ainda amostrados poços cadastrados no banco de dados, mesmo sem análises físico-químicas completas, mas com informações geológicas e hidrológicas, com a finalidade de melhorar a qualidade da informação hidrogeológica. A amostragem seguiu as orientações de armazenamento e preservação da norma técnica NBR 13895 (ABNT, 1997). Os poços ativos, ou em produção foram amostrados diretamente em torneira do poço, após esgotamento da água retida no encanamento de PVC. Os poços inativos foram amostrados após 24 horas de bombeamento.

No local da coleta, foi medida a profundidade do nível estático no poço, utilizando medidor de nível eletrônico, marca Jaciri; também no local de amostragem foram efetuadas medidas de temperatura da água, temperatura ambiente, pH, condutividade, sólidos totais dissolvidos e salinidade, com analisador multi-parâmetro marca *Hach*, modelo *sension 156*.

Para análise de isótopos estáveis, o conteúdo de nitrato e sulfato foi retido em colunas de troca aniônica, utilizando-se resina AG-1, imediatamente após a coleta, em volume calculado conforme concentrações destas substâncias (SILVA *et al.*, 2000), mantendo-se a coluna sob refrigeração até a análise.

#### **2.4 Seleção de Áreas para Monitoramento do Aquífero Freático e Amostragem de Águas, Solos, Rocha, Vegetação e Fertilizantes**

Foram construídos 8 poços de monitoramento em quatro áreas na zona rural do Município de Venâncio Aires para acompanhamento do aquífero superficial, tomando como critério básico de seleção situar-se em áreas anômalas para fluoreto na

água subterrânea do aquífero confinado. As características das áreas de monitoramento são apresentadas na TAB. 2.2.

**TABELA 2.2**  
**Descrição sucinta das áreas do monitoramento do aquífero freático**

<i>Área</i>	<i>Nº Poço/ Profundi- dade (m)</i>	<i>Topografia/ unidade geológica</i>	<i>Tipo solo/ Classificação</i>	<i>Uso do solo/ Plantio dominante</i>	<i>Histórico da fertilização</i>	<i>Material amostrado</i>
<b>Tangerinas</b>	PMT 01 – 4,60 m	Base morro testemunho, encosta suave. Formação S. Maria	Argilossolo Eutrófico	Agricultura Tabaco/milho	65 anos plantio tabaco	solo
	PMT 02 – 3,20 m					água vegetação
<b>Campo Grande</b>	PMCG 03 – 3,0 m	Coxilha, encosta muito suave. Formação S. Maria	Alissolo	Agricultura Tabaco/milho	N-P-K (10-16-20) 60 anos de plantio de tabaco	solo
	PMCG 04 – 2,80 m					água vegetação fertilizante
<b>Estância Nova</b>	PMEN 05 – 2,10 m	Plano. Depósitos fluviais do Terciário e Quaternário	Alissolo  Planossolo	Agricultura Tabaco/milho	N-P-K (10-16-20) 60 anos de plantio de tabaco	solo
	PMEN 06 – 3,10 m					água vegetação fertilizante
<b>Bem Feita</b>	PMBF 07 – 4,30 m	Coxilha, encosta muito suave. Formação S. Maria	Argilossolo Distrófico	Agricultura Tabaco/milho  Gado	15 anos plantio tabaco	solo
	PMBF 08 – 3,0 m					água
<b>São João</b>	X	Plano. Formação S. Maria	X	Agricultura Tabaco/milho Plantio direto	38 anos plantio tabaco	vegetação

*Solos.* Os poços foram instalados para a verificação de contaminação das águas subsuperficiais pelo uso intensivo de fertilizantes fosfatados. A perfuração dos poços (65mm) foi realizada por sondagem com trado mecânico (FIG. 2.2 e 2.3). As sondagens perpassaram os horizontes superficiais de solo e ingressaram na rocha alterada, atingindo profundidade máxima de 4,6 metros.

Os procedimentos para construção dos poços de monitoramento, amostragem e preservação das amostras de águas seguiram as normas NBR 13895 (ABNT, 1997). Amostras de solos foram coletadas durante a execução da sondagem.

**FIGURA 2.2 - Construção dos poços de monitoramento do aquífero freático por gradagem. Área Campo Grande, Mun. Venâncio Aires, RS**



**FIGURA 2.3 - Colocação do pré-filtro e revestimento na instalação dos poços de monitoramento. Área Campo Grande (Venâncio Aires, RS)**



*Vegetação.* Foram coletadas amostras de tabaco nos mesmos locais de investigação do aquífero freático. As amostras foram obtidas em fevereiro de 2003, no final da colheita anual. Foram coletadas amostras de folhas secas nas estufas e, diretamente nas plantações foram recolhidas folhas verdes, caules e raízes, distribuindo-se a amostragem em, pelo menos, cinco pontos distintos da área plantada (FIG. 2.4).

**FIGURA 2.4 - Plantação de tabaco, amostragem em fevereiro de 2003. Área Estância Nova, Município de Venâncio Aires, RS**



*Fertilizantes.* Amostras de fertilizantes foram coletadas em propriedades rurais de Venâncio Aires (NPK-1, NPK-2 e NPK-3, TAB. 2.3). Também foram coletados os produtos das fábricas de fertilizantes de Rio Grande e Porto Alegre (adubos formulados NPK - Nitrogênio, Fósforo e Potássio; matérias primas fosfatadas para formulações MAP-Fosfato Monoamônio; DAP-Fosfato Diamônio; SSP-Super Fosfato Simples; TSP-Super Fosfato Triplo), bem como a matéria-prima original para a fabricação dos fertilizantes com fósforo (rocha fosfática), com a finalidade de avaliar a disponibilidade de flúor dos diferentes tipos de materiais.

**TABELA 2.3**

**Características gerais das amostras de fertilizantes, Município de Venâncio Aires,RS**

<i>Tipo</i>	<i>Composição</i>	<i>Local de amostragem</i>
NPK-1	10-16-20	Estância Nova (2003)
NPK-2	10-16-20	Campo Grande (2003)
NPK-3	8-18-20	Estância Nova (2004)

*Água dos poços do aquífero freático.* A amostragem foi precedida de esgotamento progressivo do poço até a água apresentar aspecto límpido com 24 horas de antecedência da amostragem, utilizando-se amostrador descartável do tipo *bailer* (FIG. 2.5), com o qual foi coletado um litro de amostra. Ainda no local, foram medidos a profundidade do nível estático do poço e, com auxílio de um analisador multi-parâmetro marca *Hach*, modelo *Sension 156*, *determinou-se* temperatura da água, temperatura ambiente, pH, condutividade, sólidos totais dissolvidos (STD) e salinidade.

**FIGURA 2.5 - Amostragem dos poços de monitoramento; uso de *bailer* e analisador multi-parâmetro. Área Bem Feita (esq.) e Tangerinas (dir.), Mun. Venâncio Aires**



## **2.5 Preparação das Amostras de Solos, Rochas e Vegetação**

As amostras de solo e rochas foram secas à 60°C em estufa, moídas e peneiradas em peneira de malha 150 mesh (0,119 mm), sendo encaminhadas aos laboratórios para análises subseqüentes.

As amostras de vegetação foram mantidas sob refrigeração desde a amostragem até o envio ao laboratório. As amostras de raízes foram pré-lavadas em água destilada a fim de liberar o solo retido e poeira. Todas as amostras foram secas em estufa à 105° C (GARCÍA-CIUDAD *et al.*,1985), moídas em moinho de disco e peneiradas em malha 40 *mesh* (0,45 mm).

## **2.6 Análises de Fluoreto**

As amostras de rocha, solo e vegetação foram tratadas conforme método de fusão alcalina apresentado por McQuaker; Gurney (1977), que libera o conteúdo de flúor total das amostras. Este foi o método adotado por possibilitar igual extração para os diferentes materiais. As amostras foram pesadas (0,5 g) e misturadas à solução de hidróxido de sódio em cadinho de níquel e, posteriormente, fundidas à 600°C. O ajuste para pH de 8-9 é feito com HCl, sendo o volume é completado para 100 mL com água destilada, sendo a solução filtrada em papel Millipore 0,45 µm. Este procedimento retira do soluto os interferentes gelificados de Al e Fe. Antes de fazer as medidas potenciométricas, o pH é ajustado para 5,2 e adicionado TISAB II, para ajustar a força iônica. Foi utilizado o potenciômetro Analyser pH/Ion 450M equipado com eletrodo de íon seletivo para fluoreto (Orion 9409BN) e eletrodo de referência (Orion 900100). A calibração do potenciômetro foi alcançada pela adição de alíquotas conhecidas de

padrão de NaF (25 mL de 10 ppm e 100 ppm) a 25 mL de solução de TISAB II. O tempo de estabilização para as leituras é em torno de três minutos. O processo de extração foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da UFRGS. As leituras por IES foram conduzidas nos Laboratórios do Centro de Ecologia, Instituto de Biociências da UFRGS.

As amostras de vegetação paralelamente foram submetidas à extração de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ , 0,1 M), conforme o método apresentado por García-Ciudad *et al.* (1985). A amostra é misturada com 25 mL de  $\text{HClO}_4$ , 0,1 M; vigorosamente agitada e deixada em reação por 12 horas, quando é adicionado 25 mL de TISAB à mistura. Este método somente extrai o fluoreto lábil do material vegetal, sendo a concentração determinada pelo eletrodo de íon seletivo.

As amostras de rocha sedimentar também tiveram o fluoreto analisado a partir do método apresentado por Larsen; Widdowson (1971), que propõe abertura parcial da amostra com  $\text{CaCl}_2$  a 0,01 M, liberando somente o fluoreto adsorvido nos argilominerais. A amostra em solução é agitada por 5 dias, o pH ajustado com solução de TISAB e a determinação de fluoreto é feita com eletrodo de íon seletivo.

As amostras de fertilizantes foram analisadas para determinar as concentrações de flúor total extraível em ácido clorídrico, ácido cítrico e água. A extração de flúor foi realizada mediante ataque ácido (0,25% HCl e 0,5 M ácido cítrico) nas amostras maceradas (50 mg) e por dissolução em água. Cada amostra com a respectiva solução extratora foi agitada durante 45 minutos e depois filtrada (Millipore 0,45  $\mu\text{m}$ ). Os padrões para execução da curva de calibração para medição pelo método do eletrodo seletivo (ORION modelo 96-09) foram preparados com soluções de NaF. Para a determinação de flúor dissolvido em água e em 0,25% HCl utilizou-se a solução de TISAB (cloreto de sódio + ácido acético) como solução tampão. O flúor total foi



determinado segundo metodologia descrita por Atef *et al.* (2000) e modificada por Mirlean *et al.* (2001). Para otimizar o uso do eletrodo de íon seletivo é feito ajuste do pH da solução tampão com 1M citrato de trisódio e adicionados aos padrões, solução de 0,25M de ácido cítrico 1:1. Estas análises foram conduzidas no Laboratório de Geoquímica da FURG.

O fluoreto das águas subterrâneas foi determinado por dois métodos: espectrofotometria e cromatografia de íons, este último utilizado para aferimento do primeiro método.

*Cromatografia de Íons.* As amostras foram analisadas em cromatógrafo iônico, com supressora de condutividade ASRS da marca Dionex 120. A análise quantitativa foi realizada pelo método da padronização externa, utilizando-se 4 níveis de calibração na faixa de concentração entre 0,1 a 2,0 mg L<sup>-1</sup> F<sup>-</sup>. Cada ponto da curva analítica é a média de pelo menos três medidas, sendo o valor da regressão linear,  $r^2 = 0,9992$ . As condições da análise cromatográfica foram: temperatura do injetor – ambiente; temperatura do detector – ambiente; coluna – AS 14 (2mmx 4mm); fase móvel – bicarbonato de sódio 170mM e carbonato de sódio 180 mM. A análise de cada amostra foi realizada em triplicata e a precisão média obtida variou de 1,2 a 0,7 %. As análises foram realizadas no Laboratório de Química Analítica e Ambiental do Instituto de Química da UFRGS.

*Espectrofotometria.* O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro Hach modelo DR/2010, semi-automático. O método colorimétrico SPADNS é baseado na reação entre o fluoreto e o corante Zircônio, formando um complexo aniônico sem cor ( $ZrF_6^{-2}$ ). A quantidade de fluoreto é inversamente proporcional à cor produzida, ou seja, torna-se progressivamente mais clara, quando a concentração de fluoreto aumenta,

obtendo-se precisão analítica de  $\pm 0,02 \text{ mg L}^{-1}$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Hidrogeoquímica da UFRGS.

A reação entre os íons de fluoreto 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  $\text{CaCO}_3$  ( $> 5000 \text{ mg L}^{-1}$ ), alumínio ( $> 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), cloreto ( $> 7000 \text{ mg L}^{-1}$ ), cloro residual livre, cor e turbidez, ferro férrico ( $> 10 \text{ mg L}^{-1}$ ), hexametáfosfato ( $> 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), fosfato ( $> 16 \text{ mg L}^{-1}$ ) e sulfato ( $> 200 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Amostras com concentrações elevadas de fluoreto ( $> 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) devem ser diluídas. A fim de obter precisão analítica adequada, medidas volumétricas precisas devem ser feitas. Da mesma forma, a amostra e padrão devem estar à mesma temperatura (variação máxima de  $2^\circ\text{C}$ ), e a temperatura ambiente deve ser constante durante o período de desenvolvimento de cor.

## **2.7 Outras Análises Químicas**

As análises químicas para os componentes maiores da água subterrânea, realizadas no Laboratório de Análise de Solos da UFRGS, compreenderam a determinação dos parâmetros químicos apresentados da TAB. 2.4, de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 1998).

Elementos maiores, traços e terras raras foram determinados por ICP-MS (TAB. 2.5), no laboratório ACMELAB, Canadá, em amostras selecionadas de águas subterrâneas, assim distribuídas: 4 amostras de poços de monitoramento, 3 amostras de poços profundos com baixo fluoreto e 6 amostras de poços profundos com elevado conteúdo de fluoreto.

TABELA 2.4

## Parâmetros e métodos analíticos das análises de águas subterrâneas

<i>Parâmetros mg L<sup>-1</sup></i>	<i>Metodologia</i>	<i>Limite de detecção</i>
Cloreto	Espectrofotometria / Ag(SCN) <sub>2</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,1 mg L <sup>-1</sup>
Nitrato	Destilação/ Liga de Varda / Titulometria	0,1 mg L <sup>-1</sup>
Sulfato	Turbidimetria	1,0 mg L <sup>-1</sup>
Fosfato	Espectrofotometria / Ácido Ascórbico	0,01 mg L <sup>-1</sup>
Bicarbonato	Titulometria Potenciométria	1 mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>
Alcalinidade total	Titulometria Potenciométria	1 mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>
Alumínio	Absorção Atômica – Ac – N <sub>2</sub> O	0,2 mg L <sup>-1</sup>
Estrôncio	Absorção Atômica – Ac – N <sub>2</sub> O	0,05 mg L <sup>-1</sup>
Ferro	Absorção Atômica – Ar - acetileno	0,01 mg L <sup>-1</sup>
Cálcio	Absorção Atômica – Ar - acetileno	0,02 mg L <sup>-1</sup>
Magnésio	Absorção Atômica – Ar - acetileno	0,01 mg L <sup>-1</sup>
Manganês	Absorção Atômica - Ar - acetileno	0,01 mg L <sup>-1</sup>
Matéria Orgânica	Refluxo Dicromato de Potássio	1,0 mg L <sup>-1</sup>
Potássio	Absorção Atômica – Ar - acetileno	0,01 mg L <sup>-1</sup>
Silício	Absorção Atômica – Ac – N <sub>2</sub> O	1,0 mg L <sup>-1</sup>
Sódio	Absorção Atômica – Ar - acetileno	0,01mg L <sup>-1</sup>

TABELA 2.5

## Parâmetros químicos determinados por ICP-MS

<i>Parâmetro</i>	<i>Limite de detecção</i>	<i>Parâmetro</i>	<i>Limite de detecção</i>	<i>Parâmetro</i>	<i>Limite de detecção</i>
Ag	0,05 ppb	Hf	0,02 ppb	Ru	0,05 ppb
Al	1 ppb	Hg	0,1 ppb	S	1 ppm
As	0,5 ppb	Ho	0,01 ppb	Sb	00,05 ppb
Au	0,05 ppb	In	0,01 ppb	Sc	1 ppb
B	5 ppb	Ir	0,05 ppb	Se	0,5 ppb
Ba	0,05 ppb	K	50 ppb	Si	1 ppb
Be	0,05 ppb	La	0,01 ppb	Sm	0,02 ppb
Bi	0,05 ppb	Li	0,1 ppb	Sn	0,05 ppb
Br	5 ppb	Lu	0,01 ppb	Sr	0,01 ppb
Ca	0,05 ppb	Mg	0,05 ppb	Ta	0,02 ppb
Ce	0,01 ppb	Mo	0,1 ppb	Tb	0,01 ppb
Cl	1 ppm	Na	50 ppb	Te	0,05 ppb
Co	0,02 ppb	Nb	0,01 ppb	Th	0,05 ppb
Cr	0,5 ppb	Nd	0,01 ppb	Ti	10 ppb
Cs	0,01 ppb	Ni	0,2 ppb	Tl	0,01 ppb
Cu	0,1 ppb	Os	0,05 ppb	Tm	0,01 ppb
Dy	0,01 ppb	P	20 ppb	U	0,02 ppb
Er	0,01 ppb	Pb	0,1 ppb	V	0,2 ppb
Eu	0,01 ppb	Pd	0,2 ppb	W	0,02 ppb
Fe	10 ppb	Pt	0,01 ppb	Y	0,01 ppb
Ga	0,05 ppb	Rb	0,01 ppb	Zn	0,5 ppb
Gd	0,01 ppb	Re	0,01 ppb	Zr	0,02 ppb
Ge	0,05 ppb	Rh	0,01 ppb		

## 2.8 Análises de Solos

As análises de solo foram realizadas no Laboratório de Análise de Solos da UFRGS, conduzidas conforme os procedimentos metodológicos apresentados na TAB. 2.6. O fluoreto nos solos foi determinado pelos laboratórios do Centro de Ecologia, Instituto de Biociências da UFRGS, pelo método já descrito de EIS, após extração por fusão alcalina (MCQUAKER; GURNEY, 1977).

**TABELA 2.6**  
**Metodologias das análises de solos**

<i>Parâmetro</i>	<i>Metodologia</i>
Argila	Densímetro
pH	Em água 1:1
Fósforo e Potássio	Melich I
Matéria Orgânica - MO	Digestão Úmida
Ca, Mg, Al, Mn, Na trocáveis	Extração com KCl 1 mol/L
Sulfato	Extração com CaHPO <sub>4</sub> 500mg L <sup>-1</sup> de P
CTC*	Média dos métodos SMP** e Al + MO
Flúor	Extração: fusão alcalina; EIS

Legenda: \* - CTC – Capacidade de troca de cátions;

\*\* - SMP – Método Shoemaker-McLean-Pratt.

## 2.9 Mineralogia e Petrografia

Os trabalhos de laboratório compreenderam o estudo mineralógico e petrográfico de detalhe de amostras constitutivas dos aquícludes, dos aquíferos e dos solos. As análises granulométricas dos solos e rochas sedimentares foram realizadas no Laboratório de Sedimentologia do Centro de Estudos Costeiros e Oceanográficos (CECO) da UFRGS.

As análises petrográficas contaram com uso de microscópio polarizador e a assembléia de argilominerais foi caracterizada por Difração de Raios-X (DRX),

tendo ainda como objetivo identificar eventuais fases minerais portadoras de flúor nas rochas e solos, com particular ênfase para o material intergranular (cimento) das rochas sedimentares e fração argilosa dos solos.

### 2.9.1 Determinação dos argilominerais por Difratoimetria de Raios-X

Amostras de solos e rochas foram analisadas por DRX, pelo método de Moore; Reynolds (1997). A mineralogia da fração argila (<2  $\mu\text{m}$ ) foi determinada em amostra orientada natural, glicolada e calcinada. As análises de DRX foram executadas no Laboratório do Instituto de Geociências da UFRGS.

O equipamento utilizado foi difratômetro de marca SIEMENS, modelo D5000, com goniômetro  $\theta$  - $\theta$  e monocromador de grafite. A radiação é  $K\alpha$  em tubo de cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. O intervalo de varredura é de 2° a 28° (2 $\theta$ ) para amostras orientadas e de 2° a 72° (2 $\theta$ ) para mineralogia total.

### 2.10 Análise de Isótopos Estáveis

Os métodos isotópicos são importantes para subsidiar estudos das águas subterrâneas, fornecendo elementos como origem, idade, tempo de residência e recarga de aquíferos, bem como indicações sobre a origem e a degradação de poluentes (FRITZ, FONTES, 1980). Negrel; Pauwels (2004) utilizam os isótopos de S e Sr como traçadores de origem de águas subterrâneas, identificando misturas de várias fontes.

As medidas isotópicas são expressas em  $\delta$  ‰ (delta per mil), através de razões que comparam valores das amostras com os valores de um padrão, de acordo com a equação:

$$\delta \text{‰} = \frac{R_x - R_p}{R_p} \times 1000$$

onde,  $R_x$  ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^2\text{H}/\text{H}$ , por exemplo) é a razão do isótopo pesado em relação ao leve, na amostra, e  $R_p$  representa a mesma razão medida no padrão.

O padrão utilizado para as medidas de  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  é o *Vienna-Standard Mean Ocean Water* (V-SMOW), o mesmo padrão considerado para a determinação do isótopo de oxigênio contido no sulfato e nitrato (MOOK, 2000). O padrão internacional utilizado para o enxofre do sulfato é *Vienna Cañon Diablo Troilite* (VCDT) e para o nitrogênio do nitrato é utilizado o padrão AIR (*internationally-accepted standard gas, atmospheric N<sub>2</sub>*).

A composição isotópica das amostras de águas é determinada pelo método do equilíbrio  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  para  $\delta^2\text{H}$ , com precisão analítica de  $\pm 1,0 \text{‰}$ , e pelo método de equilíbrio  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  para  $\delta^{18}\text{O}$  com precisão analítica de  $\pm 0,1 \text{‰}$ .

A determinação dos isótopos de  $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  em CID – carbono inorgânico dissolvido é feita por extração de  $\text{CO}_2$ . A extração do  $\text{CO}_2$  é realizada pela acidificação da amostra, com coleta do  $\text{CO}_2$  por bomba de vácuo ou pode ser retido em frascos limpos e submetidos à atmosfera de nitrogênio ou argônio, e o  $\text{CO}_2$  produzido é aprisionado a frio e logo após analisado.

O sulfato dissolvido nas águas subterrâneas é recuperado como precipitado de  $\text{BaSO}_4$  a  $70^\circ\text{C}$ , após ajuste do pH da solução para 2,5. A composição isotópica do enxofre é medida pela conversão do  $\text{BaSO}_4$  para  $\text{SO}_2$ , usando a técnica de combustão em fluxo contínuo associado ao espectrômetro de massa de razões isotópicas (Delta S, Finnigan MAT), com precisão analítica de  $\pm 0,3 \text{‰}$ . Os isótopos de oxigênio nas amostras de sulfato de bário são processados por pirólise a  $1450^\circ\text{C}$  em TC/EA (*Thermal Combustion/Elemental Analyser*) conectado a um espectrômetro de massa Delta plus XL (Finnigan MAT), com precisão analítica de  $\pm 0,5 \text{‰}$ .

O nitrato dissolvido nas águas subterrâneas é transformado em  $\text{AgNO}_3$  (SILVA *et al.*, 2000). Para a análise dos isótopos de nitrogênio, as amostras de  $\text{AgNO}_3$  são levadas à combustão num analisador elemental conectado a espectrômetro de massa Delta plus XP (Thermo-Finnigan). O erro analítico é de  $\pm 0,2\%$ . Para as análises dos isótopos de oxigênio no nitrato é utilizado o mesmo procedimento do sulfato, já descrito acima. A preparação das amostras e análises dos isótopos estáveis (O, H, N, S) foram conduzidas nos Laboratórios de Isótopos Estáveis, Departamento de Hidrologia Isotópica do Centre for Environmental Research (Umweltforschungszentrum - UFZ) em Leipzig-Halle, Alemanha.

## **2.11 Tratamento Estatístico dos Dados**

A análise fatorial e análise de agrupamento são frequentemente empregadas como ferramentas estatísticas em estudos hidrogeológicos, pois reduzem o número de variáveis e permitem a estruturação na relação entre as variáveis, apontando agrupamentos preferenciais do grupo amostral. Nesta técnica, um conjunto de variáveis correlacionáveis é transformado em fatores não correlacionáveis, os quais podem ser interpretados como fatores independentes que delineiam um fenômeno (DAVIS, 1986).

A base de dados hidroquímicos para o estudo estatístico foi selecionada a partir do banco de dados formado com as informações disponíveis em empresas públicas e privadas (690 análises), utilizados somente os dados dos poços que captam águas subterrâneas na Formação Santa Maria e que continham parâmetros físico-químicos completos (229 análises).

A análise fatorial foi realizada com uso do software SPSS—versão 8 tendo sido inicialmente calculada a matriz de correlação entre as variáveis

(componentes principais), com extração de fatores iniciais e transformação destes fatores pelo processo de rotação matemática Varimax, normalização Kaiser e convergência da rotação após seis interações. O processo de rotação é usado para facilitar a interpretação dos fatores maximizando as diferenças entre as variáveis. O primeiro fator aponta para a maior variância dos dados, enquanto os demais apontam para a maior variância residual.

Os pesos das variáveis iniciais em cada fator (*loadings*) constituem medidas indicativas de como cada fator associa-se com uma variável em particular. A medida do desempenho da variância de uma determinada variável é descrita para um certo conjunto de fatores chamado comunalidade. Os escores dos fatores de regressão (*factor scores*) são calculados para cada amostra e indicam a importância de cada fator no sítio amostral.

## **2.12 Modelamento Geoquímico**

O modelamento geoquímico tem sido amplamente empregado na determinação do estado termodinâmico das soluções aquosas e da distribuição das espécies químicas dando acesso ao grau de equilíbrio (ou desequilíbrio) das águas subterrâneas.

O modelamento hidrogeoquímico foi realizado com dados químicos dos poços tubulares que apresentam melhor fechamento de balanço iônico, utilizando-se o software EQ3NR (WOLERY, 1992), com o objetivo de conhecer as condições de equilíbrio das principais espécies minerais presentes no aquífero, bem como daquelas que controlam o conteúdo de flúor e outros elementos correlacionados.



### 3 O FLÚOR NO AMBIENTE

#### 3.1 Caracterização Físico-Química do Flúor

O flúor é o elemento mais leve do grupo dos halogênios, mas seu comportamento químico é distinto do restante do grupo, ocorrendo como um único isótopo com número de massa 18,998.. Sendo o mais eletronegativo dos elementos químicos, em soluções forma íons fluoreto (F<sup>-</sup>). Outros estados de oxidação não são conhecidos, no entanto, espécies distintas são detectadas em águas de baixo pH, como HF<sup>0</sup> e complexos com ácido silícico (LUCAS, 1988). Roberson; Barnes (1978) indicam a formação de estruturas de coordenação quatro ou seis, como SiF<sub>6</sub><sup>-2</sup> ou SiF<sub>4</sub><sup>0</sup>, a primeira predominando em ambientes vulcânicos. Em condições ambientais superficiais é mais freqüente encontrar formando complexos com alumínio, ferro e boro, em meios ácidos (PITTER, 1985). O flúor é um elemento tipicamente litófilo e encontrado em maiores concentrações nas rochas ígneas alcalinas, ácidas e intermediárias (850 - 1200 ppm). Então, a quase totalidade do flúor natural ocorre de forma combinada e, principalmente, em fase sólida, formando compostos com ligações iônicas.

O flúor, em sua forma livre, apresenta coloração amarela clara, e é altamente corrosivo, reagindo com praticamente todas substâncias orgânicas e inorgânicas. Possui características de odor pungente, detectável em concentrações de 20 ppb, bem abaixo da concentração prejudicial à saúde. Seu ponto de ebulição é -188,13 °C e o de fusão é -219,61°C; a densidade no estado líquido é de 1,512 e a entalpia de dissociação é de 37,7 Kcal.

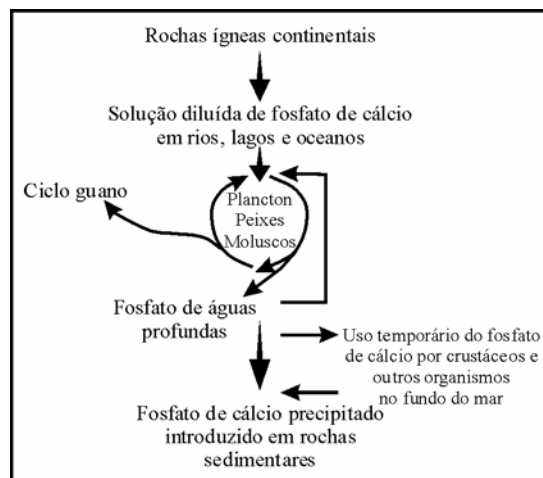
### 3.2 Flúor nos Ambientes Naturais

O flúor é liberado das rochas para as águas por intemperismo, sendo, neste processo de fundamental importância a solubilidade e hidrólise dos minerais (LUCAS, 1988). Os minerais de maior solubilidade disponibilizam maior quantidade de fluoreto para as soluções percolantes; como a solubilidade dos minerais é em geral baixa, o fluoreto migra lentamente em solução e neste caminho pode ficar retido temporariamente nos argilominerais. Por esta razão, as águas superficiais mostram baixas concentrações de fluoreto e o transporte dos continentes aos oceanos é mais eficiente através de partículas em suspensão nos rios do que em solução. A concentração de fluoreto nas águas naturais resulta do equilíbrio entre a águas e os minerais das rochas, da capacidade destes minerais em liberar flúor para a solução, ou, ao contrário, de sorver este elemento da solução.

Nos oceanos, o fluoreto é removido pela incorporação nos organismos carbonáticos ou fixado nos argilominerais; a formação de fosforitos, em ambiente marinho, constitui em importante depósito sedimentar constituído de flúor-apatita e/ou hidroxi-apatita.

O ciclo do fosfato representa, em parte, a dinâmica do flúor no ambiente marinho (FIG. 3.1). O fosfato, composto pelo mineral apatita, apresenta como uma das principais substituições composicionais a troca da hidroxila pelo flúor e constitui o esqueleto dos peixes, que servem de alimento aos pássaros; estes ao excretar o guano nas praias, constroem grandes depósitos enriquecidos em fosfato e flúor, juntamente com outros elementos. Desta forma, o flúor retorna ao ambiente continental (praial), após ter desempenhado importante papel em processos desencadeados em ambiente marinho.

**FIGURA 3.1 - Ciclo do fósforo em ambiente marinho**



FONTE: Adaptado de Posner *et al.* (1984)

O flúor ocorre nos mais diversos ambientes e associado a fontes distintas, como destacamos a seguir.

### 3.2.1 Rochas e minerais

Nos minerais, o flúor pode ser o ânion maior em alguns minerais como fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) e topázio ( $\text{Al}_2\text{F}_2(\text{Si})_4$ ). Apatita, micas, e anfibólios são freqüentes nas rochas ígneas e respondem pelo teor de flúor registrado em análises químicas (TAB. 3.1).

O íon fluoreto pode trocar com o íon hidroxila na estrutura de minerais hidroxilados, pois tem raio iônico muito similar, e substituições isomórficas ocorrem durante e após a cristalização dos minerais. A decomposição dos minerais por hidrólise pode aumentar a concentração de fluoreto nas águas subsuperficiais. Em solos, os complexos de flúor com alumínio, boro e ferro (PITTER, 1985) demonstraram ser as formas menos ativas biologicamente, pois formam ligações muito fortes em solução, não se dissociando para liberar o íon  $\text{F}^-$ .

**TABELA 3.1**  
**Principais minerais portadores de flúor**

<i>Mineral</i>	Ocorrência dominante	Concentração F <sup>-</sup> (%)
<i>Anfibólio (tremolita)</i>	Rochas metamórficas	4,7
<i>Anfibólio (hornblenda)</i>	Rochas ígneas e metamórficas	0,23- 1,50
<i>Anfibólio (arfvedsonita)</i>	Rochas graníticas alcalinas	1,36- 2,95
<i>Anfibólio (pargasita)</i>	Calcário metamorfoisado	1,9
<i>Apoílita</i>	Mineral secundário	2,4
<i>Apatita (flúor e hidróxi-)</i>	Rochas ígneas e metamórficas	1,83 – 3,70
<i>Biotita</i>	Rochas ígneas e metamórficas	0,26 – 2,38
<i>Lepidolita</i>	Pegmatitos	8,1
<i>Flogopita</i>	Rochas ígneas alcalinas e ultramáficas	9,0
<i>Criolita</i>	Granitos e veios	54,3
<i>Esfeno</i>	Rochas ígneas graníticas e alcalinas	0,19- 0,76
<i>Fluorita</i>	Rochas ígneas graníticas e alcalinas	48,7
<i>Muscovita</i>	Rochas ígneas graníticas e metamórficas	2,1
<i>Topázio</i>	Riolitos, pegmatitos e veios hidrotermais	13 - 20,6
<i>Turmalina</i>	Rochas ígneas graníticas e pegmatitos	0,77

FONTE: Modificado de Allmann; Koritnig (1972)

Correlações positivas do flúor têm sido estabelecidas em complexos graníticos, com Be, Li, B, Mn e Mg (ALLMANN; KORITNIG, 1972). As fontes naturais do enriquecimento em flúor nas rochas ígneas são relacionadas às ocorrências de fumarolas e gases magmáticos, depósitos hidrotermais, vidro vulcânico e minerais acessórios, como apatita, micas e anfibólios e outros minerais pegmatíticos (topázio, turmalina, fluorita, etc). A TAB. 3.2 apresenta intervalos de concentrações de flúor nos principais tipos de rochas ígneas.

A fluorita ocorre como produto de cristalização tardia associada à calcita, pirita, apatita, barita, esfalerita, galena, calcedônia e quartzo em granitos, sienitos e graisens (DEER *et al.*, 1997). Nos pegmatitos graníticos, foi determinada a temperatura de cristalização da fluorita entre 450 -550° C (DEER *et al.*, 1997). Fluoritas epigenéticas possuem temperaturas de formação entre 83 e 115°C. Em rochas ígneas alcalinas a

fluorita constitui freqüentes veios em nefelina-sienitos. Em granitos alcalinos ocorre intersticial ou associada em veios pegmatíticos à apatita, cassiterita, topázio, lepidolita.

**TABELA 3.2**  
**Intervalos de concentração de flúor em rochas ígneas**

<i>Teor de SiO<sub>2</sub></i>	<b>Ácidas</b>	<b>Intermediárias</b>	<b>Básicas</b>
<i>F médio (ppm)</i>	790	210	360
<i>Litotipos</i>	Riolitos	Andesitos	Basaltos
<i>F min – máx.</i>	260-1080	180-505	180-540
<i>Outras rochas ígneas</i>	Ignimbritos 2750		Basaltos picríticos - 820

FONTES: Modificado de Allmann; Koritnig (1972).

Nas rochas sedimentares são raros os minerais que contém flúor e entre estes destacam-se apatita, aragonita, argilominerais, opala e fluorita. São registradas concentrações médias de flúor em arenitos (220 ppm), folhelhos (560 ppm), rochas carbonáticas (112 ppm), carvões (40 a 480 ppm) e fosforitos (24000 a 41000 ppm) (HEM, 1985). A fluorita é encontrada no cimento de arenitos e também em sedimentos calcáreos ricos em óleo.

Em rochas metamórficas o registro de minerais de flúor é raro, havendo registros ocasionais de fluorita e apatita em xistos e gnaisses.

Estudos em apatitas brasileiras, associadas a carbonatitos e complexos alcalinos, apontam concentrações de F<sup>-</sup> de até 4,7 % em peso (TOLEDO; PEREIRA, 2001).

### 3.2.2 Águas

O fluoreto contido nas águas superficiais e subterrâneas, em geral ocorre em baixas concentrações, mas o intemperismo de rochas e o aporte a partir de fontes

antropogênicas podem aumentar substancialmente as concentrações. Águas de fontes hidrotermais freqüentemente apresentam altas concentrações deste elemento. A TAB. 3.3 apresenta intervalos mais freqüentes para as concentrações de fluoreto nos principais ambientes aquáticos.

**TABELA 3.3**  
**Concentrações de fluoreto nas águas naturais**

<b>Águas não poluídas</b>	<b>Concentração ( mg L<sup>-1</sup>)</b>
Águas superficiais	0,1 - 0,4
Maioria rios do mundo	0,01 – 0,02
Águas Subterrâneas	0,1 – 3,0
Águas marinhas	0,3 – 1,3

FONTE: Modificado de Hem (1985).

Estudos em muitos países têm reportado problemas de fluorose como no Quênia (GACIRI; DAVIES, 1993), onde ocorrem altas concentrações médias de fluoreto em águas de lagos (30 ppm), salmouras naturais (2170 ppm) e águas subterrâneas (180 ppm), associadas ao intemperismo de rochas vulcânicas alcalinas e fumarolas, fontes antropogênicas (mineração) e a processos climáticos (evaporação). Em Gana, Apambire *et al.* (1997) registram águas subterrâneas com concentrações de fluoreto variáveis entre 0,11 e 4,60 mg L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup>, coincidentes com a ocorrência de hornblenda granitos. A origem do flúor nestas águas é relacionada à dissolução da fluorita, à troca aniônica e dissolução de minerais micáceos e seus produtos de alteração (argilominerais).

Kafri *et al.* (1989) em pesquisas realizadas em Israel, apontam enriquecimento de fluoreto ao longo do fluxo das águas subterrâneas por interação e lixiviação com formações geológicas sedimentares e graníticas. Na Turquia, a fabricação de fertilizantes constitui importante fonte de fluoreto lançada ao meio

ambiente por emissões gasosas, líquidas e sólidas tendo poluído grandes áreas do Mar de Mármara (ALTINTAS *et al.*, 1987).

Levantamentos da qualidade de água na Noruega apontaram elevadas concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas de aquíferos fraturados graníticos (BANKS *et al.*, 1998).

A China destaca-se por apresentar várias regiões portadoras de altas concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas. As anomalias são relacionadas a fontes naturais e antropogênicas pontuais (emissões industriais) e difusas (agricultura e queima de carvão em fornos domésticos). Os trabalhos de Yong; Hua (1991) defendem a relação dos teores elevados de fluoreto com as características geológicas e conteúdo de flúor contido nas rochas. A espessura de rochas vulcânicas também mostra relação positiva com teores de fluoreto nas águas subterrâneas, evidenciando a importância da interação água-rocha. Características hidrogeológicas (fluxo lento), climáticas (alta evaporação) e geoquímicas (alto conteúdo em  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$  e pH) são determinantes para a solubilidade do fluoreto.

Genxu; Guodong (2001) apresentam uma revisão dos fatores que governam as anomalias de fluoreto no NW árido da China. Observam que águas mais profundas apresentam maiores concentrações de fluoreto e que estes se correlacionam positivamente com o pH e os teores de bicarbonato. As águas mais salinas ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+$ ) limitam a migração do  $\text{F}^-$ , enquanto baixas concentrações de sulfato e de cálcio favorecem a presença de fluoreto.

No contexto da Índia, estudos têm apontado que o fluoreto dissolvido nas águas subterrâneas tem relação com fontes naturais (SAXENA; AHMED, 2001 e 2003). Estes autores apontam parâmetros químicos que favorecem o processo de dissolução do fluoreto, como condutividade elétrica entre 1000 - 2000  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , pH entre 7,5 e 8,5 e a

razão  $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$  entre 0,8 e 2,3. Rao (1997) apresenta estudo geoquímico das águas do distrito da Bacia Baixo Rio Vamsadhara, Índia. Este autor encontrou forte relação dos mais elevados valores de fluoreto nas águas subterrâneas ( $3,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), com rochas pegmatíticas, piroxenitos e anfibolitos. A poluição causada pelas águas de irrigação e fertilização acrescenta  $0,34 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{F}^-$  aos aquíferos, considerado neste estudo como fonte secundária. O mesmo autor também observou que os aquíferos mais superficiais apresentam altos teores de fluoreto sob solo arenoso. Sob solo argiloso, o fluoreto deve ficar adsorvido nos argilominerais. Rao; Devadas (2003) apontam que a origem das anomalias de fluoreto tem relação com as rochas locais e que este é fortemente adsorvido pelos argilominerais. As águas apresentam correlação do  $\text{Na}^+$  com  $\text{F}^-$ , indicando forte atividade intempérica, em zona de baixa condutividade hidráulica.

O controle da mobilidade do fluoreto em água subterrânea depende da dinâmica de fluxo, equilíbrio mineral referente à solubilidade dos seus compostos, processos de troca iônica e sorção-adsorção, pH da água,  $\text{PCO}_2$  e temperatura do meio. Hem (1985) destaca a interferência de fatores potenciais na solubilização do fluoreto em águas e como limitantes destaca as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  na solução e efeitos de troca iônica e pH. Böhlke (2002) relaciona problemas graves de contaminação de aquíferos com as práticas agrícolas e o uso de irrigação e fertilização fosfatada.

Zaoli *et al.* (1989) em estudos de campo apontam que o enriquecimento em fluorita e sua capacidade de saturação são o fator principal que influencia no transporte de fluoreto no Norte da China. Nos trabalhos de laboratório encontraram que a solubilidade da fluorita é maior em condições de pH neutro a fracamente alcalino. Também realizaram experimentos de lixiviação em biotita, e obtiveram no filtrado 1/10 do conteúdo de  $\text{F}^-$ , em relação a fluorita, concluindo, assim, que os principais minerais com flúor nos sedimentos quaternários do Norte da China são fluoro-aluminossilicatos e



que o enriquecimento de fluorita e a capacidade de saturação ocorrem na razão direta do transporte de  $F^-$ . Além disso, é salientado que o aumento do conteúdo de  $CO_2$  pode acelerar o transporte de flúor nas águas subterrâneas e, para mais altos índices de troca iônica, a solubilidade da fluorita aumenta.

### 3.2.3 Organismos

As plantas geralmente apresentam baixas concentrações, menor de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  (DAVISON, 1983), exceto o chá preto (até 400 ppm). Pesquisas conduzidas por Fung *et al.* (1999) avaliam os conteúdos de flúor nas folhas de chá em solos das plantações, tendo encontrado valores da ordem de  $2,8 \pm 0,6 \text{ mg g}^{-1}$  de  $F^-$  nas folhas mais velhas de plantas de chá. Estabelecem que as doses para consumo de chá não devem ultrapassar 1,7 litros/dia desta bebida. Raízes e folhas geralmente apresentam maiores valores que frutos, sementes, talos e troncos e geralmente mostram conteúdos menores que 20 a 30 ppm. Boa correlação tem sido encontrada entre concentrações de flúor no ar e nas espécies que crescem próximas de fontes pontuais de poluição, mas é relatada uma grande variação entre as espécies de plantas (ARNESEN, 1997). O flúor nas plantas de áreas poluídas é retirado do ar pelos estômatos das folhas (ARNDT *et al.*, 1985). Já as raízes reagem passivamente à retirada de fluoreto da água do solo, onde 99% do fluoreto absorvido pelas raízes está desorvido na água. Em várias plantas o conteúdo de fluoreto nas raízes é maior que nas folhas, indicando baixa permeabilidade através da endoderme (DAVISON, 1984).

Nos animais, a concentração nos ossos é mais alta; e os organismos são muito sensitivos a este tipo de poluição. Fluorose bovina tem sido relatada pela ingestão, principalmente no inverno, de forragem que contém partículas de solo com

elevados teores de flúor. Os experimentos de Loganathan *et al.* (2001) apontam na mesma direção. O gado próximo de zonas industriais na Índia tem apresentado fluorose dentária, como apontado por Patra *et al.* (2000). Estudos biogeoquímicos realizados por Reddy *et al.* (1999) em área endêmica para fluorose na Índia indicaram que a urina dos animais é o indicador ideal de contaminação ambiental por flúor, sendo possível estabelecer um índice de toxicidade animal.

No Marrocos, fluorose endêmica em animais foi relacionada à ingestão de alimentos com poeira, contendo alto teor de fosfato e, na população, pela inalação de poeira industrial, emitida por fábricas de fertilizante (HAINKEL *et al.*, 1986).

#### 3.2.4 Solos

Os solos são meios químicos e biológicos complexos que compreendem fragmentos minerais produzidos pelo intemperismo e minerais neo-formados, matéria orgânica em vários estágios de decomposição, microorganismos, além de solutos e gases preenchendo os poros. Segundo Batjes (2000), dependendo das propriedades intrínsecas, como o conteúdo de argilominerais, matéria orgânica, carbonato de cálcio e capacidade de troca catiônica – CTC, cada solo irá reagir de diferentes modos às mudanças ambientais e cargas poluentes similares.

Cabe definir os principais processos controladores da mobilidade iônica nos solos e águas. Sposito (1989) define adsorção como a remoção de espécies dissolvidas da solução pelo acoplamento à superfície de um sólido e desorção como a liberação de espécies para a solução. Troca iônica é um tipo de fenômeno de adsorção/desorção que se aplica principalmente a materiais com estrutura porosa que contém cargas fixas. Os argilominerais são os mais comuns trocadores iônicos em

ambientes de solo, rocha e água subterrânea e também governam a disponibilidade de nutrientes para as plantas.

O flúor é encontrado em pequenas quantidades em quase todos solos, com concentração total variando de 20 a 1000  $\mu\text{g g}^{-1}$  em áreas naturais (sem depósitos minerais), segundo o WHO (2002).

Os trabalhos realizados com flúor neste campo objetivam conhecer a mobilidade nos solos, visando fixação, como no caso da disposição de resíduos industriais e construção de depósitos adequados ambientalmente, aterros industriais, ou na investigação da contaminação de águas pela migração de fluidos resultantes a partir de fontes pontuais ou difusas.

Dentre os fatores que influenciam na mobilidade de flúor no solo destacam-se o pH e a formação de complexos de alumínio e cálcio (PICKERING, 1985).

Em solos mais ácidos, as concentrações de flúor aumentam nos horizontes mais profundos. A baixa afinidade deste elemento com a matéria orgânica resulta na lixiviação dos horizontes mais superficiais e ácidos, aumenta a retenção nos argilas e siltes em horizontes mais alcalinos e profundos (DAVISON, 1983). A liberação do flúor para o solo também depende da forma química, velocidade de deposição, química do solo e clima. Xie *et al.* (2001) reportam que em solos de plantações de chá abandonadas, o flúor e o alumínio acumulam-se na superfície de solo (0 a 3 cm) e diminuem em profundidade. As concentrações desses elementos são altamente correlacionáveis devido à formação de complexos. O conteúdo de fluoreto extraível por água dos solos pode ser usado para prever o conteúdo de fluoreto nas folhas da planta de chá.

O flúor nos solos é fixado em complexos e a máxima adsorção ocorre em pH de 5,5 (BARROW; ELLIS, 1986). Em solos ácidos, com pH menor de 6, o flúor forma complexos com alumínio e/ou ferro. O flúor em solos alcalinos com pH igual ou maior que 6,5, é fixado como fluoreto de cálcio, se suficiente carbonato de cálcio está disponível (WHO, 2002).

O flúor é fixado nos argilominerais pelo deslocamento da hidroxila da superfície (MEUSSEN *et al.*, 1996). A adsorção segue a equação de adsorção de Langmuir e é fortemente dependente do pH e da concentração de fluoreto da solução. É mais significativa entre pH 3 e 4 e decresce acima de pH 6,5. McBride (1994) também evidencia em seus experimentos que, acima de pH 6, a sorção de fluoreto decresce rapidamente e acredita ser o resultado de cargas negativas superficiais na construção dos agregados de caolinita, causando repulsão dos íons de flúor carregados negativamente.

Pickering *et al.* (1988) desenvolveram experimentos com materiais de diferentes capacidades de troca catiônica (CEC), como resinas sintéticas, argilominerais, óxido de manganês e ácidos húmicos. Quantidades crescentes de flúor foram liberadas quando sólidos com elevada capacidade de troca estavam presentes, principalmente quando o cátion do complexo de fluoreto apresentava grande afinidade com o material de troca. Em alguns casos, complexos de íons solúveis foram formados quando o flúor liberado agrupava-se ao substrato, como no caso de ilitas e rejeitos de alumina.

O flúor é extremamente imóvel nos solos, como determinado por experimentos com lisímetros. MacIntire *et al.* (1955) reportaram que de 75,8 a 99,6 % do flúor adicionado ficou retido em solos lamosos por 4 anos e a retenção foi correlacionada com o conteúdo de alumina nos solos. Neste caso, a lixiviação de flúor foi concomitante com a liberação de alumínio, ferro e material orgânico dos solos. O conteúdo de fosfato nos solos pode contribuir para a mobilidade do fluoreto. Um estudo

de McLaughlin *et al.* (2001), envolvendo aplicação de longa duração de fertilizantes fosfatados, mostrou que o flúor presente como impureza no fertilizante fica retido entre 0 e 10 cm do perfil de solo. Savenko (2001) estudando o comportamento de argilominerais para o uso em barreiras geoquímicas de depósitos de resíduos industriais fluoretados confirma a maior retenção em pH mais ácido, em torno de 5,0 e aponta que para resíduos de alto pH os argilominerais mostram eficiência diminuída liberando flúor para o meio.

O flúor tende a estar presente na forma solúvel em solos arenosos e ácidos, enquanto nos solos cujo pH é corrigido com calcário (pH 5,5 a 7,0), a fluorita é a fase sólida que controla a atividade do flúor nos solos (STREET; ELWALI, 1983). Em valores de pH inferiores a 5,0, a atividade do íon fluoreto indica supersaturação em relação a fluorita. Estes dados mostram que a correção dos solos ácidos deve precipitar fluorita, com a conseqüente redução da concentração de fluoreto na solução.

Em experimentos com solos podzólicos arenosos previamente minerados para rutilo, Murray (1984) destaca que somente de 2,6 a 4,6% do flúor aplicado foi lixiviado na forma aquosa solúvel. O pH do lixiviado aumenta com o aumento da aplicação de flúor, provavelmente determinado pela adsorção deste elemento, liberando íons hidroxila dos hidróxidos de metais do solo. Conclui que os compostos de ferro e alumínio são responsáveis pela alta taxa de retenção do flúor no solo, mesmo que outros fatores químicos e físicos possam estar envolvidos.

Fluoreto de cálcio é formado em solos irrigados com soluções de fluoreto, quando a capacidade de adsorção é ultrapassada e as atividades do fluoreto e cálcio excedem o produto da atividade iônica (TRACY *et al.*, 1984). Menos de 2% do fluoreto aplicado foi medido no lixiviado e entre 15 e 20% do fluoreto adicionado precipitou como fluoreto de cálcio. Rai *et al.* (2000) também indicam a diminuição das

taxas de difusão do fluoreto, quando cálcio é agregado aos solos, apontando como uma medida para reduzir a disponibilidade deste elemento para as plantas.

Flühler *et al.* (1982) indicam que adsorção de flúor da fase aquosa é característica importante em solos calcários com baixas taxas de fluxo, mas esta troca deve ser dependente da velocidade de fluxo das soluções pelo solo. As concentrações de flúor dissolvido deve ser alta perto da zona de raízes onde as taxas de deposição atmosféricas são altas. As altas concentrações ocorrem por períodos limitados enquanto a solução não migrou para maiores profundidades no solo. A retenção de flúor em solos calcários não contaminados é maior que a de áreas contaminadas. Os processos de adsorção e desorção em solos ácidos não apresentaram relação com contaminação prévia de fluoretos.

O fluoreto pode facilitar a solubilização de alumínio, ferro e matéria orgânica, sob forma de complexos, aumentando o pH da solução pelas trocas com íons hidroxila (ARNESEN, 1997). As pesquisas apontam relação das concentrações de fluoreto nas soluções do solo e a quantidade de flúor retido nos organismos, no caso, plantas. As concentrações de flúor e cálcio nas plantas apresentam correlação positiva, o que não acontece com o K e Mg. Assim, a correção dos solos resulta em diminuição das concentrações de flúor nas plantas. Lavado *et al.* (1983) descrevem que o flúor não é lixiviado de solos naturais portadores de alto conteúdo de sais, sendo redistribuído no perfil de solo.

Kau *et al.* (1997 e 1998) determinaram as isotermas de sorção de flúor para diferentes argilominerais, com o objetivo de construção de barreiras impermeáveis para isolamento ambiental de depósitos de resíduos, tipo aterros industriais. Indicam que a faixa de pH que favorece a sorção de flúor está situada entre 5,0 e 5,5. Estes autores indicam o pH da solução como a variável mais importante, influenciando os

mecanismos de sorção e ressaltam a importância dos fatores temperatura e força iônica. Wenzel; Blum (1992) observaram que a mobilidade do flúor nos solos atinge um mínimo entre pH 6,0 e 6,5 e aumenta para pH menores de 6 e maiores de 6,5. Em pH mais baixo pode conduzir a efeitos de dissolução da caolinita pela formação de ácido hidrofluorídrico e a alta mobilidade é explicada pela ocorrência de complexos catiônicos com alumínio,  $(AlF)^{2+}$  e  $(AlF_2)^+$ . O aumento da solubilidade em pH maior de 6,5 é devido a desorção de fluoreto livre pela repulsão de superfícies negativamente carregadas. Os mesmos autores apontam riscos de contaminação de aquíferos e da cadeia alimentar em solos muito ácidos ou fortemente alcalinos.

A média da razão da capacidade de troca catiônica e aniônica (CTC/CTA) para caolinita é próxima de 0,5, baixa se comparada com a de illita que é de 2,3 e de 6,7, para a montmorilonita (KAU *et al.*, 1998). A CTC relativamente grande da illita e montmorilonita é atribuída à influência de substituições nas estruturas dos argilominerais, enquanto a relativamente grande capacidade de troca de ânions da caolinita é atribuída aos grupos hidroxilas expostos na superfície das intercamadas de gibsitita.

Kau *et al.* (1998) ao comparar a capacidade de adsorção das caolinitas e bentonitas determinaram que os fatores que influenciam o processo são pH, área superficial da argila, conteúdo de alumínio e presença de cátions trocáveis capazes de formar precipitados com o flúor. A bentonita mostrou ter maior capacidade de sorção que a caolinita, mas também evidenciou diferentes mecanismos de sorção.

Wang *et al.* (2002) submeteram diferentes tipos de solos da China, coletados em vários climas, a processos de adsorção e lixiviação de flúor. Os resultados apontam que a adsorção de flúor diminui de áreas úmidas para áridas e de solos ácidos para alcalinos. Solos alcalinos de áreas de clima temperado e semi-árido liberam maior

quantidade de flúor e as menores perdas ocorrem nos solos ácidos de áreas de clima úmido e temperado semi-úmido.

Investigações com solos na República Moldova por Toma *et al.* (1999), indicaram concentrações crescentes de flúor em solos arenosos, lamosos e argilosos úmidos, 64 a 269, 87 a 859 e 500 a 1050 ppm, respectivamente. O flúor solúvel dos solos corresponde a 0,5-1,0% do flúor total nos solos. Segundo os mesmos autores, determinações em plantas, no caso trigo, antes e depois de fertilização, indicaram acumulação de flúor nos tecidos orgânicos.

### **3.3. A Saúde das Águas**

Saúde humana e consumo de água estão intimamente relacionados, pois sem água adequada e saudável, não existe saúde pessoal e saúde do planeta. A falta de abastecimento da água potável é responsável por 80% das doenças e mortes em regiões em desenvolvimento (UNESCO, 2003). No Brasil, os índices de doenças de veiculação hídrica são elevados (80 a 90% das internações hospitalares), como diarreia, febre tifóide, hepatite A, verminoses e cólera (IBGE, 1999), reforçando a importância de conservação, preservação e proteção desse recurso mineral único.

A incidência de moléstias em homens e animais tem mostrado clara relação com a abundância ou deficiência de elementos maiores, menores e traço no meio ambiente, particularmente nas águas. Esta relação pode ser exemplificada em casos como deficiência em iodo e o bócio (hipertrofia da tireóide); deficiência em zinco e o desenvolvimento de anemias severas, nanismo e hiper-pigmentação da pele; excesso de flúor e fluorose esquelética e dentária, bem como a deficiência de flúor e maior incidência de cáries dentárias; selênio e relação com anencefalia; excesso de mercúrio



com mutagênese e carcinogêne, entre outros. Outras correlações com aceitação controversa ocorrem, por exemplo, entre dureza da água e moléstias cardiovasculares; chumbo e esclerose múltipla; cádmio e hipertensão e arteriosclerose. Contudo, estes relacionamentos são possíveis quando as manifestações clínicas são evidentes, tratando-se de exposições anormais a produtos resultantes de atividade humana. Muitas vezes, o desequilíbrio em elementos traços manifesta-se em debilitações subclínicas, de diagnóstico mais difícil.

Relações entre as substâncias químicas e a saúde são determinadas por questões relativas à mobilidade e dispersão de substâncias no meio e são governadas por princípios da biogeoquímica e da dinâmica ambiental.

A qualidade das águas é fixada pela presença de substâncias e compostos químicos em determinados intervalos, sendo regulada pela Portaria nº 518/GM – 2004 (BRASIL, 2004) que, entre outros itens, trata do Padrão de Aceitação da Água para Consumo Humano. A TAB. 3.4 apresenta alguns dos elementos que determinam a qualidade das águas, o valor máximo permitido (VMP) e a relação com doenças que são atribuídas a excessos destes parâmetros. Os níveis de agrotóxicos, metais pesados e conteúdo microbiológico são determinantes da potabilidade das águas.

A exploração de água subterrânea para consumo direto requer cuidados técnicos especiais e não é tão trivial como a crença popular imagina e executa. Estudos de caráter geológico, hidrogeológico e hidrogeoquímico são necessários para que a locação e construção dos poços de abastecimento sigam formas adequadas e seguras (Norma Técnica 13895, ABNT, 1997).

**TABELA 3.4**  
**Padrão de aceitação de água para consumo humano (Portaria 518/2004)**

<i>Parâmetro</i>	<i>Efeito Prejudicial</i>	<i>Valor Máximo Permitido (VMP)</i>
<i>Alumínio</i>	Acumulativo. Doenças: Alzheimer.	0,2 mg L <sup>-1</sup>
<i>Amônia (NH<sub>3</sub>)</i>	Falta de oxigenação dos ambientes.	1,5 mg L <sup>-1</sup>
<i>Cloreto</i>	Corrosão. Produz gosto. Hipertensão.	250 mg L <sup>-1</sup>
<i>Condutividade</i>	Indica aumento de salinidade.	
<i>Dureza</i>	Incrustação, se muito duras.	500 mg L <sup>-1</sup>
<i>Ferro</i>	Extermina vida aquática. Depósito em tubulações.	0,3 mg L <sup>-1</sup>
<i>Fluoreto</i>	Fluorose dentária e óssea (alto). Cáries (baixo).	1,5 mg L <sup>-1</sup>
<i>Manganês</i>	Produz gosto e manchas roupas.	0,1 mg L <sup>-1</sup>
<i>Nitrato</i>	Câncer do aparelho digestivo	10 mg L <sup>-1</sup>
<i>pH</i>	Dissolução de elementos tóxicos.	6,0 – 9,5
<i>Sódio</i>	Produz gosto. Excesso causa hipertensão.	200 mg L <sup>-1</sup>
<i>Sulfato</i>	Propriedades purgativas, odores e corrosão de tubulações.	250 mg L <sup>-1</sup>
<i>STD - Sólidos Totais Dissolvidos</i>	Inconveniente para consumo humano e industrial	1000 mg L <sup>-1</sup>

### 3.4. Efeito do Flúor na Saúde Humana

O flúor quando ingerido em quantidades diárias altas pode causar fluorose, doença óssea degenerativa. As populações que consomem água *in natura* com elevado teor em fluoreto ficam sujeitas à moléstia, tornando-se alvo importante de prevenção e controle de saúde pública. Esta doença tem sido identificada em vários países, onde pesquisas fazem relação com consumo de águas subterrâneas que contém altos teores de fluoreto, como em Israel, com valores de 0,5 a 3 mg L<sup>-1</sup> (KAFRI *et al.*, 1989); China com concentrações de 1 a 45 mg L<sup>-1</sup> (ZAOLI *et al.*, 1989); Índia com valores máximos de 3,4 mg L<sup>-1</sup> (RAO, 1997); Gana, atingindo teores de até 4,6 mg L<sup>-1</sup> em águas subterrâneas (APAMBIRE *et al.*, 1997); México, anomalias de até 16 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto (MAHLKNECHT *et al.*, 2004). No Brasil, ocorrências pontuais têm sido associadas ao consumo de águas subterrâneas do Aquífero Guarani e registradas em São

Paulo e Paraná (FRAGA, 1992), Santa Catarina (CAPELLA, 1989) e no Rio Grande do Sul, em zonas coloniais dos Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, entre outros. A Secretaria de Estado da Saúde do Estado do Rio Grande do Sul, através da atuação da Divisão de Vigilância Sanitária e do Setor de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano, tem realizado esforços e programas específicos de controle para diminuir a exposição a este elemento (SILVEIRA *et al.*, 2003).

A Organização Mundial de Saúde- OMS (WHO, 2002) recomenda para prevenção de cáries, o consumo de 1,0 a 3,0 mg/dia de flúor para o ser humano, ou seja, de 0,5 a 1,5 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto na água para consumo humano, tanto na sedentação quanto no preparo de alimentos, estimando-se em 2L água/adulto/dia. Deve-se considerar que os valores de concentração são alterados de acordo com condições climáticas e hábitos da população local, o que pode determinar um consumo diário de água acima ou abaixo do valor estimado pela OMS. O teor de flúor estabelecido como ótimo na água potável varia entre 0,7 a 1,2mg L<sup>-1</sup>, segundo as médias de temperaturas anuais (18 ° C= 1,2 mg L<sup>-1</sup>, 19-26 ° C= 0,9 mg L<sup>-1</sup>, 27 ° C= 0,7 mg L<sup>-1</sup>).

No Brasil, a nível federal, o limite máximo de fluoreto permitido para potabilidade de água é fixado pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, que determina 1,5 mg L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2004). Estudos têm demonstrado que concentrações superiores a 1,0 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto nas águas podem provocar fluorose dentária e sendo superiores a 4,0 mg L<sup>-1</sup>, fluorose óssea. Nos dentes, ocorre hipoplasia do esmalte, reconhecidas como manchas esbranquiçadas com aspecto de giz ou manchas de cor marrom (FIG. 3.2), porosidade e desgaste excessivo dos dentes. Essas alterações ocorrem quando há exposição a doses excessivas de flúor durante o período de formação e calcificação dos dentes permanentes.

É recomendado evitar a exposição de crianças a altas dosagens desde poucas semanas de gestação até 6 anos de idade, período que a dentição definitiva está em formação. As lesões ósseas podem ocorrer em qualquer tempo na vida do ser humano quando submetido a doses mais severas, de 8 a 16 mg/dia.

**FIGURA 3.2 - Fluorose dentária. Manchas brancas indicam esmalte frágil e poroso**



Uma noção relativa entre a severidade da fluorose dental e óssea e a concentração de fluoreto na água de abastecimento público é apresentada por Cury (1989) (TAB. 3.5). Quando a concentração é mantida no padrão “ótimo” (0,7 ppm, para o Brasil) haverá fluorose na população num nível considerado, clinicamente, aceitável.

**TABELA 3.5**

**Fluorose dental e óssea e concentração de F<sup>-</sup> na água de abastecimento público**

<i>Fluoreto na água (ppm)</i>	<i>Fluorose</i>	
	<i>Dentária</i>	<i>Óssea</i>
0,2	-	-
0,7	+	-
1,4	++	-
2,1	+++	-
2,8	++++	-
5,6	+++++	+

FONTE: Cury (1989)

### 3.5 Fontes de Poluição por Flúor

O termo poluição refere-se à ação antrópica com introdução de substâncias ou energia, que possam causar danos graves, afetar a saúde humana e sistemas ecológicos, interferindo com o uso legítimo do meio ambiente (BATJES, 2000). O termo contaminação indica situações onde a substância potencialmente tóxica está presente no ambiente, sem causar danos óbvios ao meio.

Substâncias contaminantes e potencialmente poluentes podem apresentar-se no estado sólido, gasoso ou líquido e, quanto à origem, distinguem-se em fontes pontuais e difusas (BRIDGES, 1991). As fontes difusas atingem amplas áreas e relacionam-se às práticas agrícolas pela utilização de fertilizantes e agrotóxicos, ou à queima de carvão em estufas e fornos domiciliares, entre outros. As fontes pontuais relacionam-se a processos industriais, que respondem pelos principais focos de poluição atmosférica associados à queda de particulados. O fluoreto é lançado no meio ambiente por emissões gasosas industriais via chaminés de exaustão, águas e rejeitos industriais.

Na Turquia, Altintas *et al.* (1987) relatam o processo de remoção de flúor dos efluentes de indústria de fertilizantes, que causaram forte poluição à região do Mar de Mármara. Na China, Xie *et al.* (2003) estudaram as emissões de fluoreto de solos na fabricação de tijolos a temperatura de 800 °C, em que ocorre máxima liberação de flúor, o que é inibido pela adição de 1,5% em peso de CaCO<sub>3</sub>.

O uso de água e de pesticidas que contém flúor também contribui para liberação deste elemento ao meio ambiente. Chandrawanshi; Patel (1999) levantaram o conteúdo de fluoreto nas chuvas e poeira atmosférica na Índia Central e demonstram alta relação dos processos antropogênicos com os altos teores detectados nas emissões gasosas. Sidhu (1979) descreve poluição do ar, vegetação e solos e relaciona a

fabricação de adubos fosfatados na Índia. Estudo de risco a exposição da poeira da fabricação dos adubos e flúor é realizado para o Jordão (ABUDHAISE; ABUOMAR, 1998). Situação semelhante é registrada por Mirlean *et al.* (2002) que indicaram o impacto de chuvas ácidas nas regiões próximas às fábricas de fertilizantes, na cidade de Rio Grande, Sul do Brasil. Riet-Corrêa *et al.* (1983) relatam fluorose bovina e relacionam à poluição industrial na região de Rio Grande, RS. Klumpp *et al.* (1996) descreve o impacto na vegetação pela fabricação de fertilizantes na região de Cubatão.

Compostos de flúor são utilizados em diferentes indústrias (WHO, 2002):

*Fertilizantes fosfatados.* A produção de fertilizante a partir de rocha fosfática, que contém até 35.000 ppm de flúor, libera flúor na atmosfera por acidulação. A concentração de flúor no produto final é diluída pela adição de enxofre (superfosfato) ou de amônia (fosfato de amônia) e o produto final apresenta conteúdo entre 13000 e 30000 ppm de flúor (MCLAUGHLIN *et al.*, 1996; LAPIDO-LOUREIRO, 2000).

*Fluoreto de hidrogênio* (ácido fluorídrico). O fluoreto de cálcio (fluorita) é utilizado na produção de criolita sintética e fluoreto de alumínio ( $AlF_3$ ), na alquilação de gasolina e clorofluorcarbonos. O ácido fluorídrico é também empregado na síntese do tetrafluoreto e hexafluoreto de urânio, usados na indústria nuclear. Ainda são registradas aplicações para corrosão de semicondutores, limpeza e corrosão de vidros, tijolos e alumínio, tingimento de couros, processos petroquímicos e como removedor comercial de ferrugem.

*Fluoreto de cálcio* (fluorita). Principal mineral de uso industrial utilizado para favorecer o fluxo na produção de aço, vidro e esmalte, na produção de ácido fluorídrico, na fusão eletrolítica para a separação do oxigênio e alumina durante a produção de alumínio.

*Fluoreto de sódio.* Preparado a partir do ácido fluorídrico e carbonato de sódio ou hidróxido de sódio, sendo usado para fluoretação de águas, como preservante em colas, na produção de vidro e esmalte, na produção de aço e alumínio, na fabricação de inseticidas e na preservação de madeiras.

*Ácido fluorossilícico e hexafluorosilicato de sódio.* É uma solução aquosa obtida como sub-produto da produção de fertilizantes e empregada na fluoretação de águas, onde ocorre hidrólise e liberação de fluoreto.

*Hexafluoreto de enxofre.* Utilizado para isolamento de interruptores de corrente elétrica, componentes de subestações elétricas e como gás inerte de proteção sobre metais fundidos, como o magnésio e alumínio.

## **4 ASPECTOS SÓCIO-AMBIENTAIS DA REGIÃO DOS VALES DOS RIOS PARDO E TAQUARI**

A apresentação do flúor na natureza, os efeitos na saúde humana e as fontes de poluição permitem compreender a importância do estudo na área pesquisada e justificam a necessidade de investigar a hipótese de contaminação antropogênica de solos e águas subterrâneas pelas práticas agrícolas da cultura de tabaco, que constitui a principal atividade sócio-econômica da região. São apresentados os dados de saneamento básico para os municípios-foco da pesquisa, enfatizando a importância dos cuidados de saúde e a relação com a água, tanto no meio urbano como rural.

### **4.1 Aspectos Fisiográficos**

A área de pesquisa situa-se na zona limítrofe de duas províncias geomorfológicas Sul-Rio-Grandenses. Na Depressão Central, localizada mais ao Sul, o relevo é levemente ondulado, configurando coxilhas sobre rochas sedimentares gonduânicas que contatam com as planícies aluvionares recentes construídas pelo sistema hidrográfico atual, onde flui o Rio Jacuí e seus tributários. As altitudes variam em torno de cotas inferiores a 100 metros, alcançando até 260 metros nos morros testemunhos do Cerro dos Bois e do Baú. Ao Norte, a borda do Planalto Meridional, sustentada pelas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral, definem geograficamente a Serra Geral. O planalto arenito-basáltico apresenta elevações com morros de altitudes médias entre 200 e 400 metros, atingindo até 600 metros na localidade de Paredão. Os vales fluviais apresentam-se encaixados e com forte entalhamento vertical, exibindo encostas abruptas de média a forte declividade.



O Rio Jacuí constitui o principal curso hidrográfico regional e representa o coletor de primeira magnitude da Depressão Central, mostrando sentido Oeste-Leste. Os tributários subseqüentes principais são o Rio Pardo e o Rio Taquari, enquanto são cursos de expressão local os Rios Pardinhos, que demarca o limite municipal Oeste de Santa Cruz do Sul, e o Rio Taquari Mirim, que define o limite Sul do Município de Venâncio Aires.

A vegetação original no compartimento da Depressão Central era constituída de campos nativos. Matas ciliares remanescentes acompanham os rios e córregos da região e foram preservadas em áreas de difícil utilização agrícola. Atualmente, a vegetação campestre arbustiva é dominante, formada de capões isolados, muitas vezes substituída por pastagens melhoradas de cultivos diversos. Nas planícies próximas dos rios, predomina a cultura irrigada de arroz, associada à criação de gado. Ao Norte, na encosta do planalto, são registradas ocorrências remanescentes de Floresta Ombrófila Mista. Nos estratos superiores encontram-se espécies nativas, como a araucária (*Araucaria angustifolia*), formando agrupamentos isolados encontrados em áreas de maior altitude e declividade. A erva-mate nativa é característica do estrato secundário, vegetação arbórea do tipo sub-bosque e importante recurso ao extrativismo vegetal da região.

Os solos têm uma forte relação com as litologias locais e com o posicionamento topográfico, que determinam padrões de umidade e desenvolvimento dos perfis de solo. As principais características pedológicas dos tipos locais de solos, segundo Streck *et al.* (2002), são apresentadas na TAB. 4.1.

O clima da região de estudo, definido pela classificação de Koppen, é o mesotérmico brando, superúmido sem período seco e caracteriza-se por uma grande

variabilidade em todas as estações do ano, ocasionada pela sucessão de massas de ar tropical e polar acompanhadas de sistemas frontais e linhas de instabilidade.

**TABELA 4.1**

**Principais tipos de solos nos Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS**

<i>Classificação</i>	<i>Características</i>	<i>Tipo local</i>
Alissolo	Medianamente profundo, com horizonte B textural; drenagem varia com topografia; elevada acidez (altos teores de Al trocável); argilominerais de CTC média a alta; baixa fertilidade química; elevada toxidez por Al. Ocorrência: relevo ondulado sobre siltitos. Aptidão: pastagens e culturas anuais	Alissolo Hipocrômico argilúvico típico (Unidade Santa Maria)
Argissolo	Profundos, bem drenados; argilominerais de baixa CTC; B argiloso e textural. Ocorrência: relevo suave a forte ondulação. Aptidão: limitações químicas devido à baixa fertilidade natural, forte acidez e alta saturação em Al. Suscetíveis a erosão hídrica.	Argissolo Vermelho-amarelo alumínio alissólico (Unidade Vera Cruz)
Planossolo	Mal drenados, várzeas e lagoas, alta saturação de bases (>50%), Ocorrência: relevo plano a suavemente ondulado. Aptidão: plantio de arroz irrigado.	Planossolo hidromórfico eutrófico arênicos Unidade Vacacaí
Chernossolo	Solos escuros, alta fertilidade, baixa lixiviação e acidez. Apresentam razoáveis teores de matéria orgânica, alta fertilidade química, com saturação de bases > 65% e alta CTC em todo o perfil. Horizonte B textural, nos argilúvicos Ocorrência: solos Háplicos órticos em planícies de inundação; Argilúvicos férricos, em relevo ondulado, de médio a forte. Aptidão: é definida pela ocorrência.	Chernossolo Háplico órtico (Unidade Vila) Chernossolo Argilúvico férrico (Fe >18%) (Unidade Ciriaco)
Nitossolo	Solos profundos, horizontes muito homogêneos, agregados nítidos e brilhantes no horizonte B, boa drenagem, porosos e bem estruturados. Solos ácidos, baixa CTC, com caolinita e óxido de ferro. Ocorrência: relevo suave no Planalto. Aptidão: após correção da acidez e fertilidade, utilizado para culturas de inverno e verão. Requer práticas conservacionistas.	Nitossolo Vermelho Distrófico (Unidade Estação)

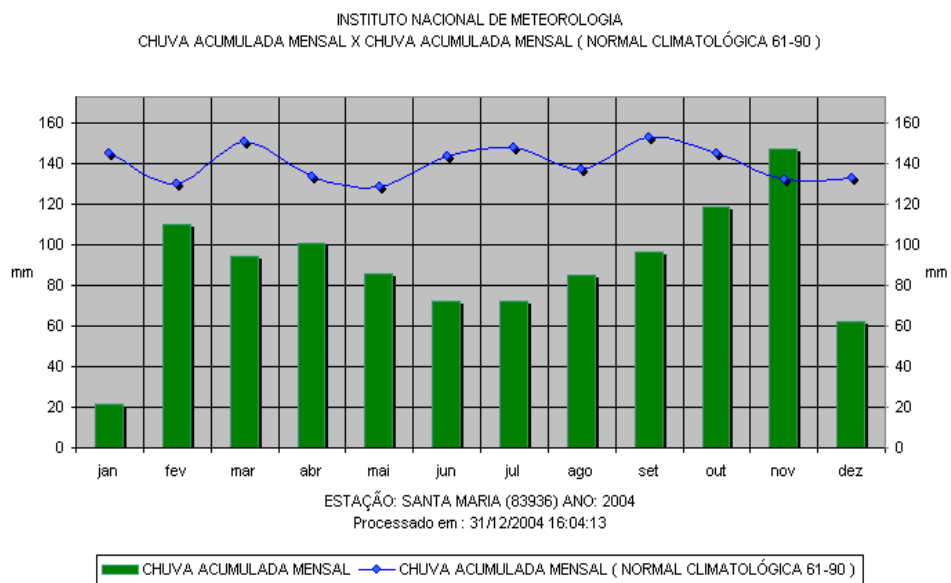
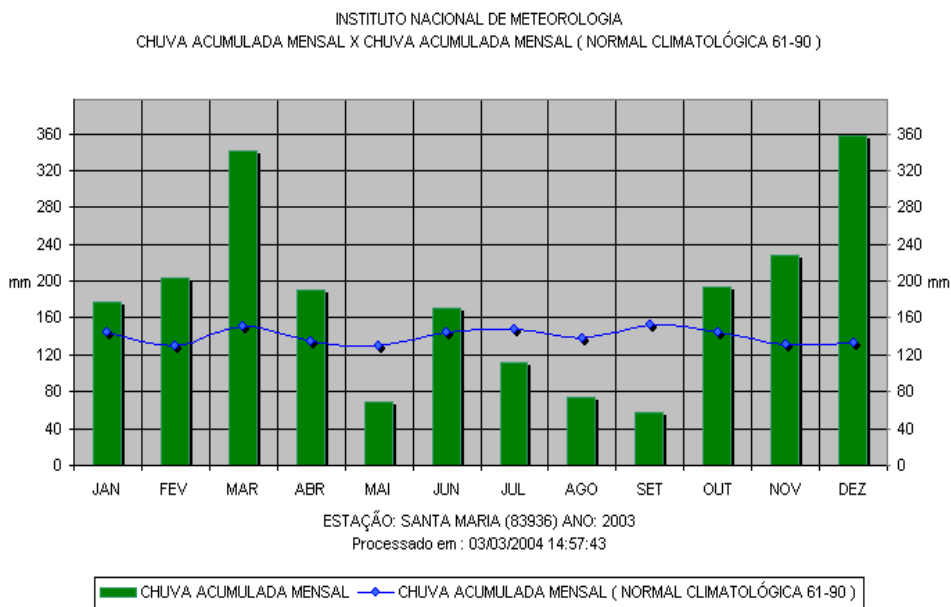
FONTE: Streck *et al.* (2002)

A temperatura média situa-se entre 17° C e 20° C e é dependente da altitude local. No verão as temperaturas raramente ultrapassam 28° C, enquanto no inverno é freqüente a ocorrência de geadas, podendo atingir temperaturas negativas 4° C nos locais mais altos. A precipitação pluviométrica média anual é de 1500 mm e, embora as chuvas ocorram distribuídas por todos os meses, chove mais entre maio e

outubro e os meses de novembro e dezembro apresentam menores índices de pluviosidade, havendo freqüentes chuvas torrenciais em janeiro.

O balanço hídrico mensal não apresenta déficit de água no solo, com excedente de 600 mm anuais no solo (Corede-VRP, 1998, p. 27). A FIG. 4.1 apresenta a distribuição de chuvas para o ano de 2003 e ano 2004, coletados pela estação de Santa Maria, e ainda, a curva normal pluviométrica (1961 -1990).

**FIGURA 4.1 - Precipitação anual - 2003 e 2004. Estação Santa Maria, RS**



FONTE: Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2005)

No ano de 2003, ocorreu excesso de chuva nos meses de março, novembro e dezembro e escassez nos meses de inverno, comparado a distribuição da curva normal. O ano de 2004 caracterizou-se como ano de estiagem, os totais acumulados mensais posicionaram abaixo da normal climatológica, com exceção do mês de novembro.

#### **4.2 Aspectos Sócio-Econômicos**

As regiões denominadas Vale do Rio Pardo e Vale do Rio Taquari representam uns dos mais importantes pólos econômicos do Estado do Rio Grande do Sul, constituindo-se na maior produtora e beneficiadora de tabacos no país. A cultura de tabaco é coadjuvada por milho, feijão, soja e erva-mate. Boa parte da população vive e trabalha na zona rural (IBGE, 1999), contrastando com outras regiões do Estado gaúcho, que tem baixo índice de ocupação rural.

O Vale do Rio Pardo, foco do presente estudo, é composto por 23 municípios que perfazem aproximadamente 6% da área do Estado do Rio Grande do Sul. Cinco das principais cidades da região foram fundadas no século XIX: Rio Pardo (1809), Encruzilhada do Sul (1849), Santa Cruz do Sul (1878), General Câmara (1881) e Venâncio Aires (1891). Por outro lado, mais da metade dos municípios que hoje compõem esta região foram criados a partir do início da década de 1980.

A região iniciou o efetivo povoamento, a partir do ano de 1800, às margens do Rio Pardo, Rio Taquari e dos Arroios Castelhano e Taquari-Mirim, inicialmente ocupada por portugueses. Os primeiros colonizadores dedicaram-se à pecuária, extração de madeira-de-lei e erva-mate. A partir de 1849, chegam os primeiros imigrantes alemães que se fixam, preferencialmente, nos vales e ao longo das raras

estradas, dedicando-se à agricultura e constituindo sociedades (atualmente, somam cerca de 500 famílias na região).

A Colônia de Santa Cruz, a primeira fundada e gerida pela Província de São Pedro, recebeu os primeiros colonizadores alemães, num total de 12 pessoas, em dezembro de 1849. A região destinada aos colonos foi a depressão central, junto à encosta inferior da serra, para que ocorresse o povoamento da recém aberta estrada que ligava a cidade de Rio Pardo com Cruz Alta, “A Estrada de Cima da Serra” (VOGT, 1997, p. 57). Em 1855, iniciaram-se as primeiras edificações do povoado, que foi elevado à categoria de Freguesia em 1859. Em 1877, o povoado passou a ser Vila e, em 1878, com a instalação da Câmara Municipal, estabeleceu-se a sede do Município de Santa Cruz do Sul, em 1905, elevada à condição de cidade.

Inicialmente referida como Faxinal dos Tamancos, a freguesia de São Sebastião Mártir foi elevada à categoria de Vila em 30 de abril de 1891 e, logo em 11 de maio, instalado como Município de Venâncio Aires.

Os Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires localizam-se, respectivamente, a distâncias de 155 e 128 km de Porto Alegre e contam com malha viária abrangente, tendo como vias de acesso mais importantes estradas federais (BR-290 e BR-471), estradas estaduais asfaltadas (RST-287 e RST-244) e vias municipais, geralmente, não pavimentadas, mas em bom estado de conservação.

Rápida transformação e migração rural para a área urbana são observadas quando os números são comparados com os dados do censo de 1991, onde a população rural de Santa Cruz do Sul representava cerca de 35%. Os dados apresentados de forma sintética na TAB. 4.2 são importantes na compreensão da dinâmica sócio-ambiental destas localidades.

**TABELA 4.2**

**Dados geopolíticos e demográficos dos Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires**

<i>DADOS GEOGRÁFICOS</i>	<i>SANTA CRUZ DO SUL</i>	<i>VENÂNCIO AIRES</i>	
<b>Data de emancipação</b>	28/09/1878	30/04/1891 (comemora em 11/05)	
<b>Área</b>	616 km <sup>2</sup>	728,45 km <sup>2</sup>	
<b>Altitude da sede</b>	122 m	210 m	
<b>Distâncias</b>	155 km de Porto Alegre 161 km de Santa Maria	32 km de Santa Cruz do Sul 123 km de Porto Alegre	
<b>Limites Municipais</b>	Venâncio Aires, Passo do Sobrado, Rio Pardo, Vera Cruz, Sinimbu.	Boqueirão do Leão, S. Clara do Sul, Sério, S. Cruz do Sul, Gal. Câmara, Taquari, Passo do Sobrado, Mato Leitão, Cruzeiro do Sul, B. Retiro do Sul, Vale Verde.	
<b>POPULAÇÃO – ano 2000</b>			
<b>Total</b>	107.632	<b>%</b>	61.234
<b>Urbana</b>	93.786	87,2	36.193
<b>Rural</b>	13.846	12,8	25.041
<b>Crescimento anual</b>	1,71%		1,76%
<b>Nº e área média propriedade rural</b>	3.128 / 12,76 há		5.766 / 12,63 há

FONTE: IBGE (1999)

Um grande fator atrativo às áreas urbanas é a ampliação do setor industrial. Na TAB. 4.3 são apresentados os principais dados econômicos e produtos industriais e agrícolas.

**TABELA 4.3**

**Dados econômicos dos Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires , RS**

<i>DADOS ECONÔMICOS – ano 2000</i>		
	<i>SANTA CRUZ DO SUL</i>	<i>VENÂNCIO AIRES</i>
<b>Produto Interno Bruto (PIB)</b>	US\$ 1.212.312.855,06	US\$ 355.801.086,27
<b>PIB per capita</b>	US\$ 11.268,00	US\$ 5.813,08
<b>Principais Produtos</b>		
<b>Industriais</b>	tabaco, alimentação, vestuário, metalurgia, plásticos e borracha	tabaco, erva-mate, embalagens plásticas, fogões, calçados, refrigeração, vestuário esportivo, móveis, equipamentos agrícolas
<b>Agrícolas</b>	milho (10.000 ha), tabaco (6.600 ha), arroz (1.587 ha), mandioca (880 ha), soja (900 ha), trigo (100 ha), feijão (610 ha), batata inglesa (180 ha), cana-de-açúcar (700 ha), laranja (145 ha)	tabaco (8.700 ha), milho (13.000 ha), mandioca (2.200 ha), arroz (1.550 ha), erva-mate (4.700 ha), feijão (500 ha)
<b>Pecuários</b>	bovinos, suínos, aves, ovinos, eqüinos	bovinos, suínos

FONTE: NUPES (2003)

Dados de abastecimento de água, rede de esgoto e saneamento básico são vitais para compreender a questão sanitária da área (TAB. 4.4). Apesar dos dados representarem situações individuais, como número de residências ou de pessoas residentes atingidos pelas situações pesquisadas, observa-se que estes representam cerca de 60% da população total dos municípios, mas são suficientes para indicar o baixo alcance das redes de distribuição de água tratada. Santa Cruz do Sul detém 87% de população urbana e Venâncio Aires, 59%, enquanto os índices de cobertura da distribuição de água são de 26% e 18%, respectivamente. Na zona rural 26% das famílias possuem fossa seca, enquanto 59% utilizam fossa séptica, já 12% jogam lixo doméstico e esgoto sanitário no solo e 3% os descartam nos cursos d'água (EMATER, 2000).

**TABELA 4.4**  
**Saneamento básico nos Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS**

<i>ABASTECIMENTO DE ÁGUA</i>		
	<b>SANTA CRUZ DO SUL</b>	<b>VENÂNCIO AIRES</b>
<b>Rede Urbana</b>	415 km	141 km
<b>Economias</b>	33.986	12.308
<b>Rede Rural</b>	122 km	313 km
<b>Economias</b>	1.494	2.113
<b>FORMAS DE ABASTECIMENTO</b>		
<b>População residente</b>	<b>107.632 (100%)</b>	<b>61.234 (100%)</b>
rede geral	27.736 (26%)	11.268 (18%)
poço - nascente	3.337 (3%)	5.756 (9%)
outras formas	1.778 (2%)	1.790 (3%)
<i>REDE DE ESGOTO</i>		
	<b>SANTA CRUZ DO SUL</b>	<b>VENÂNCIO AIRES</b>
<b>Pluvial (mista)</b>	Não há dados	180 km
<b>Cloacal</b>	26,83 km	60 % área urbana
<b>OUTRAS INFORMAÇÕES</b>		
Com banheiro ou sanitário	32.220 (30%)	18.163 (30%)
Esgotamento sanitário - rede geral	3.619 (3%)	704 (1%)
Sem banheiro ou sanitário	631 (0,6%)	650 (1%)
Destino de lixo – coletado	30.680 (28%)	13.027 (21%)
Destino de lixo - outro destino	2.171 (2%)	5.786 (9%)

FONTE: TAB. 4.3 e 4.4: modificado de NUPES (2003) e EMATER (2000)

### **4.3 A Constituição do Espaço Rural e o Plantio de Tabaco**

A área rural apresenta um padrão de propriedades rurais que mantém o desenho definido nos tempos coloniais. Quando os imigrantes chegavam à colônia, cada família recebia um lote colonial, que inicialmente tinha a dimensão de 77 hectares (Lei 514 de 1848). Logo foi diminuído para 48,4 hectares pela Lei Provincial 229 de 1851 (VOGT, 1997). Os lotes foram demarcados a partir da estrada existente (picada ou linha), com 220 metros de frente e 3520 metros de fundos, que muitas vezes coincidia com os rios da região, possibilitando uma socialização do espaço natural (várzeas agriculturáveis, acesso, comunicação). As metragens foram diminuindo, mas o princípio geral mantido, lotes individuais, retangulares, estreitos e paralelos uns aos outros, tendo uma picada como eixo central demarcatório.

O uso dos solos no espaço rural se estrutura conforme as necessidades e disponibilidade de mão de obra na unidade familiar. A estrutura de distribuição das terras, com a dominância da categoria de pequenas propriedades rurais, não favorece a escolha de áreas apropriadas para a produção agrícola.

Os solos são cultivados de maneira intensiva, mesmo em áreas de alta declividade, inadequadas para exploração agrícola de ciclo anual. Processos acelerados de erosão, degradação e desgaste, devido à topografia desfavorável são observados. Adubação química e uso de agrotóxico são as práticas agrícolas dominantes, sendo discreta a utilização de técnicas conservacionistas (plantio direto, curvas de nível, etc).

A produção do tabaco é obtida através do emprego da força de trabalho familiar, num sistema de produção integrada produtor-empresa compradora. A empresa vende a semente, os insumos agrícolas, fornece o acompanhamento agrônômico, e compra o produto final. Também se responsabiliza pela pesquisa e desenvolvimento



genético e pela introdução de novas tecnologias. Os agricultores são conscientes que existe uma forte manipulação desde a produção até a comercialização.

As variedades de tabaco plantados na região de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires – tipo Virgínia e Amarelinho – são de secagem em estufas e utilizados, fundamentalmente, na fabricação de cigarros.

A cultura do tabaco está presente na maioria das propriedades rurais, principalmente nas áreas de menor declividade dos municípios, aquelas que se encontram sob o domínio das rochas sedimentares da Formação Santa Maria (FIG. 4.2). Os solos são pouco profundos, com perfis de profundidades variáveis entre 3 a 5 metros, e média fertilidade natural. Os solos encontram-se desgastados por processos erosivos e pela baixa incorporação de matéria orgânica residual devido à práticas não conservacionistas praticadas pelos agricultores.

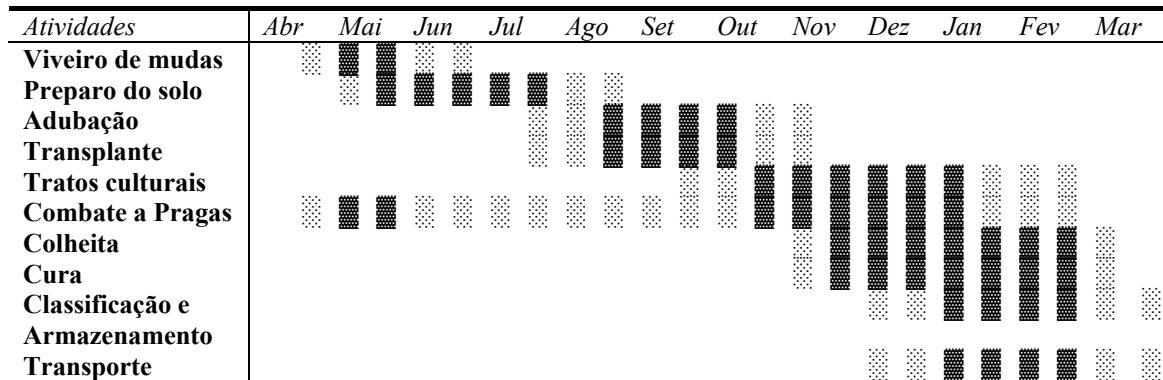
**FIGURA 4.2 - Típica área rural de cultivo de tabaco no Município de Venâncio Aires, RS**



O processo de produção do tabaco é sumarizado através de etapas (TAB. 4.5) e associado aos períodos preferenciais de desenvolvimento das atividades. Estes períodos são importantes na previsão da amostragem dos solos e águas da região.

TABELA 4.5

Operações anuais de cultivo do tabaco no RS



FONTE: CEDIC; AFUBRA (s.d.). Obs: □ - faixa de variação; ■ - período preferencial

O tamanho da área a ser plantada está diretamente relacionada com a mão de obra existente na unidade familiar. É comum cada agricultor destinar cerca de 2,0 hectares para o plantio do tabaco, onde são plantados em torno de 15 mil pés por hectare. Quando plantados 4 hectares são necessárias duas estufas para a secagem das folhas de tabaco (VOGT, 1997, p. 141). A produtividade média alcançada na região está em torno de 2700 kg/ha/ano.

A prática de adubação mineral vem prosperando na região, desde a década de 60, que coincide com a chamada revolução verde. A fertilização emprega 400 a 450 kg ha<sup>-1</sup> (VARGAS, com. pessoal), com formulação média de NPK de 10:18:20, obtida após análise do solo. Não é difícil prever a sobrecarga a que estão submetidos os solos, águas superficiais e subterrâneas na região, frente às práticas agrícolas.

A compreensão da problemática exige abordagem integrada, associando-se dados de ocupação do espaço e uso da terra às características das formações geológicas e dos aquíferos da região. Tais informações permitem a estruturação do quadro geral de dados que auxiliarão na discussão das hipóteses lançadas.

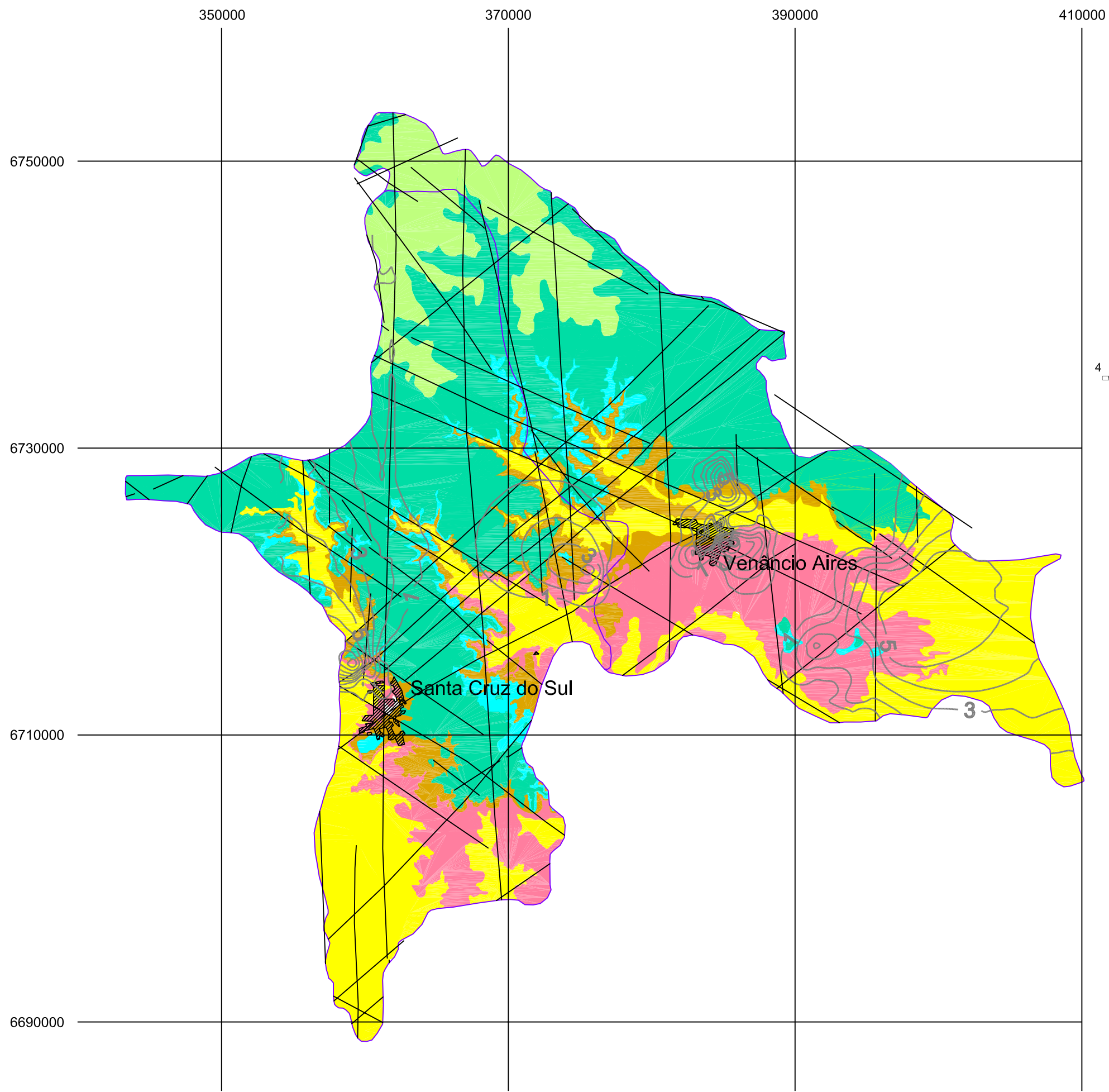
## 5. CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA DA ÁREA DE ESTUDO

A área em estudo insere-se na porção Sudeste da Bacia do Paraná, que corresponde à uma bacia sedimentar intraplataformal, localizada sobre litosfera rígida do tipo continental (RAJA GABAGLIA; MILANI, 1990), que também é referida como bacia cratônica ou sinéclise. Está situada na região sudeste da Plataforma Brasileira, em área profundamente afetada por episódios tectono-magmáticos do ciclo Brasileiro (MARQUES *et al.*, 1979) e do Mesozóico. A evolução sedimentar e magmática da Bacia do Paraná ocorreu desde o Devoniano ao Cretáceo.

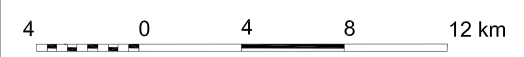
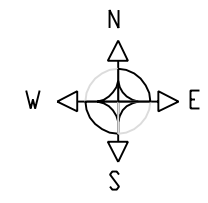
As rochas sedimentares e vulcânicas da Bacia do Paraná recobrem parte dos estados brasileiros do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Minas Gerais, Goiás e Mato Grosso do Sul, e na América do Sul ocupam terras no Uruguai, Argentina e Paraguai.

As unidades geológicas aflorantes na área estudada pertencem ao Grupo Rosário do Sul e ao Grupo São Bento. O primeiro grupo é constituído pelas Formações Sanga do Cabral, Santa Maria e Caturrita (ANDREIS *et al.*, 1980). Por outro lado, o Grupo São Bento é representado pelas Formações Botucatu e Serra Geral. Todas estas unidades litoestratigráficas podem ocorrer parcialmente recobertas por depósitos cenozóicos sub-atuais e atuais.









A FIG. 5.1 apresenta o mapa geológico dos Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, onde estão representadas além do detalhamento estrutural, as curvas de isoteor para fluoreto nas águas subterrâneas.



MAPA GEOLÓGICO  
DOS MUNICÍPIOS  
DE VENÂNCIO AIRES E  
SANTA CRUZ DO SUL



LEGENDA:

- QUATERNÁRIO 
- FORMAÇÃO SERRA GERAL 
- FORMAÇÃO BOTUCATU 
- FORMAÇÃO CATURRITA 
- FORMAÇÃO SANTA MARIA 
- CIDADE 
- FALHAMENTOS E FRATURAMENTOS 
- ISOTEORES DE FLUORETO 

Elaborado por Maria Paula Marimon,  
Rodrigo Fabiano da Cruz, Arthur Nanni

Fontes:  
1- Mapa geológico escala 1:50000,  
Montardo (1982);  
2- Mapa geológico escala 1:250000,  
Programa Pró-Guaíba, Folha Caxias do Sul (1998);  
3- Mapa geológico escala 1:100000, DNPM,  
Folha Santa Cruz do Sul (1986).

A síntese litoestratigráfica do Permo-Triássico para o Estado do Rio Grande do Sul é apresentada na TAB. 5.1, onde são indicadas as unidades litoestratigráficas e as seqüências deposicionais equivalentes (FACCINI, 2000).

**TABELA 5.1**

**Síntese da litoestratigrafia do Permo-Triássico no Rio Grande do Sul**

<i>PERÍODO</i>	<i>GRUPO</i>	<i>FORMAÇÃO</i>	<i>SEQÜÊNCIAS DEPOSICIONAIS</i>		
Cretáceo Inferior	<b>São Bento</b>	Serra Geral	<b>Rochas vulcânicas</b>	<i>Seqüência Juro-Cretácica</i>	
Jurássico Superior		Botucatu			<b>IV Botucatu</b>
Triássico	<b>Rosário do Sul</b>	Caturrita	<b>III Mata</b>	<i>Seqüência Meso-Neotriássica</i>	
		Santa Maria			<b>II Santa Maria</b>
		Sanga do Cabral			<b>I Sanga do Cabral /</b>
Permiano	<b>Passa Dois</b>	Rio do Rastro	<b>Rio do Rastro</b>	<i>Seqüência Neopermiana – Eotriássica</i>	
		----- Grupos Passa Dois inferior, Guatá e Itararé indivisos			

FONTE: Faccini (2000)

A seguir, são descritas as principais unidades aflorantes na área em estudo com ênfase nas características paleoambientais, mineralógicas e estruturais, essenciais para a compreensão do contexto hidrogeológico e hidroquímico.

### **5.1 Grupo Rosário do Sul**

O Grupo Rosário do Sul tem ampla distribuição areal na região central do Rio Grande do Sul. Três sondagens testemunhadas no Projeto Carvão no Rio Grande do Sul (CPRM, 1976) foram localizadas em região próxima a área de pesquisa. Os perfis de sondagem iniciam na seqüência da Formação Rosário do Sul, naquele trabalho descrita como Formação Rio do Rastro, sendo os dados sumarizados na TAB. 5.2.

A profundidade do contato Grupo Rosário do Sul e Formação Estrada Nova indica uma clara diferenciação entre o posicionamento das unidades à Leste da Zona de Cisalhamento Dorsal de Canguçu (CHEMALE JR. 2000), para as mesmas unidades registradas à Oeste deste lineamento, resultando em deslocamento vertical de cerca de 300 metros, o que evidencia a interferência de sistema de falhamentos NE na continuidade dos pacotes sedimentares.

**TABELA 5.2**

**Sondagens testemunhadas do Projeto Carvão no Rio Grande do Sul**

<i>Identificação Sondagem</i>	<i>Município</i>	<i>Localidade</i>	<i>UTM (E e N) (m)</i>	<i>Cota (m)</i>	<i>Profundidade total (m)</i>	<i>Contato formações da seqüência (m)</i>
<b>5CA 25RS 17</b>	Candelária	Pinheiros	340000 6704000	46,37	977,79	0,0 – Rosário do Sul 466,0 – Estrada Nova 635,3 – Irati 648,0 – Palermo 774,5 – Rio Bonito 913,4 – Itararé
<b>5CA 26RS 17</b>	Rio Pardo	Rebentana	344000 6709000	22,23	634,50	0,0 – Rosário do Sul 470,0 – Estrada Nova
<b>5CA 24RS</b>	Rio Pardo	Albardão	344000 6699000	79,96	536,72	0,0 – Rosário do Sul 379,0 – Estrada Nova
<b>5CA 49RS 19</b>	General Câmara	Porto Fora da Laje	391000 6690000	18,32	376,32	0,0 – Rosário do Sul 161,0 – Estrada Nova 267,0 – Irati 294,0 – Palermo 331,8 – Rio Bonito 370,8 – Granito Cambai

FONTE: CPRM (1976)

5.1.1. Formação Sanga do Cabral

A Formação Sanga do Cabral, unidade basal do Grupo Rosário do Sul é constituída essencialmente por arenitos médios a finos (cerca de 80% de sua totalidade) e proporções subordinadas de arenitos grossos e ruditos (5 a 10%) e pelitos (10 a 15%). A ocorrência de concreções carbonáticas com dimensões centimétricas e formas

variadas é comum nesta unidade, especialmente associadas às litofácies arenosas e aos conglomerados intraformacionais.

A unidade apresenta colorações avermelhadas, castanho-avermelhadas ou alaranjadas e raramente acinzentadas ou esbranquiçadas. A composição dos arenitos varia de litarenitos a arcósios (ANDREIS *et al.*, 1980). Os ruditos são principalmente brechas e conglomerados intraformacionais e, mais raramente, acumulações de ortoconglomerados polimíticos. As litologias pelíticas são constituídas por siltitos e siltitos argilosos, com menor proporção de argilitos, nos quais a illita e montmorilonita constituem os argilominerais dominantes.

A idade da Formação é atribuída ao final do Permiano, início do Triássico, baseada na ocorrência de vertebrados fósseis na base e topo da unidade (LAVINA; SCHERER, 1997). O contato inferior da unidade é transicional com a Formação Rio do Rastro, enquanto o superior é definido por superfícies erosivas sobre as quais assentam arenitos fluviais da Formação Santa Maria e depósitos eólicos da Formação Botucatu.

Esta Formação foi originalmente proposta por Andreis *et al.* (1980) e interpretada como depositada por canais fluviais meandrantés. Estudos posteriormente desenvolvidos em outras regiões do Estado ampliaram a abrangência do termo, que passou a incluir também depósitos eólicos. A unidade apresenta ampla expressão areal e espessuras variáveis, desde 60 metros, na região de Santa Maria, atingindo um máximo de 655 metros, no poço Alegrete-1 da Petrobrás (LAVINA *et al.*, 1997).

#### 5.1.2. Formação Santa Maria

Formalizada por Bortoluzzi (1974) e individualizada por Andreis *et al.* (1980), a Formação Santa Maria aflora somente no Rio Grande do Sul, segundo uma

faixa de aproximadamente 250 km de extensão com direção Leste-Oeste e largura variável até máximo de 20 km (MONTARDO, 1982).

A Formação Santa Maria é composta por dois membros, o inferior denominado Membro Passo das Tropas, representado na base por arenitos médios e grossos (79% da seqüência) com estratificação cruzada recobertos por cerca de 12% de pelitos siltico-argilosos maciços vermelhos ou lilases e 9% de ruditos. A unidade superior da Formação é constituída pelo Membro Alemoa, quase exclusivamente por pelitos (MONTARDO, 1982). A espessura total da Formação Santa Maria na região estudada varia de 90 a 100 metros, tendo o Membro Alemoa espessura máxima de 55 metros e o Passo das Tropas, em média, 30 a 45 metros.

O contato entre os dois Membros é gradacional e constitui uma superfície plana ou levemente ondulada (BORTOLUZZI, 1974). Já o contato entre o Membro Alemoa e a Formação Caturrita apresenta-se discordante, segundo uma superfície ondulada.

Na área de estudo, os arenitos do Membro Passo das Tropas têm exposição muito reduzida, com um afloramento de fácil acesso próximo à entrada da cidade de Venâncio Aires, na RS-287. Sob o ponto de vista mineralógico são basicamente quartzosos (80%) com feldspatos subordinados (cerca de 20%) e escassas micas. Os pelitos são representados por siltitos arenosos ou argilosos, nos quais a fração argila é composta principalmente por esmectitas, registrando-se ocorrências fossilíferas de plantas, conchostáceos e insetos (BARBERENA, *apud*: MONTARDO, 1982).

O Membro Alemoa é composto predominantemente por siltitos argilosos micáceos, podendo apresentar lentes de arenitos em exposições localizadas, não superiores a 1 metro (BORTOLUZZI, 1974). A seqüência total de pelitos apresenta-se maciça e relativamente homogênea, exibindo apresentando fratura conchoidal na rocha



não alterada. O argilomineral predominante é esmectita, com illita e cloritas presentes em menor proporção, além de raros interestratificados de illita-esmectita. A coloração dominante das litologias do Membro Alemoa é vermelha. Pode apresentar estruturas químicas do tipo calcretes e concreções de gipsita, além de septárias silicificadas, com diâmetro de 1 a 3 centímetros. Concreções de ferro e manganês (diâmetro até 1 centímetro) são relativamente raras nos pelitos que podem conter películas de malaquita.

O Membro Passo das Tropas apresenta características arquiteturais que correspondem a depósitos de preenchimento de canais fluviais perenes do tipo entrelaçado ou de baixa sinuosidade, com menor contribuição de fácies finas de planícies de inundação; o padrão regional de paleocorrentes indica direção dominante para norte-nordeste. O Membro Alemoa apresenta evidências da existência de extensas planícies de inundação que coexistem com depósitos de fácies de canais fluviais, configurando um amplo sistema aluvial submetido a fases periódicas de inundação. A presença de desenvolvimento de paleossolos imaturos e de corpos d'água lacustres de dimensões variadas, tanto perenes quanto temporários, são indicativos de um regime climático marcado pela alternância de estações úmidas e secas.

### 5.1.3 Formação Caturrita

Inicialmente, esta unidade foi formalizada na categoria de Membro da Formação Botucatu por Bortoluzzi (1974). Jabur, *apud* Montardo (1982) propôs a elevação ao nível de formação. A Formação Caturrita ocorre contornando a escarpa do planalto, a exemplo da Formação Botucatu, apresentando espessuras da ordem de 60

metros. Expõe-se em continuidade desde a Planície Costeira até a fronteira com o Uruguai (MONTARDO, 1982).

Os contatos com as litologias da Formação Santa Maria, inferior, e com a Formação Botucatu, superior, são erosivos. A Formação Caturrita é constituída por arenitos podendo exibir localmente pelitos e raros ruditos. Os arenitos mostram composição sub-arcoseana, com quartzo dominante e 15 a 20% de feldspatos, enquanto a mineralogia acessória consiste em muscovita, apatita e turmalina. A matriz é argilosa de composição esmectítica e o cimento carbonático, que pode ser importante em algumas camadas. Também são observadas, raramente, concentrações de óxidos de ferro e manganês, em níveis ou preenchendo fraturas.

A Formação Caturrita é caracterizada na base por canais fluviais isolados, anastomosados, instalados em planície de inundação com registros de depósitos de *crevasse* e frentes deltáicas lacustres na porção intermediária. Os canais meandrantess passam superiormente para canais lateralmente mais amplos, de moderada sinuosidade, do tipo entrelaçados, sendo raras as litofácies finas.

A unidade apresenta conteúdo fossilífero importante, representado por répteis fósseis, conchas e peixes. A presença de troncos silicificados de araucárias em arenitos da porção superior levou Faccini (2000) propor a unidade Arenito Mata.

## **5.2 Grupo São Bento**

### **5.2.1 Formação Botucatu**

Scherer (1998) faz uma ampla revisão estratigráfica da Formação Botucatu na Bacia do Paraná, abordando aspectos históricos, concepções estratigráficas

diversas, considerando, principalmente estudos efetuados no Rio Grande do Sul. A Formação Botucatu, com espessura de até 50 metros, representa um extenso deserto de paleodunas com estratificação cruzada de grande porte que cobrem uma área superior a 1.500.000 km<sup>2</sup>, com afloramentos em toda a borda da Bacia do Paraná no Brasil, Paraguai, Uruguai e Argentina. É representada por arenitos quartzosos finos a médios, de coloração predominantemente rosada.

No Rio Grande do Sul, os arenitos da Formação Botucatu recobrem diferentes unidades: Formações Rio do Rasto, Santa Maria, Caturrita e Guará, cujas idades variam de Neopermiana a Neojurássica. Em outros estados, como Minas Gerais e Norte de São Paulo, os arenitos podem recobrir diretamente o embasamento. O contato superior desta unidade se dá com os vulcanitos da Formação Serra Geral. A presença freqüente de arenitos intertrápicos entre os primeiros derrames basálticos, evidencia a permanência do clima desértico e a existência de áreas-fonte.

A idade da Formação Botucatu no extremo sul da Bacia do Paraná é da ordem de 130 Ma.(Cretáceo Inferior), correspondendo à idade dos derrames vulcânicos. A grande variação de espessura apresentada pelos arenitos da Formação Botucatu no Rio Grande do Sul reflete uma paleomorfologia preservada pelo vulcanismo Serra Geral. Andreis *et al.* (1980) consideram o contato entre as Formações Botucatu e Serra Geral como concordante. Faccini *et al.* (1989) posteriormente agrupou os arenitos da primeira formação e os vulcanitos da Formação Serra Geral dentro da mesma seqüência estratigráfica.

A composição dos arenitos é bastante homogênea, resultado do transporte eólico e deposição em ambiente árido. Observa-se uma epimatriz, de ocorrência reduzida e composição caolinítica e cimentação silicosa e/ou carbonática que confere mais resistência à rocha.

A Formação Botucatu, constituída por dunas crescentes simples e compostas, associadas a dunas lineares complexas e depósitos interdunas subordinados, é característica de sistemas eólicos secos, nos quais a preservação de interdunas é reduzida, em função do permanente rebaixamento do lençol freático.

### 5.2.2 Formação Serra Geral

A Formação Serra Geral (138 a 128 Ma.) representa a maior província vulcânica de platô preservada do mundo, com mais de 1.200.000 de quilômetros quadrados de área e espessura máxima de 1.800 metros registrada no interior do Estado de São Paulo. Basaltos toleííticos constituem os litotipos dominantes, mostrando na zona centro meridional da Bacia intercalações com unidades ignimbríticas na porção superior da pilha (BELLIENI *et. al.*, 1984). No Rio Grande do Sul estes vulcanitos cobrem aproximadamente 70% da área do Estado, com espessuras significativas da ordem de 800 metros na região Nordeste, junto à escarpa da serra (ROISENBERG; VIERO, 2000).

O pacote básico é composto por derrames individualizados de espessuras entre 10 e 40 metros, que apresentam, freqüentemente, intercalações de arenitos intertrápicos da Formação Botucatu. A morfologia destas unidades eruptivas é muitas vezes marcada por uma zona basal com disjunção tabular e rara ocorrência de vidro vulcânico, zona central com disjunção colunar e zona superior com disjunção tabular e abundantes vesículas e corpos amigdalares. Estas estruturas primárias, combinadas com fraturamento tectônico, conferem grande porosidade e permeabilidade ao pacote, que constitui dos mais importantes aquíferos do centro-sul do Brasil.

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 até a fronteira de São Paulo (CHIES, 1991). 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 ácidas (ROISENBERG, 1989) é tipificada pela zona basal, com vidro vulcânico e brechas de fluxo, seguida de zona de disjunção tabular e zona central com disjunção colunar. Em direção ao topo segue-se um novo nível com disjunção tabular e a zona superior, rica em vesículas e amígdalas.

A seqüência é afetada intensamente pelo tectonismo rúptil que gera fraturamentos regionais e, combinados com as estruturas primárias, resultam em boa porosidade e permeabilidade das rochas.

Na Província Central da Bacia do Paraná, as seqüências vulcânicas mistas compreendem a associação de litotipos básicos alto e baixo-Ti e unidades ignimbríticas ácidas tipos Chapecó e Palmas. No setor meridional da Bacia, limitado pelo lineamento tectônico Rio Uruguai predominam os basaltos baixo-Ti sobrepostos ou intercalados com unidades ácidas do tipo Palmas.

Peate *et al.* (1992), utilizando uma classificação geoquímica para a seqüência de lavas da Bacia do Paraná, determinaram seis tipos de magmas basálticos distinguíveis através do quimismo (Baixo-Ti: Gramado, Esmeralda e Ribeira; alto-Ti: Urubici, Pitanga e Paranapanema). O mapeamento espacial destas variações torna possível determinar a estratigrafia interna do pacote de lavas em escala regional.

Análises  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  determinam que a duração do magmatismo foi entre 10 e 12 Ma com idades obtidas entre 138 e 127 Ma. Magmas quimicamente definidos

são diácronos e refletem diferentes áreas fontes subcrustais com distintas contribuições mantélicas, mais do que uma evolução temporal de magmas de uma única fonte (STEWART *et al.*, 1996).

### **5.3 Tectônica Rúptil**

A seqüência vulcano-sedimentar da Bacia do Paraná apresenta-se intensamente afetada por tectônica rúptil, e é marcada na paisagem regional pelo encaixamento de rios e riachos, entre outras feições. A interpretação de imagens de satélite, de radar e fotografias aéreas permitiu traçar uma densa trama de fraturamentos ortogonais, com direções predominantes de NNE e NNW (FIG. 5.1).

No domínio das rochas sedimentares, mais erodidas e desgastadas, os lineamentos são menos evidentes, enquanto no domínio das rochas vulcânicas a visualização é facilitada pelas características mecânicas das rochas.

Diques básicos encaixados nos fraturamentos de direção NW são freqüentes, com espessuras de até 5 metros, como nas exposições ao longo da RS-422, que dá acesso à localidade de Boqueirão do Leão (FIG. 5.2). O diabásio apresenta-se intensamente argilizado, mas ainda deixa reconhecer a margem resfriada e interações com a rocha encaixante, no caso, pelitos da Formação Santa Maria.

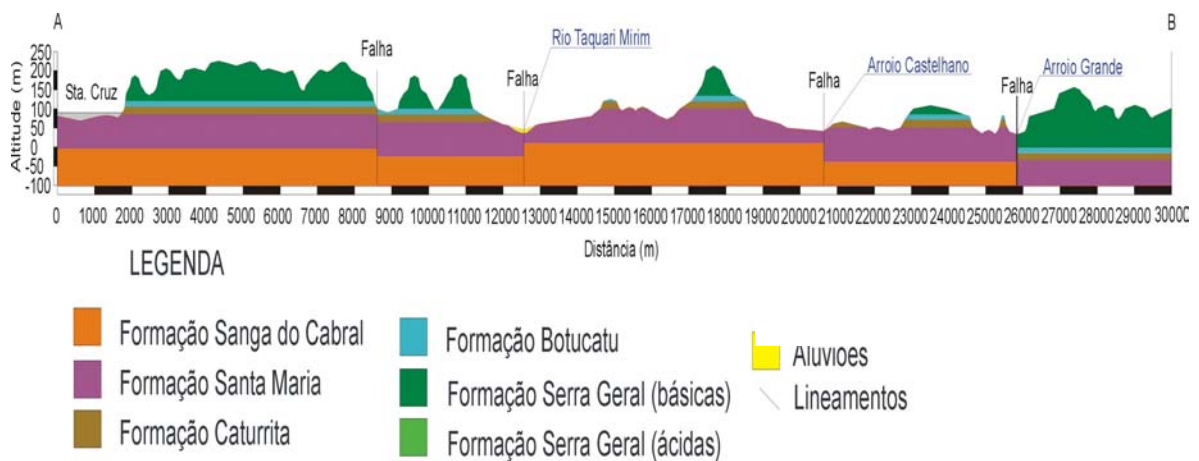
Trabalhos de campo foram realizados com a finalidade de avaliar a magnitude dos rejeitos de falhamentos. As altitudes do contato entre as Formações Botucatu ou Caturrita e a Formação Serra Geral constituíram referências nos trabalhos de campo.

**FIGURA 5.2 - Diques básicos que cortam a Formação Santa Maria, RS-422, próximo a Boqueirão do Leão, Mun. Venâncio Aires, RS**



A seção geológica AB de direção NE-SW, localizada na FIG. 2.1, foi elaborada a partir da cidade de Santa Cruz, integra as informações dos trabalhos de campo, coloca em evidência deslocamentos superiores a 100 metros ao longo de planos dos falhamentos NW (FIG. 5.3).

**FIGURA 5.3 - Seção Geológica A-B, direção SW-NE, a partir da cidade Santa Cruz do Sul**



Mesmo levando em consideração o ambiente deposicional das formações envolvidas e suas espessuras, é possível propor que os rejeitos observados colocam em contato formações geológicas distintas e, portanto, podem vir a interferir no trajeto das

águas subterrâneas, propiciando isolamento ou misturas de aquíferos. Deslocamentos verticais com direção NE não são descartados, mas estes não foram observados “*in loco*”. No entanto, os dados obtidos em sondagens profundas (TAB. 5.2) apontam rejeitos da ordem de 300 metros entre o bloco a Leste do Rio Taquari e o bloco a Oeste, onde situa-se a área estudada.



## **6. CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA DA ÁREA DE ESTUDO NO CONTEXTO REGIONAL**

### **6.1 O Sistema Aquífero Guarani**

O Sistema Aquífero Guarani (SAG) ocorre confinado em sua maior extensão, situando-se sob os basaltos da Formação Serra Geral e aparecendo livre apenas nas bordas da Bacia do Paraná. O SAG possui ampla distribuição no Sudeste e Sul do país, ocupando uma área total de 890.899 km<sup>2</sup>, desde o Mato Grosso do Sul até o Rio Grande do Sul. Os estudos mais recentes incluíram além dos aquíferos das Formações Botucatu e Pirambóia, também o do Grupo Rosário do Sul, quando então recebeu a denominação de SAG, visando uniformizar a hidroestratigrafia com os demais países do Cone Sul (CAMPOS, 1999). A espessura do SAG em sua porção confinada é muito variável. São citadas espessuras superiores a 600 m (ARAÚJO *et al.*, 1995, 1999, e ROSA F<sup>o</sup> *et al.*, 2005), podendo alcançar 1000 metros de profundidade (ROCHA, 1996, 1997), mas as médias situam-se entre 200 e 300 metros, diminuindo nas áreas aflorantes. A maior espessura é registrada em Cuiabá Paulista (SP), onde a Formação Serra Geral alcança a profundidade de 1930 metros.

A primeira base técnico-científica sobre o Sistema Aquífero Guarani, em nível regional da Bacia do Paraná, foi elaborada por Araújo *et al.* (1995). Este documento, que inclui um arcabouço hidrogeológico na escala 1:5.000.000, é composto de mapa de isópacas do aquífero, mapa estrutural do topo do aquífero, mapa de cotas potenciométricas e mapa de isotermas.

Trabalhos de cunho regional também foram apresentados por Araújo *et al.* (1999), evidenciando os grandes lineamentos estruturais como determinantes de fluxo e características físico-químicas das águas deste Sistema.

Portella Filho *et al.* (2002) destacam que os parâmetros hidrogeológicos no Estado do Paraná são controlados pela trama estrutural, interpretada a partir do processamento de dados aeromagnetométricos. Os dados hidrogeológicos e hidrogeoquímicos conduzem a caracterizar o sistema como uma mistura de diferentes proporções de águas dos Aquíferos Guarani e Serra Geral. Rosa Filho *et al.* (2005) discutem a importância dos falhamentos e intrusões de diques de diabásio na área em torno da charneira do Arco de Ponta Grossa que condicionam o fluxo subterrâneo e, conseqüentemente, a renovação da água armazenada no SAG.

Os diferentes grupos de águas resultam não só da evolução geoquímica natural das águas ao longo de sua trajetória através do aquífero, como também de condições geoestruturais particulares que confinam a água em reservatórios limitados, impondo tempos de residência mais prolongados e causando uma maior concentração de sólidos totais dissolvidos. Os estudos de Giampá; Franco F<sup>o</sup> (1982) fazem referência à ocorrência de elevadas concentrações de fluoretos nas águas subterrâneas da Formação Serra Geral. Gouvêa da Silva *et al.* (1982) apresentam as características hidrogeoquímicas do aquífero Botucatu no Estado de São Paulo. Este aquífero apresenta águas de caráter bicarbonatado magnésiano a misto nas porções menos confinadas e evoluindo para águas bicarbonatadas sódicas e cloretadas e sulfatadas sódicas onde o aquífero apresenta condições de maior confinamento.

Com base nos dados apresentados por Silva *et al.* (1985), Kimmelman *et al.* (1986; 1987; 1988 e 1989) e Silveira; Silva Jr. (2002) em várias porções do aquífero (São Paulo, Paraná, Goiás, Mato Grosso do Sul, Santa Catarina e Rio Grande

do Sul (TAB. 6.1), a água subterrânea do SAG foi caracterizada isotopicamente como originada por infiltração da precipitação nas áreas de recarga, posicionando-se muito próxima da reta meteórica mundial para  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ . Os dados de  $\delta^2\text{H}$  variam desde -28‰ a -67‰ e os dados de  $\delta^{18}\text{O}$  variam desde -9,8‰ a -6,3‰, formando uma tendência de valores mais negativos com o aumento da profundidade. Segundo os mesmos autores, o aumento do tempo de residência deixa as águas mais mineralizadas.

**TABELA 6.1**  
**Caracterização isotópica do Aquífero Botucatu – Bacia do Paraná**

<i>Região da bacia</i>	<i><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰</i>	<i><math>\delta^2\text{H}</math> ‰</i>	<i>Idade por <math>^3\text{H}</math> e <math>^{14}\text{C}</math> (ano)</i>	<i>Observações</i>
Parte NE	- 8,1 - -9,6	- 56 - - 67	17.000 – 38.000 a.	Valores de $^{18}\text{O}$ e $^2\text{H}$ muito depletados: indicam aleoclima durante a época de recarga
Parte NW	- 5,7 - - 6,8	- 32 - - 47	Moderna – 3124 a.	Valores similares ao da chuva, indica condições pouco ou não confinantes
Parte central	- 6,6 - - 8,7	- 42 - - 59	Recente	Aquífero confinado, com recarga recente
Extremo SE	- 4,8 - - 6,2	- 28 - - 40	Maior parte amostras idade recente	Aquífero não confinado e pouco confinado
Extremo SW	- 5,3 - -6,0	-32 - -47	Mistura de água nova e velha com idade média de 18.000 a.	Aquífero não confinado e pouco confinado
Chuva atual	- 6,4 – Cuiabá - 4,85 - P.Alegre -7,1 - S. Paulo			

FONTE: Silveira; Silva Jr. (2002)

As águas das porções mais confinadas são preferencialmente bicarbonatadas sódicas, possuem temperatura mais elevada e resíduo seco maior. Neste contexto, os isótopos também indicaram uma gradação entre as águas de menor confinamento (valores de  $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$  menos negativos) para as de maior confinamento (valores de  $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$  mais negativos e depletados). Dados de  $\delta^{13}\text{C}$  também distinguem as áreas mais confinadas (valores menos negativos) das áreas de recarga (valores mais negativos, em função da interação com a biota). Datação destas águas por  $^{14}\text{C}$  e  $^3\text{H}$

confirmaram idades variáveis entre as bordas Norte e Oeste da bacia (Goiás e Mato Grosso do Sul) com idades de 500 a 2.000 anos, até a borda Leste (São Paulo e ao longo da calha do Rio Paraná), onde as idades alcançam até 38.000 anos, indicando um aumento gradual da idade das águas deste aquífero para a parte central da bacia, segundo a calha do rio Paraná. Nas áreas centrais, mais confinadas, anomalias de fluoreto podem ser correlacionadas com a idade mais elevada do aquífero.

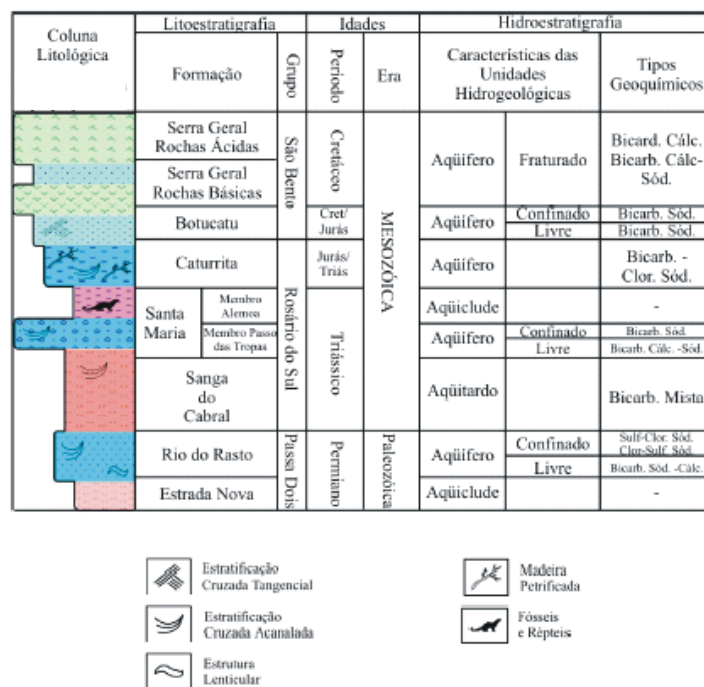
Kimmelmann *et al.* (1989) sugerem que a origem do fluoreto pode estar relacionada com a percolação de água pelo basalto, o que explicaria a concentração deste elemento e a idade das águas. Já Sracek; Hirata (2002) confirmam o padrão de depleção de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  para gradientes crescentes de profundidade, sendo que as altas concentrações de fluoreto não podem ser explicadas por evaporação, pois as amostras apresentam baixos valores de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , sugerindo o processo de dissolução de fluorita determinado por troca de cátions como provável origem do mecanismo de entrada do fluoreto no sistema. No entanto, os autores indicam não ter sido possível precisar se o processo acontece diretamente na Formação Botucatu e Pirambóia ou na Formação Serra Geral sobrejacente.

Uma visão regional circunscrita ao Rio Grande do Sul tem sido apresentada aprofundando as questões do controle estrutural sobre a dinâmica das águas subterrâneas e seu comportamento geoquímico. Destacam-se os trabalhos de Lisboa (1996), com enfoque no Aquífero Serra Geral, e apresenta a compartimentação deste aquífero em três unidades hidrogeológicas com base em critérios aerofotogramétricos. Machado; Faccini (2004) definem quatro compartimentos estruturais na área de abrangência do Sistema Aquífero Guarani, delimitados por grandes sistemas de falhamentos, e apresentam a caracterização hidrogeoquímica para cada compartimento.

Freitas *et al.* (2005) publicam o mapa hidrogeológico do Rio Grande do Sul, como resultado do trabalho da CPRM e o cadastro georreferenciado – SIAGAS (Sistema de Informação de Águas Subterrâneas), com a caracterização hidroquímica inicial dos principais aquíferos do estado. Na área em estudo, os autores designam o Sistema Aquífero Santa Maria, que entre outras características, destacam a presença de salinidade entre 50 e 500 mg L<sup>-1</sup>, que em porções mais confinadas pode atingir até 2000 mg L<sup>-1</sup>, e teores de flúor acima do limite de potabilidade.

As unidades litoestratigráficas que compõem o SAG no Rio Grande do Sul se diferenciam do restante da Bacia do Paraná. O Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul é constituído pelo aquífero da Formação Botucatu e ainda pelos aquíferos do Grupo Rosário do Sul, integrado pelas Formações Sanga do Cabral, Santa Maria e Caturrita (FIG. 6.1).

**FIGURA 6.1 - Hidroestratigrafia para os aquíferos da região central do Rio Grande do Sul**



FONTE: Machado (1998)

O Aquífero Santa Maria tem sido alvo de discussão e pesquisas devido à presença de freqüentes anomalias de fluoreto nas águas subterrâneas e a necessidade de abastecer as populações residentes na região central do estado com águas de boa qualidade.

Estudos hidrogeológicos têm sido desenvolvidos, tendo como área de detalhamento a cidade de Santa Maria, e ressaltam o padrão estrutural complexo que atinge a dinâmica das águas subterrâneas locais (GIARDIN; FACCINI, 2002 e 2004). A direção geral do fluxo no aquífero da Formação Santa Maria é resultado de direções de paleocorrentes (Sul para Norte) e vetores de anisotropia produzidos pelos falhamentos NW. Observam que os rejeitos verticais (58,50 e 40,00 m) produzidos pelos falhamentos NW são de maior magnitude que a espessura média do aquífero (29,47 m) na região, determinando a comunicação hidráulica entre os blocos através de fraturas e falhas.

Machado (2005) divide o aquífero estudado em duas unidades hidroestratigráficas, que se diferenciam pelo posicionamento espacial e estratigráfico e pelas características hidroquímicas. Distingue a Unidade Hidroestratigráfica Passo das Tropas I, que agrupa águas bicarbonatadas sódicas e, com menor freqüência, cálcicas, da Unidade Hidroestratigráfica Passo das Tropas II que apresenta águas bicarbonatadas sódicas a cloretadas sódicas, estas últimas, freqüentemente, são relacionadas aos elevados valores de fluoreto.

Hipóteses para explicar a origem dos teores de fluoreto nas águas subterrâneas da Formação Santa Maria são apresentadas por pesquisadores como Lobo *et. al.* (1998) que sugerem relação das elevadas concentrações de fluoreto com domo salino nas nascentes do Rio Pardinho. Segundo os autores esta estrutura explicaria a faixa anômala desde Candelária até Venâncio Aires, mas não é comprovada.

Silvério da Silva *et al.* (2002) detalham a hipótese do enriquecimento de flúor das águas subterrâneas estar relacionada ao intemperismo de biotita oriunda dos granitóides e que sofreram processos de caolinização. Os autores também referem, localmente, ocorrências de répteis fósseis que podem enriquecer a matriz dos ossos em até 31000 ppm de flúor e são responsáveis, em parte, pelo teor médio de flúor das rochas da Formação Santa Maria (567 ppm). Registram em dique de diabásio no Município de Venâncio Aires, a presença de minerais como imogolita e alofano ( $\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$  e  $(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente), e teores de fluoreto da ordem de 1400 ppm. As rochas encaixantes do dique também mostraram valores alterados e decrescentes de flúor, a partir do corpo ígneo básico (1083 ppm a 0,10 m de distância; 487 ppm a 10 metros).

Martinez; Silvério da Silva (2004) em pesquisas na região de Santa Cruz do Sul determinam a vulnerabilidade dos aquíferos presentes e localmente relacionam as concentrações de fluoreto à ação antropogênica, sem precisar a fonte industrial.

## **6.2 Caracterização Hidrogeológica da área de estudo**

Nos Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, a captação de água subterrânea se faz em dois sistemas aquíferos principais: o compartimento do planalto capta águas do Aquífero Fraturado Serra Geral, normalmente de boa qualidade, alta vazão e baixos teores de flúor. Os Aquíferos Botucatu e Caturrita possuem exposição restrita à escarpa da serra, atuando como áreas de recarga. No compartimento da depressão, o Aquífero da Formação Santa Maria é o mais importante e procurado e constitui o alvo dos estudos de detalhamento que se apresentam a seguir.

Os dados geológicos, estratigráficos e hidrogeológicos sumarizados na TAB. 6.2, indicam as fácies sedimentares que podem constituir reservatórios de águas subterrâneas.

**TABELA 6.2**  
**Características hidrogeológicas e geológicas da área de estudo**

<i>Formação Geológica</i>	<i>Litofácies</i>	<i>Espessura (m)</i>	<i>Ambiente Depositional</i>	<i>Comportamento Hidrogeológico</i>
<b>Serra Geral</b>	Rochas efusivas básicas e ácidas	até 1800	Derrames continentais	Aquífero fraturado
<b>Botucatu</b>	Arenitos quartzosos finos a médios, 100%	50	Dunas simples e compostas e depósitos interdunas. Sistemas eólicos secos	Aquífero granular
<b>Caturrita</b>	Arenito sub-arcoseano, até 79% Pelitos 20 a 40% Ruditos 1%	60	No topo, canais entrelaçados; Intermediário, canais meandrantés; Na base, canais fluviais isolados, anastomosados em planície de inundação	Aquífero granular
<b>Santa Maria</b>	<b>Membro Alemoa</b> Pelitos 100%, siltitos argilosos. Lentes de arenitos localizadas.	55	Planícies e depósitos de canais fluviais. Episódios de inundação. Estações secas e úmidas alternadas	Aquífero ou aquíclode
	<b>Membro Passo das Tropas</b> Arenitos 79% Pelitos 12% Ruditos 9%		30 a 45	

A percolação das águas no Aquífero Santa Maria, através de arenitos do Membro Passo das Tropas, é condicionada pela natureza deposicional da unidade, pelas discontinuidades físicas entre as camadas (contatos) e pela tectônica rúptil. A geometria interna deste aquífero é marcada pela distribuição irregular de lentes arenosas (depósitos de canais fluviais perenes do tipo entrelaçado) e estratos síltico-argilosos (depósitos de planície de inundação), que determinam variação nas propriedades hidráulicas do sistema.

A fragmentação promovida pela tectônica rúptil que afeta a área pode influenciar na segmentação das camadas arenosas, determinando o confinamento ou interconexão com outros aquíferos, mais superficiais ou mais profundos, colocando

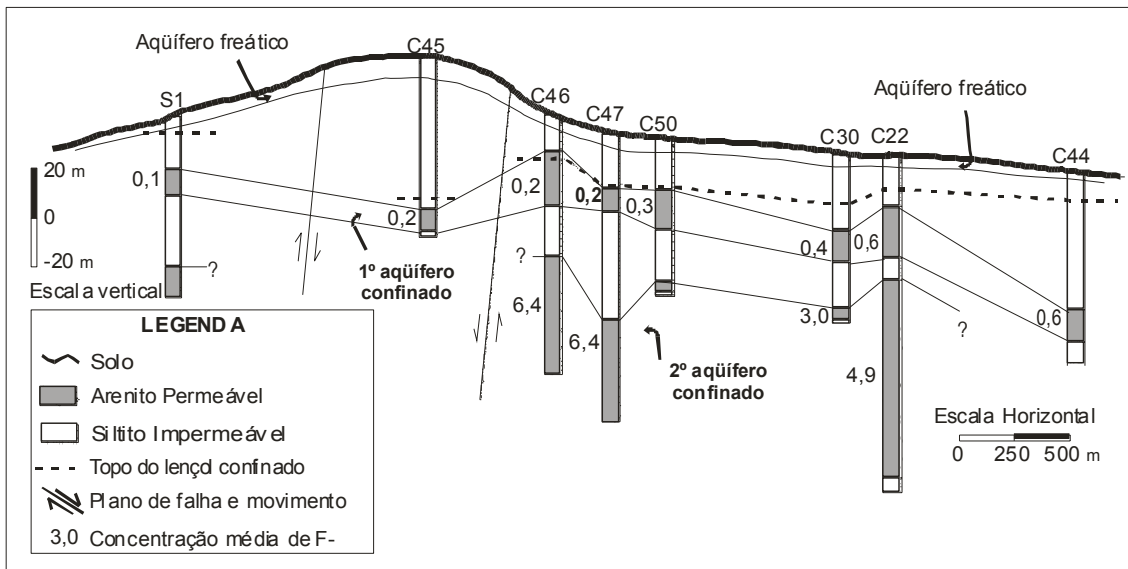


camadas de características diversas lado a lado, possibilitando a ocorrência de misturas de águas.

O exame de seções hidrogeológicas, localizadas na FIG. 2.1, elaboradas a partir de dados construtivos de poços profundos, ilustram as diferentes situações encontradas no Aquífero da Formação Santa Maria.

A seção C-D situa-se na cidade de Venâncio Aires (FIG. 6.2) e permitiu, através do registro histórico dos poços produtivos, apresentar dados médios de concentração de fluoreto, sendo a única seção em que são obtidas informações da profundidade de coleta da amostra de água, e duas camadas-reservatório são distinguidas pelos teores de fluoreto. Nas demais seções, pela ausência desta informação, a composição das águas subterrâneas representa a mistura de uma ou mais entradas de água.

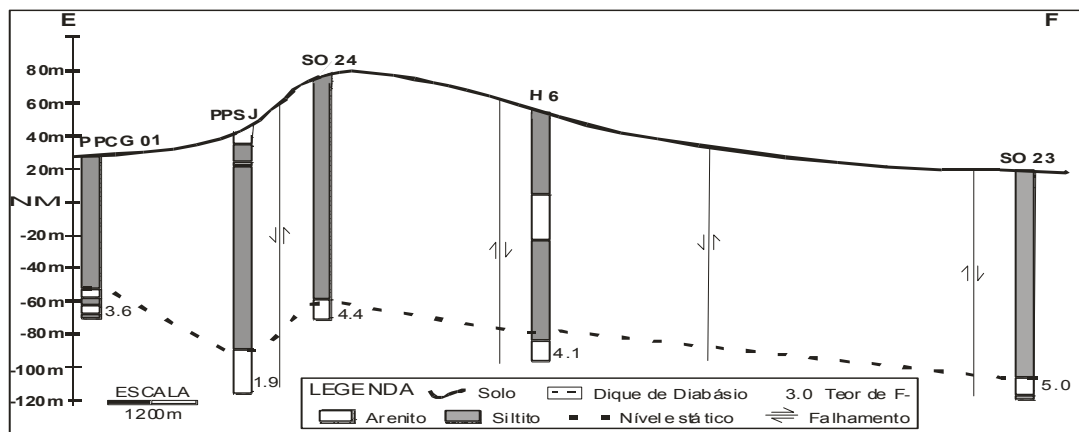
**FIGURA 6.2 - Seção hidrogeológica C-D, cidade de Venâncio Aires, RS**



O levantamento geológico-estrutural da área abrangida pela seção hidrogeológica E-F (FIG. 6.3) e as características hidrogeoquímicas das águas

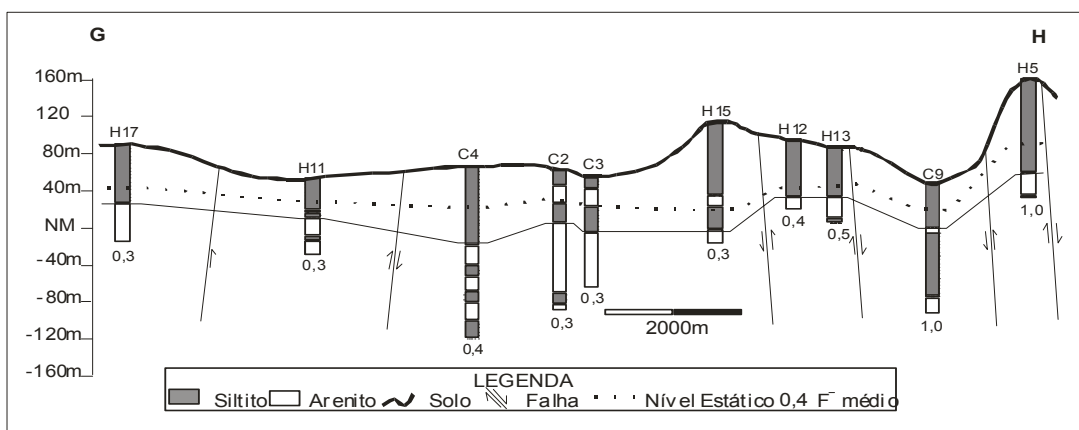
subterrâneas permitiram identificar uma micro-região de composição anômala que pode constituir um bloco individualizado (Bloco Campo Grande - Estância Nova), cujos limites não são precisamente determináveis no presente estudo. Neste caso, unicamente a camada-reservatório mais profunda é registrada até profundidades de 140 metros, mantendo elevadas concentrações de fluoreto, com valores registrados no intervalo de 4 a 6 mg L<sup>-1</sup>.

**FIGURA 6.3 - Seção hidrogeológica E-F na área Campo Grande–Estância Nova, Venâncio Aires, RS**



As seções hidrogeológicas G-H (FIG. 6.4) e I-J (FIG. 6.5), na cidade de Santa Cruz, ilustram a variabilidade de espessura da camada aquífera arenosa (Membro Passo das Tropas).

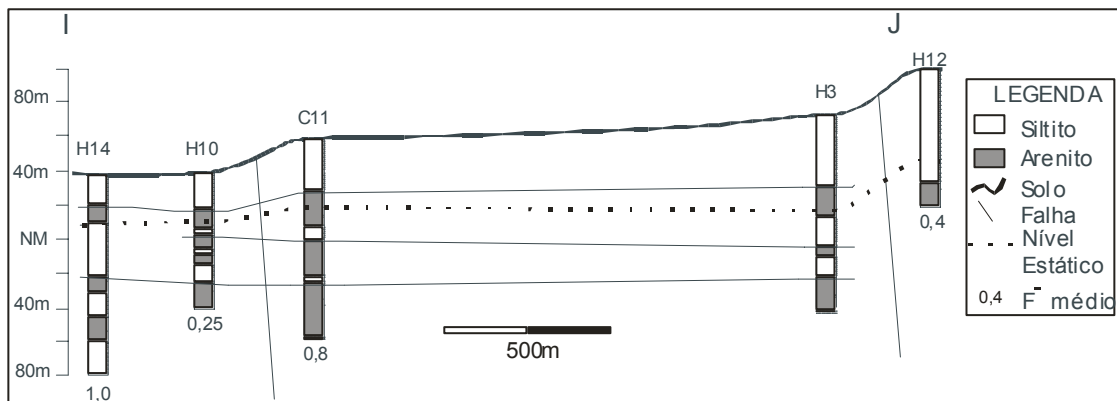
**FIGURA 6.4 - Seção hidrogeológica G-H, Santa Cruz do Sul, RS**



Teores crescentes de fluoreto são observados ao Norte, na secção G-H, e aparentemente estão relacionados ao isolamento de porções do aquífero por falhamentos e podem refletir a mistura de águas ao longo dos planos de descontinuidade rúptil.

A seção I-J (FIG. 6.5) é ortogonal a seção G-H, tendo o poço H12 em comum. Observa-se que nesta direção (O-L) as camadas aquíferas apresentam maior continuidade, com variações somente na espessura dos estratos, e apesar do número reduzido de poços com teores de fluoreto, assinalam para um enriquecimento neste íon no sentido Oeste.

**FIGURA 6.5 - Seção hidrogeológica I-J, cidade de Santa Cruz do Sul, RS**



As características geológicas e hidrogeológicas do Aquífero Santa Maria apontam para um forte controle estrutural das anomalias de fluoreto. Nos próximos capítulos descreve-se a distribuição do flúor em superfície e em profundidade buscando subsídios para discussão das hipóteses de proveniência do flúor.

## 7 DISTRIBUIÇÃO DO FLÚOR NO ESPAÇO RURAL

Os dados apresentados no presente capítulo refletem trabalhos desenvolvidos nas áreas com elevados teores de fluoreto nas águas subterrâneas do aquífero da Formação Santa Maria dos Municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires. A dinâmica do flúor no ambiente superficial e subsuperficial é avaliada através da amostragem em plantas de tabaco, fertilizantes, solos e águas subterrâneas freáticas.

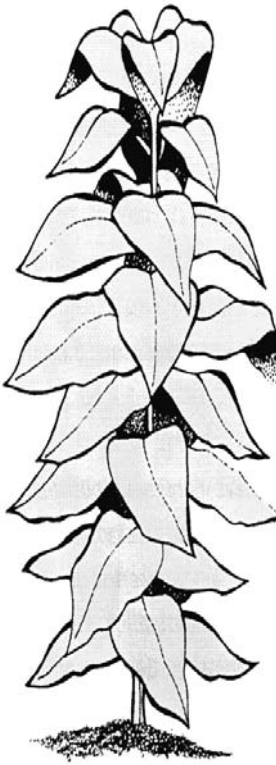
### 7.1 O Flúor nas Plantas de Tabaco

O cultivo do tabaco constitui a principal atividade agrícola da região, como demonstram dados apresentados no capítulo 4, onde é detalhada esta atividade econômica. Amostras de tabaco, coletadas em quatro diferentes localidades (TAB. 2.2), foram analisadas para flúor, utilizando-se dois métodos de extração. A extração ácida indica o flúor disponível com posicionamento mais externo nas cadeias orgânicas da planta e, portanto, reflete uma extração parcial. A extração total é realizada por fusão alcalina e indica o conteúdo total de flúor presente na amostra.

As maiores concentrações de flúor foram encontradas nas raízes e folhas secas em estufa de fumo, respectivamente  $38,8 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $40,0 \mu\text{g g}^{-1}$ , valores estes obtidos pela extração total (FIG. 7.1).

Os dois métodos de extração utilizados apresentaram baixa relação dos resultados, não permitindo estabelecer correlações. Em qualquer situação, os teores de flúor relatados são bastante baixos, principalmente, nas partes verdes da planta de tabaco, utilizadas na fabricação de cigarros.

FIGURA 7.1 - Concentração de flúor ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em tabaco (Mun. Venâncio Aires, RS)

	<i>Tange- rina</i>	<i>Campo Grande</i>	<i>Estância Nova</i>	<i>São João</i>	<i>Método extração</i>	
		3,1	9,2	3,0	3,5	
	11,3	15,8	14,8	10,0	Fusão alcalina	
	3,3	3,8	3,3	-	Abertura ácida	<b>Folha seca</b>
	12,6	40,0	14,8	-	Fusão alcalina	
	2,7	3,5	2,7	7,6	Abertura ácida	<b>Caule</b>
	-	10,6	29,0	6,6	Fusão alcalina	
	3,2	3,5	3,8	6,8	Abertura ácida	<b>Raiz</b>
	9,0	17,4	38,8	14,2	Fusão alcalina	

O padrão de enriquecimento de flúor nas raízes também é relatado para várias outras espécies vegetais como gramíneas (LOGANATHAN *et al.*, 2001). Enriquecimento de flúor nas partes verdes das plantas tem sido detectado nas folhas dos chás chineses (XIE *et al.* 2001) provocando sérias repercussões na saúde bucal e óssea dos consumidores de infusões preparadas a partir de folhas da planta.

## 7.2 O Flúor e os Elementos-traço em Fertilizantes

A presença de flúor migrável nos fertilizantes produzidos em Rio Grande, RS e em Porto Alegre, RS foi avaliada por Mirlean *et al.* (2001), durante o

desenvolvimento desta pesquisa, constituindo fonte potencial de contaminação de solos, ar e águas subterrâneas e superficiais.

Os resultados das análises apontam que a rocha fosfática e os produtos dela derivados possuem elevadas concentrações de flúor total (TAB. 7.1). Comparando-se os teores encontrados na rocha fosfática com os fertilizantes verifica-se que estes ainda mantem 25 a 50% da concentração original. O mesmo trabalho confirma que a extração por 0,5M ácido cítrico é a maior para determinação do flúor total em relação às extrações por 0,25% HCl e por água, este considerado o meio menos eficiente. A extração por ácido clorídrico parece mais próxima das condições naturais de extração do flúor pela precipitação atmosférica e pelas soluções de horizontes húmicos dos solos. Mesmo sendo menor a extração por água ainda é importante para demonstrar a potencialidade de contaminação das águas superficiais e subterrâneas com flúor.

**TABELA 7.1**

**Concentrações de Flúor extraível de produtos fosfatados e matéria-prima de fertilizantes produzidos no Rio Grande do Sul (em mg kg<sup>-1</sup>)**

<i>Amostras</i>	<i>Local de coleta</i>	<b>Tipo de Extração</b>		
		<i>0,25 % HCl</i>	<i>0,5M Ácido Cítrico</i>	<i>Água</i>
<b>Rocha</b>	POA1	18196	32270	254
	RG1	38222	42074	266
	RG2	40034	39900	266
<b>NPK</b>	POA2	18196	22852	10442
	RG3	4910	9000	1810
	RG4	16200	17060	934
<b>MAP</b>	POA3	9260	8974	6736
<b>DAP</b>	POA4	4064	7076	4872
<b>SSP</b>	POA5	21670	19062	3624
<b>STP</b>	POA6	17778	18476	5990

FONTES: Mirlean *et al.* (2001)

Legenda: Rocha (concentrado fosfático); NPK: Fertilizante Nitrogênio-Fósforo-Potássio; MAP- fosfato monoamônio; DAP- fosfato diamônio; SSP- superfosfato simples; STP- superfosfato triplo; RG – Rio Grande; POA – Porto Alegre.

Cálculos ponderados permitem deduzir que 1 kg de fertilizante aplicado no campo, sob condições geoquímicas favoráveis, pode poluir 3,5 m<sup>3</sup> de água, até o limite aceitável de 1,5 mg L<sup>-1</sup>, sem levar em consideração as propriedades adsorptivas dos solos.

No presente trabalho foram analisadas amostras de fertilizantes NPK empregados nas lavouras de tabaco da área em estudo (TAB. 7.2). Os teores de flúor encontrados com abertura de amostra por fusão alcalina são relacionáveis aos resultados obtidos com extração ácida (MIRLEAN *et al.*, 2001).

**TABELA 7.2**  
**Teor de fluoreto em amostras de fertilizantes NPK empregados na área em estudo**

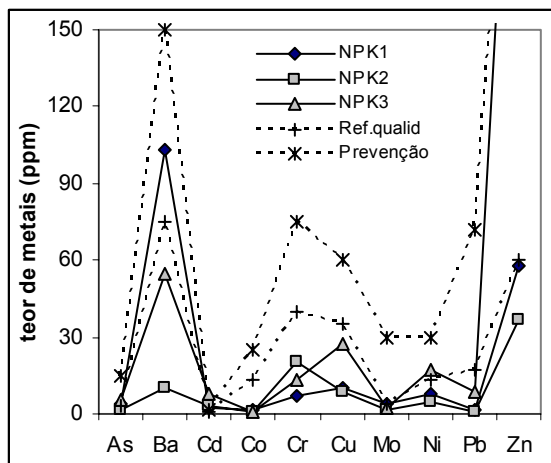
<i>Amostra</i>	<i>Formulação N-P-K</i>	<i>Localidade de coleta e ano de amostragem</i>	<i>F<sup>-</sup> (ppm)</i>
NPK1	10-16-20	Estância Nova (2003)	8608
NPK2	10-16-20	Campo Grande (2003)	11902
NPK3	8-18-20	Estância Nova (2004)	9785

Elementos-traço foram analisados em amostras de fertilizantes (ANEXO 1). Os dados são representados e comparados com valores de referência em solos (CETESB, 2005) (FIG. 7.2), levando-se em consideração somente os elementos acompanhados pelos órgãos ambientais reguladores, como comprometedores à qualidade do meio ambiente e à saúde humana.

Os teores de elementos-traço (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn) em amostras de fertilizantes encontram-se, em geral, abaixo ou próximos dos limites estabelecidos como referência de qualidade (RQ) para solos (CETESB, 2005). Os teores de Ba na amostra NPK1 (103 ppm) estão acima deste valor (RQ Ba= 75 ppm). Já as amostras de fertilizantes NPK1, NPK2 e NPK3 apresentam concentrações de cádmio de 2,1, 3,4, e 7,8 ppm acima dos valores de prevenção (VP = 1,3 ppm) e do

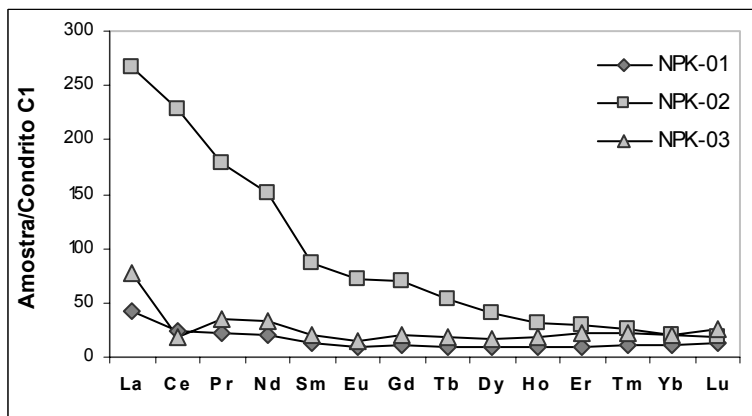
valor que indica intervenção agrícola (IA = 3 ppm). A amostra NPK 3 apresenta teores de Ni (17 ppm) e de Zn (312 ppm) acima dos limites (RQ Ni = 13 ppm e VP Zn = 300).

**FIGURA 7.2 - Distribuição de metais em fertilizantes. Valores de referência (CETESB, 2005)**



As concentrações dos Elementos de Terras Raras nos fertilizantes (FIG. 7.3 e ANEXO 1), normalizados pelo condrito C1 (ANDERS;GREVESSE, 1989), indicam que duas amostras possuem comportamento similar (NPK1 e NPK3), com padrão de distribuição homogêneo das Terras Raras Leves e Pesadas. Na amostra NPK2 é notável o enriquecimento de ETR Leves em relação às Pesadas.

**FIGURA 7.3 - Distribuição de ETR em amostras de fertilizantes NPK**





### 7.3 O Flúor no Perfil de Solo

Os perfis de solos nas áreas de monitoramento apresentam até 6 metros de espessura. Os perfis realizados mostram o horizonte mais superficial (A) muito alterado pelas condições da atividade agrícola intensiva, sendo escassa a matéria orgânica incorporada ao solo; o horizonte B, geralmente mais argiloso, possui cores avermelhadas, evoluindo, freqüentemente de forma gradual para o horizonte C, que se distingue pelo aspecto compacto, preservando parte das feições originais da rocha-mãe. Os perfis de solo amostrados nos poços de monitoramento constam do ANEXO 3.

O argilomineral dominante nos solos da área é a esmectita e, em menor proporção, caolinita (TABELA 7.3). A esmectita destaca-se das demais espécies de argilominerais pela maior capacidade de troca catiônica–CTC (Sposito, 1989). Esta propriedade é relacionada à quantidade total de cátions retidos pelo material sólido, sob condições de pH próximas ao natural. O mesmo autor indica que a capacidade de troca de ânions–CTA varia, em média, 10% em relação a CTC.

**TABELA 7.3**

**Granulometria e composição mineralógica semi-quantitativa da fração argila (< 2µm) dos solos da área em estudo**

<i>amostra</i>	<i>Esmectita</i>	<i>Ilita</i>	<i>Caolinita</i>	<i>% Areia-Silte-Argila</i>		
<i>Pmt1-1</i>	62	0	38	54	37	9
<i>Pmt1-2</i>	45	0	47	33	47	20
<i>Pmt1-3</i>	33	9	58	36	43	21
<i>Pmt1-4</i>	9	9	82	41	52	7
<i>Pmcg3-1</i>	49	13	39	8	82	10
<i>Pmcg3-2</i>	50	22	28	3	66	31
<i>Pmcg3-3</i>	20	58	22	2	64	34
<i>Pmcg3-4</i>	95	3	2	0	74	26
<i>Pmen5-1</i>	81	5	14	18	78	3
<i>Pmen5-2</i>	65	18	17	20	74	6
<i>Pmen5-3</i>	97	2	1	16	80	4
<i>Pmbf7-1</i>	50	0	50	25	74	1
<i>Pmbf7-2</i>	35	6	59	18	78	4
<i>Pmbf7-3</i>	25	5	70	17	73	10
<i>Pmbf7-4</i>	0	29	71	12	81	7
<i>Pmbf7-5</i>	40	20	40	3	88	9

Texturalmente, os solos da área em estudo apresentam-se com granulometria siltica francamente dominante, à exceção do perfil de solos da área Tangerina (Pmt1). Neste perfil de solo, a areia domina no primeiro intervalo e nos demais está significativamente presente (área localizada próxima de morro testemunho da Formação Botucatu e Serra Geral).

A área considerada como branco de fertilização e desprovida de contaminação por flúor foi escolhida em local de mata nativa e sem história de cultivo agrícola, localizada no atual campus da Universidade de Santa Cruz (UNISC), em Venâncio Aires. O perfil de solo amostrado representa horizontes de zona vadosa e desenvolve-se sobre topografia em forma de colina mamelonar da Formação Santa Maria (TAB. 7.4).

**TABELA 7.4**  
**Horizontes de solo e teor de flúor em área não contaminada do campus da UNISC, Venâncio Aires, RS**

<i>Profundidade amostrada (m)</i>	<i>Descrição da amostra</i>	<i>F- (mg kg<sup>-1</sup>)</i>
0-0,20	Horizonte A, areno-argiloso, cor castanha escura	161
0,50-0,75	Horizonte B, argiloso, cor castanho-avermelhada; umidade aos 60 cm	317

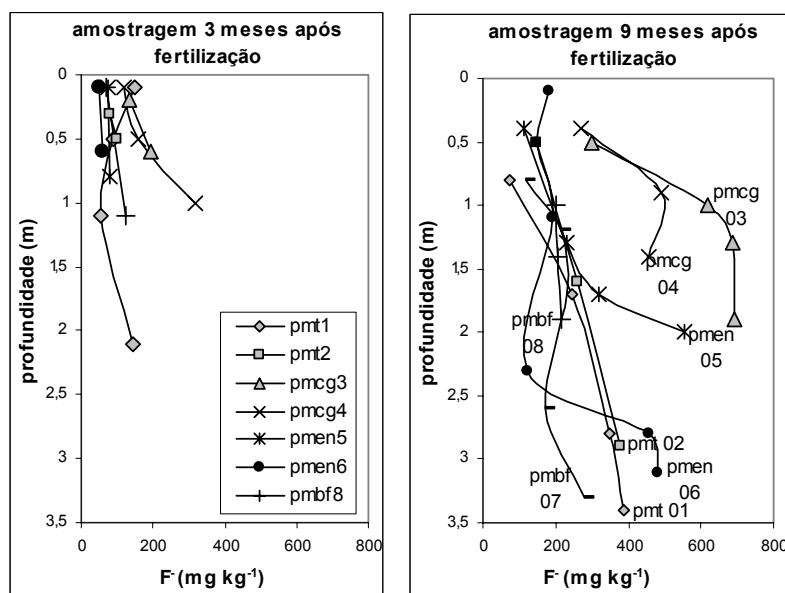
Ao comparar as concentrações de flúor nos solos da área nativa com os solos atualmente cultivados com tabaco observa-se que o valor na amostra de solo mais profunda da área nativa (317 mg kg<sup>-1</sup> F<sup>-</sup>) é próximo dos valores observados nas áreas cultivadas (FIG. 7.4), o que aparentemente indica que nos solos argilosos da Formação Santa Maria a mobilidade do flúor é limitada.

Nas áreas cultivadas, as concentrações de flúor em solos da zona vadosa oscilam entre 48 e 317 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto em perfis mais profundos de solos, que ultrapassam esta zona, podem alcançar até 693 mg kg<sup>-1</sup>. Os resultados das análises

químicas apontam para um relativo enriquecimento de flúor em profundidade, associado aos horizontes de maior CTC, maior conteúdo de alumínio e caráter mais argiloso (ANEXO 1). Loganathan *et al.* (2001) relatam o enriquecimento de flúor derivado de fertilizantes na camada mais superficial de solo e a migração deste elemento para os horizontes mais argilosos, localizados na base do perfil de solo. No caso em estudo, não é evidente um aumento de valores de flúor nos primeiros 10 cm de solo.

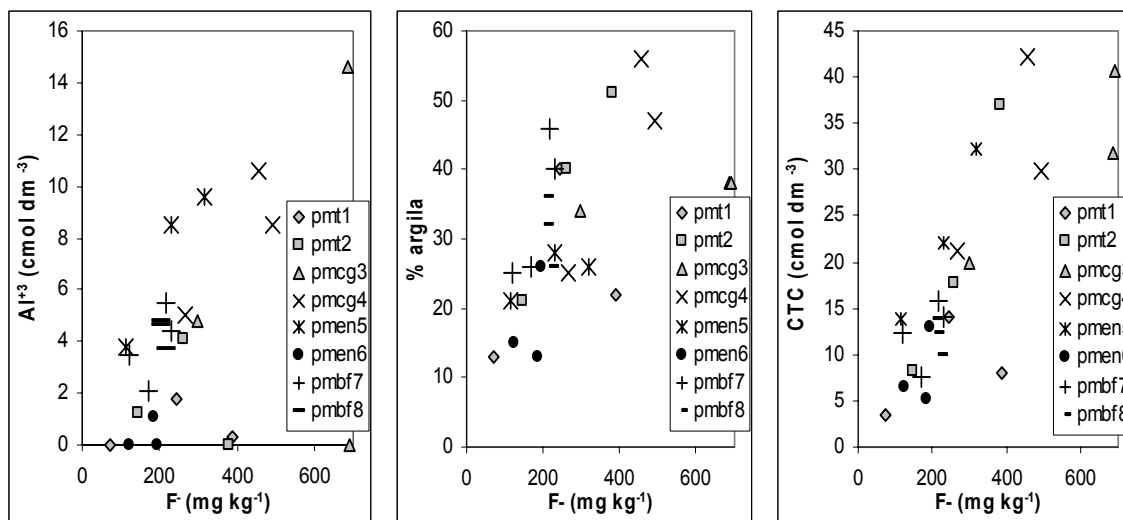
Para entender a dinâmica do flúor no solo foram realizadas duas amostragens, a primeira 3 meses após a fertilização e outra 9 meses após a fertilização (FIG. 7.4). Observa-se que ocorre aumento dos teores de flúor entre a primeira e a segunda amostragem para profundidades semelhantes, bem como um aumento relativo das concentrações em profundidade.

**FIGURA 7.4 - Distribuição das concentrações de flúor nos perfis de solo em áreas cultivadas**



As concentrações de flúor correlacionadas com o teor de alumínio, a proporção de argilas e CTC são apresentadas na FIG. 7.5. Estes parâmetros mostram relações positivas com o flúor e governam a distribuição deste elemento nos solos locais.

**FIGURA 7.5 - Concentração de flúor vs alumínio, % argila e CTC nos solos cultivados**



Os dados apresentados indicam que a incorporação de flúor, a partir da fertilização, constitui vetor potencial de contaminação do solo e do aquífero subjacente. Com a finalidade de avaliar este potencial foram conduzidos testes de adsorção e de lixiviação de flúor em solos representativos da zona vadosa que constam do Trabalho nº 1, cujo resumo expandido é apresentado a seguir. O estudo desenvolvido neste trabalho busca subsidiar a discussão do destino da carga de flúor associada ao uso anual de fertilizantes nas lavouras de tabaco da região pesquisada.

**7. 4 Discussão dos resultados referentes ao Trabalho nº 1: “Fluoride anomalies in groundwaters from the Santa Maria Formation, Guarany Aquifer System, Southern Brazil. Does fluorine-rich fertilizer contaminates the bedrock aquifer system?”\***

MARIMON, M.P.C.; ROISENBERG, A.; VIERO, A.P.; CAMARGO, F.A.

\* - Submetido ao periódico “*Environmental International*”

Este estudo foi desenvolvido a partir do monitoramento de solos e do aquífero freático com o objetivo de investigar a hipótese de contaminação das águas deste aquífero pelo uso intensivo de fertilizante fosfatado em solos desenvolvidos sobre a Formação Santa Maria.

#### 7.4.1 Metodologia

Foram selecionadas quatro áreas para monitoramento do aquífero freático e de solos, a partir do banco de dados de 690 poços localizados nos municípios de Venâncio Aires e Santa Cruz do Sul. O critério básico para a escolha das áreas levou em consideração teores de fluoreto superiores a  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  no aquífero confinado.

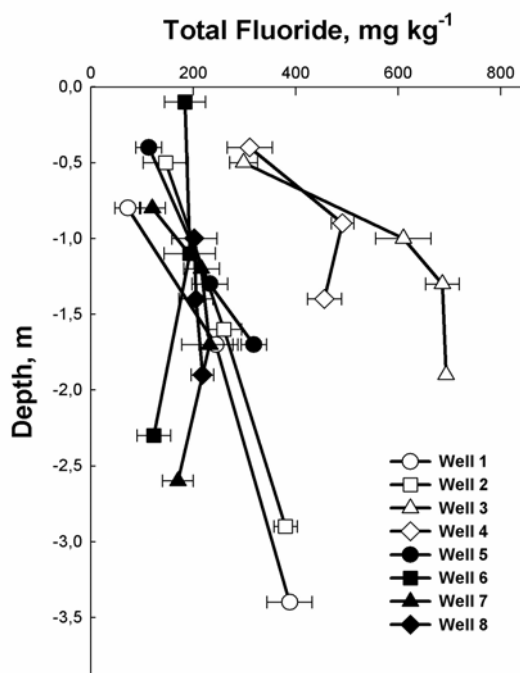
Nas quatro áreas selecionadas para monitoramento do aquífero freático foram instalados dois poços de monitoramento por área, buscando-se posicionamento a montante e a jusante das áreas plantadas, realizando-se coletas de água durante período de 2 anos.

Foram coletadas amostras de solos representativos da zona vadosa, 3 meses após a fertilização, e do perfil de solo completo, 9 meses após a fertilização, sendo o material utilizado para execução de testes de adsorção e lixiviação. Das amostras de fertilizantes foi selecionada formulação empregada na cultura de tabaco e que contém 11902 ppm de flúor para execução de ensaios de retenção e lixiviação.

#### 7.4.2 Resultados obtidos

*Flúor nos Solos.* Os perfis de solos das áreas de monitoramento apresentam espessuras de até 6 metros. O pH dos solos é ácido com pequeno intervalo de variação ( $m=5,18$ ;  $dp=0,32$ ). Os teores de flúor no solo são variáveis entre  $71,9 \text{ mg kg}^{-1}$  (poço 1 a 0,8 metros de profundidade) e  $693 \text{ mg kg}^{-1}$  (poço 3 a 1,9 m profundidade), observando-se, em geral, crescimento em profundidade. Os poços 6 e 7 mostram padrão inverso (FIG. 7.6).

**FIGURA 7.6 - Distribuição de flúor total nos perfis de solos (barras indicam o desvio padrão)**



O flúor apresenta forte correlação positiva com o conteúdo de alumínio ( $r = 0,83$ ;  $p < 0,0001$ ) e CTC ( $r = 0,79$ ;  $p < 0,0001$ ). A relação com o conteúdo de argila ( $r = 0,53$ ;  $p < 0,010$ ), pH ( $r = 0,48$ ;  $p < 0,021$ ) e óxido de Fe ( $r = 0,36$ ;  $p < 0,091$ ) não é tão evidente.

*Fluoreto no Aquífero Freático.* O aquífero freático posiciona-se entre os horizontes B e C do perfil de solo local, e mostra grande flutuação sazonal. As medidas do nível estático (TAB. 7.5) apresentam relação direta com a precipitação que também influencia nas concentrações de fluoreto obtidas. Incongruências nesta relação foram observadas quando a amostragem antecede o período de chuvas, como no caso da amostragem de dezembro de 2003, quando a precipitação mensal foi de 360 mm, e os poços mostram nível freático baixo.

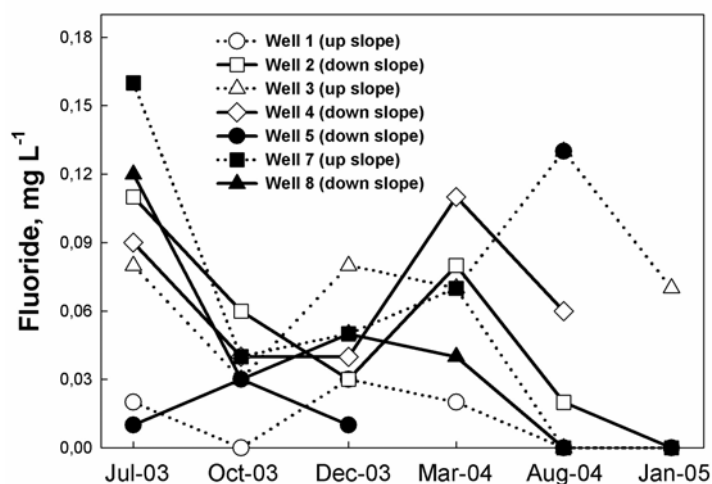
**TABELA 7.5**

**Monitoramento do aquífero freático -profundidade do nível estático**

<i>Poço</i>	<i>Mai03</i>	<i>Jul03</i>	<i>Out03</i>	<i>Dez03</i>	<i>Mar04</i>	<i>Ago04</i>	<i>Jan05</i>	<i>Prof. poço</i>
1	3.23	2.72	1.80	3.12	2.21	2.50	2.02	4.60
2	0.89	0.25	0.59	0.97	1.82	0.23	2.68	3.20
3	1.13	0.64	0.70	1.07	1.70	0.72	3.15	3.00
4	0.88	0.54	0.40	0.84	1.43	0.63	2.18	2.80
5	1.25	0.84	0.80	1.33	2.10	0.63	1.52	2.10
7	3.21	3.07	2.83	2.11	3.66	3.00	2.45	4.30
8	1.68	1.48	1.20	0.87	2.10	1.41	2.00	3.00

As concentrações de fluoreto nos poços de monitoramento (Figura 7.7) indicam valores de até 0,16 mg L<sup>-1</sup> e foi obtido na coleta pré-plantio, quando o nível freático estava alto, próximo a superfície. Os valores mais baixos ocorreram, logo após a época da fertilização e plantio do tabaco, evidenciando a baixa mobilização do fluoreto durante o ano (out. e dez. 03). Nos meses de maior precipitação ocorre diluição, resultando em concentrações de fluoreto mais baixas. Os resultados de fluoreto para as amostras da área Bem Feita – poço 7 e poço 8, apontam concentrações de fluoreto decrescentes ao longo do tempo de amostragem, quando esta área deixa de receber fertilização química (2004).

FIGURA 7.7 - Concentração de fluoreto no aquífero freático. Anos: 2003 – 2005



Os dados apresentados não evidenciam contaminação importante do aquífero freático por fluoretos, mas uma questão encontra-se pendente: - qual o destino do flúor associado aos fertilizantes aplicados anualmente nas lavouras? Para responder a questão, testes de sorção foram desenvolvidos em amostras de solos da zona vadosa.

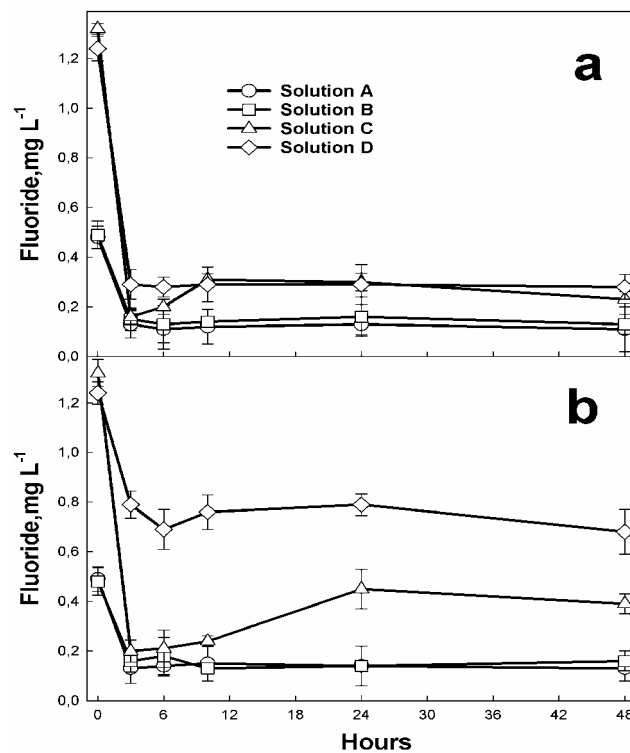
#### *Ensaio de Mobilidade do Flúor em Solos*

*Retenção.* Os resultados dos testes de retenção mostraram que independente do pH ou das concentrações de flúor, o solo do poço 4 retém fortemente o fluoreto três horas depois do início do teste, estabilizando neste nível até o final do ensaio (FIG. 7.8). A retenção foi menos efetiva utilizando-se soluções com mais elevadas concentrações de flúor. A retenção do fluoreto é mais efetiva no solo 2 para soluções com menor concentração de fluoreto. Neste caso, o pH mostrou influência no processo de



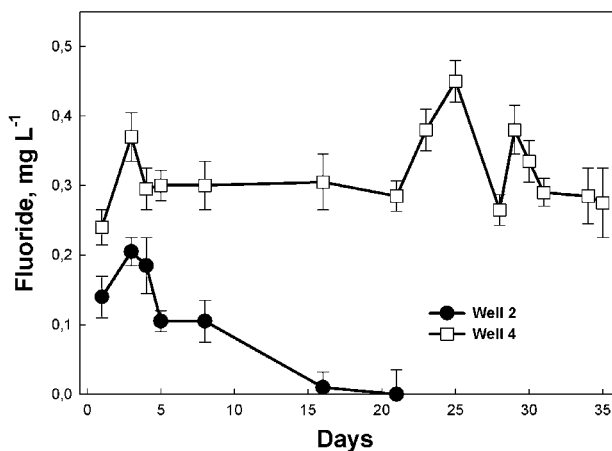
retenção, quando menos de 50% da retenção ocorre em pH 9,0, comparado com mais de 70% de retenção em pH 5,0.

**FIGURA 7.8 - Resultados do teste de retenção dos solos: (a) poço 4 e (b) poço 2 submetidos a diferentes concentrações de fluoreto e pH (as barras indicam desvio padrão)**



*Lixiviação.* Os resultados do teste de lixiviação (FIG. 7.9) apontam que a amostra mais arenosa, do poço 2, liberou o fluoreto mobilizável, mais rápido, e o volume de água utilizado (700 mL = 6 meses de chuva) indica que o fluoreto é lixiviado do sistema antes da fertilização do ano seguinte. A amostra do poço 4, mais argilosa, necessita de tempo mais longo e maior quantidade de água (1400 mL = 1 ano de chuva) para liberar o fluoreto lábil não alcançando lixiviação completa do fluoreto.

**FIGURA 7.9 - Resultados dos testes de lixiviação para dois solos (período do teste: 35 dias; as barras representam o desvio padrão)**



#### 7.4.3 Discussão

Os resultados obtidos indicaram níveis de fluoreto elevados nos solos locais da Formação Santa Maria (80 a 700 mg kg<sup>-1</sup> F<sup>-</sup>). Estes valores são mais elevados que variação de fluoreto em solos mundiais (CRONIN *et al.*, 2000).

A retenção de flúor mostrou-se dependente das características dos solos e da profundidade, principalmente nos horizontes situados a mais de um metro de profundidade, com elevados CTC ( $p < 0,0001$ ) e teor de alumínio. O conteúdo de argilominerais, pH e óxido de ferro não apresentam relação tão bem definida com retenção de flúor nos solos.

Os principais fatores responsáveis pela retenção de flúor nos solos são o Al, como Al amorfo ou óxido de Al (HARRINGTON *et al.*, 2003), argilominerais (KAU *et al.*, 1998), óxido de Fe (ARNESEN, 1997), matéria orgânica (SAVENKO, 2001) e pH. Em condições de pH ácido o Al é liberado para a solução do solo, e ocorre aumento da capacidade de sorção de fluoreto (WENZEL; BLUM, 1992).

No presente estudo, os solos enriquecidos em flúor apresentam os mais altos conteúdos de Al na superfície ( $4,9 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) e também aumentam com a profundidade ( $14,6 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ). Loganathan *et al.* (2001) relatam a migração do fluoreto aplicado nos fertilizantes para os horizontes mais argilosos, na base do perfil de solo.

Esmectita é o argilomineral dominante nos solos da região e responsável pelos maiores valores de CTC (SPOSITO, 1989). Os teores de flúor mostram relação linear com o CTC, sendo menos evidente que a relação com o conteúdo e tipo de argilominerais presentes. Solos que apresentam valores máximos de retenção em profundidade são típicos argilossolos eutróficos (STRECK *et al.*, 2002) com acumulação de argilominerais no horizonte B.

Os resultados obtidos com solos da Formação Santa Maria mostram que o pH apresenta baixa correlação com o conteúdo de flúor total ( $r=0,476$ ;  $p<0,0214$ ) e no intervalo 4,8 a 5,9 o fluoreto possui a mais baixa mobilidade nas águas (WENZEL; BLUM, 1992). Independente do tipo de solo, a sorção de fluoreto é relacionada à matriz coloidal do solo e características como CTC e conteúdo de Al.

O conteúdo de argilominerais é praticamente o mesmo entre os solos estudados e não parece afetar a retenção de fluoreto nos solos. No entanto, solos do poço 4, mostram CTC elevado e, como resultado, maior superfície de troca retendo maior quantidade de flúor. O mecanismo de sorção dos argilominerais aluminosos é desenvolvido por troca de íons de F e o grupo das hidroxilas da estrutura cristalina dos argilominerais. Este íon também pode ficar imobilizado pela formação de complexos ou precipitar com cátions trocáveis dos argilominerais ou ainda ser eletrostaticamente ligado aos argilominerais, neste caso, retido pela dupla camada (KAU *et al.*, 1998).

Quando a solução foi adicionada ao solo 2, que mostra menor CTC e conteúdo de Al, verificou-se que em pH 9,0 a retenção de  $F^-$  foi menos importante que

em pH 5,0. Neste caso, os valores de  $F^-$  na solução foram quatro vezes mais elevados e o pH condicionou a baixa retenção. Com o aumento do pH a estabilidade dos complexos de F-Al diminui e também a solubilidade do fluoreto total na solução (WENZEL, BLUM, 1992).

Os mesmos solos foram usados para estimar a capacidade de lixiviação do  $F^-$  extraível. No solo em que a retenção foi alta (poço 4) observa-se contínua liberação de fluoreto até o final do experimento, mostrando a capacidade do solo em reter e liberar flúor. No solo com baixa retenção, o fluoreto foi completamente lixiviado e se este fato é válido, altas concentrações de fluoreto devem ser esperadas nas águas do aquífero. No entanto, as concentrações mais altas encontradas no aquífero freático foram de  $0,16 \text{ mg L}^{-1}$ , indicando que o fluoreto permaneceu no solo, onde a liberação é lenta em condições neutras a ácidas.

As concentrações de fluoreto no aquífero freático mostraram valores médios de  $0,015$  a  $0,16 \text{ mg L}^{-1}$ , bastante mais baixos que o conteúdo nos solos. A concentração mais elevada foi alcançada no período da pré-fertilização (jul. 2003 e ago. 2004), nos poços 3 e 4 que também mostraram maior retenção de fluoreto. As concentrações de fluoreto nos aquíferos geralmente são bastante mais baixas que as concentrações nos solos, da ordem de 1:10, como descrito por Roisenberg *et al.* (2003) e Jacks *et al.* (2005). No presente estudo as razões encontradas são mais baixas, mostrando que a contribuição de flúor dos fertilizantes para o aquífero é pouco importante, e constitui processo lento de transporte.

#### 7.4.4 Conclusões do Trabalho nº 1

Os dados obtidos nesta pesquisa mostraram que os fertilizantes fosfatados empregados nas lavouras de tabaco tem baixo impacto no sistema solo-aquífero freático. Os testes de retenção e lixiviação demonstraram a capacidade dos solos em reter e liberar o flúor lentamente para o aquífero, e confirmado durante os dois anos de monitoramento.

Considera-se que a hipótese antropogênica é improvável e que anomalias de fluoreto na área coberta pela Formação Santa Maria não devem ter origem no uso de fertilizantes fosfatados. Desta forma, é provável que os elevados teores de flúor no aquífero confinado devam estar relacionados à interações água-rocha em profundidade.

### **7.5 Comportamento de Elementos-traço no Aquífero Freático**

A determinação dos elementos-traço e Elementos Terras Raras - ETR em amostras de águas do aquífero freático e confinado, e também de fertilizantes (item 7.2), foi conduzida com o objetivo de conhecer a distribuição destes elementos em águas dos diferentes aquíferos da área de estudo e testar a eficácia destes elementos em rastrear contaminação por fertilizantes. A tabela com os dados analíticos completos constam do ANEXO 1.

A TAB. 7.6 apresenta as concentrações de elementos-traço para as águas do freático e também os valores limites de potabilidade da Portaria 518/2004 (BRASIL, 2004), que destaca um número relativamente reduzido de elementos a serem considerados. Os valores de concentração obtidos demonstram que mesmo no aquífero freático não excedem os limites de potabilidade para consumo humano.

TABELA 7.6

Elementos-traço nas águas do aquífero freático e limites de potabilidade, Portaria 518/2004

Amostra (ppm)	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
pmt1	0,0005	0,05929	0,00012	0,00083	0,0005	0,0004	0,0001	0,0001	0,0007	0,0004	0,0028
pmt2	0,0005	0,19375	0,00017	0,00203	0,0005	0,0068	0,0001	0,0001	0,0014	0,0015	0,0194
pmcg3	0,0005	0,20379	0,00008	0,00007	0,0005	0,0008	0,0001	0,0001	0,0008	0,0001	0,0113
pmbf7	0,0005	0,10939	0,00015	0,00232	0,0005	0,01	0,0001	0,0001	0,0012	0,0035	0,0238
Lim. pot. águas (mg L <sup>-1</sup> )	<b>0,01</b>	<b>0,7</b>	<b>0,005</b>	<b>5</b>	<b>0,05</b>	<b>2</b>	<b>0,001</b>	<b>0,2</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>5</b>

As concentrações de ETR nas águas do aquífero freático são apresentadas na TAB. 7.7, observando-se relativamente pequeno intervalo de variação, à exceção da amostra pmt2, que mostra forte enriquecimento de ETR Leves em relação às Pesadas.

TABELA 7.7

Concentração dos Elementos Terras Raras nas águas do aquífero freático (em ppb)

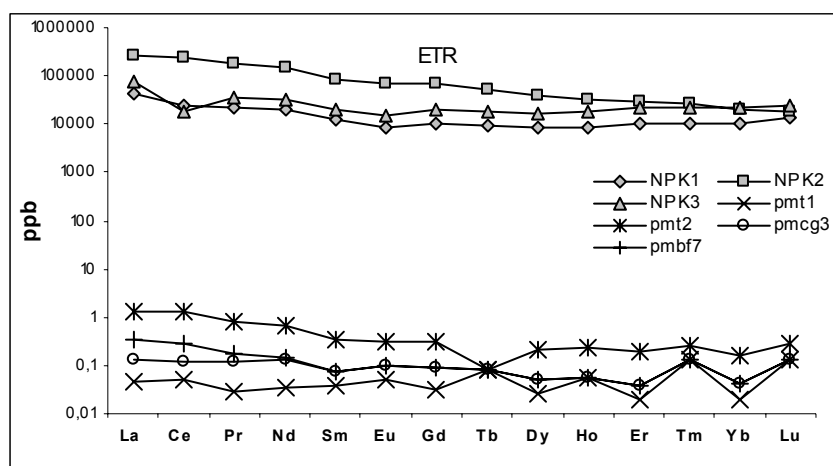
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>Pmt1</b>	0,02	0,06	0,01	<,01	<,02	<,01	0,01	<,01	0,01	<,01	<,01	<,01	<,01	<,01
<b>Pmt2</b>	0,6	1,41	0,13	0,01	0,09	0,03	0,1	<,01	0,08	0,02	0,05	0,01	0,04	0,01
<b>Pmcg3</b>	0,06	0,14	0,02	<,01	0,02	0,01	0,03	<,01	0,02	<,01	0,01	<,01	0,01	<,01
<b>Pmbf7</b>	0,15	0,33	0,03	<,01	0,02	0,01	0,03	<,01	0,02	<,01	0,01	<,01	0,01	<,01

A comparação das concentrações dos ETR nos fertilizantes e no aquífero freático mostra níveis de concentrações nitidamente distintos nos dois grupos amostrais. No caso dos fertilizantes, os resultados refletem comportamentos diferenciados entre as amostras, indicando tecnologias de beneficiamento variadas, distinta formulação do NPK e/ou matérias-primas diferentes.

Ao comparar o padrão dos ETR para os fertilizantes com o padrão apresentado nas amostras do aquífero freático percebe-se que a amostra NPK2 e a amostra pmt2 apresentam padrão de distribuição similar dos ETR, o que pode também ser verificado nas demais amostras, com menos aproximação, sugerindo a mobilidade

desses elementos em direção ao aquífero freático. A relação  $(La/Yb)_n$  nos fertilizantes NPK1, NPK2 e NPK3 aponta valores de 4,1, 13,0 e 3,7, respectivamente, e, nas águas do aquífero freático, amostras dos poços de monitoramento pmt1, pmt2, pmcg3 e pmbf7, os valores são de 2,2, 8,3, 3,3 e 8,3, respectivamente (FIG. 7.10). Por outro lado, observa-se que a amostra pmt2 apresenta valores de concentrações sugestivamente maiores que nas demais amostras.

**FIGURA 7.10 - Distribuição dos Elementos Terras Raras – ETR no aquífero freático e fertilizantes (normalização pelo condrito C1 (ANDERS;GREVESSE, 1989))**



Não obstante a relativamente reduzida amostragem, os números sugerem que os ETR são solubilizados dos fertilizantes, pela ação das águas de chuva, infiltrando no solo. Este meio oxidante é propício à migração das ETR para o aquífero freático e os valores obtidos na amostra pmt2, localizada a jusante da plantação de tabaco apontam nesta direção. As demais amostras de água, posicionadas a montante das plantações, possuem concentrações mais baixas de ETR, o que é plenamente justificável. Esta observação não pode ser confirmada nas águas do aquífero confinado, pois os resultados situam-se abaixo dos limites de detecção (0,01 ppb) do método analítico utilizado (ICP-MS), o que pode indicar que estes elementos ficam retidos no aquíclode da Formação Santa Maria e não alcançam as águas mais profundas.

## 8. OCORRÊNCIA DO FLÚOR EM PROFUNDIDADE

### 8.1 O Flúor em rochas da Formação Santa Maria

Os dados construtivos dos poços perfurados (PPCZ0, PPCG1, PPT2, PPSJ) para amostragem de rocha e água subterrânea do aquífero profundo são apresentados nos perfis (ANEXO 3). As análises granulométricas evidenciam a dominância de siltitos sobre argilitos nas rochas da Formação Santa Maria. Os argilominerais mais abundantes são as esmectitas calco-sódicas, ocorrendo ainda em pequenas quantidades de caolinitas e ilita (TAB. 8.1).

**TABELA 8.1**

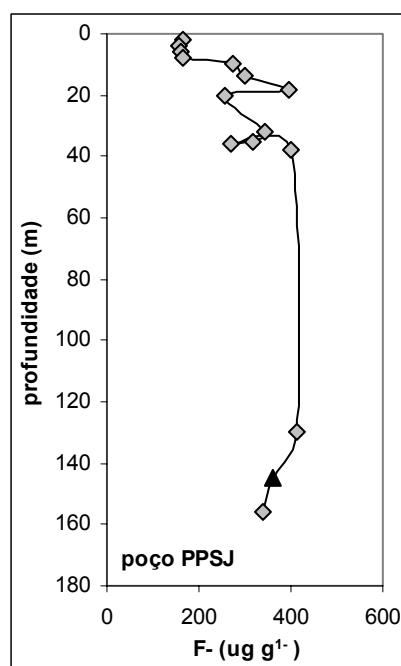
**Granulometria e composição dos argilominerais da fração argila (< de 2µm) e outros minerais de amostras da Formação Santa Maria na área em estudo**

<i>Amostra</i>	<i>Esmectita</i>	<i>Ilita</i>	<i>Caolinita</i>	<i>Interestrati- ficado</i>	<i>Outros</i>	<i>Qzo+F</i>	<i>% Areia-Silte-Argila</i>		
<i>PPCZ0 - 5</i>	Xxx	X	-		Anatásio	X			
<i>PPCZ0 -12</i>	Xxx	Xx	-		-	X			
<i>PPCZ0- 65</i>	Xxx	Xx			-	X			
<i>PPCZ0 - 72</i>	Xxx	X	X		-	X			
<i>PPCZ0 - 90</i>	Xxx	Xx	X		-	X			
<i>PPCZ0 -110</i>	Xxx	X	-		-	X			
<i>PPCZ0 -132</i>	Xx	X	-		-	X			
<i>PPCG1 - 3</i>	Xxx	X	X		Anatásio	X			
<i>PPCG - 4,5</i>	Xx	X	X		Ox. Fe	X			
<i>PPCG - 18</i>	Xxx	X	X		-	X			
<i>PPCG - 50</i>	Xxx	Xx	X		-	X			
<i>PPCG - 82</i>	X	X	Xx	I+E	-	X			
<i>PPCG - 87</i>	Xx	Xx	X		Anatásio	X			
<i>PPCG - 96</i>	Xxx	X	Xx		-	X			
<i>PPCG - 98</i>	-	Xx	Xx	I+E	Anatásio	X			
<i>PPT2 - 4</i>	Xxx	X	X		Rutilo	X			
<i>PPT2- 9</i>	Xxx	X	X		-	X	9	59	32
<i>PPT2 - 46</i>	Xxx	X	-		Anatásio	X			
<i>PPT2 - 48</i>	Xx	X	-	Cl+I, Cl+E	Anatásio	X			
<i>PPT2- 56</i>	Xxx	X	-		Anatásio	X			
<i>PPT2- 79</i>	Xx	Xx	X		-	X	1	75	24
<i>PPT2 - 87</i>	Xxx	X	X		-	X			
<i>PPT2 - 93</i>	Xxx	X	X		-	X	3	75	22
<i>PPT2 - 99</i>	Xxx	Xx	X		Albita	X			
<i>PPT2 -108</i>	Xxx	X	X		Albita	X			
<i>PPT2 -121</i>	Xxx	X	X		-	X	<b>62</b>	31	7
<i>PPT2 -130</i>	Xx	X	X		-	X			



Análises de flúor, com extração total por fusão alcalina, foram realizadas na sondagem do poço PPSJ, que constitui um perfil-tipo da Formação Santa Maria onde os valores de fluoreto nas águas subterrâneas encontram-se elevados. A FIG. 8.1 apresenta os resultados das análises de flúor em amostras do poço PPSJ, demonstrando que os valores mais expressivos de flúor  $414 \mu\text{g g}^{-1}$  ocorrem em profundidades entre 40 e 130 metros, associados a siltitos avermelhados, típicos da Formação Santa Maria. Observa-se que as rochas arenosas que constituem o aquífero regional apresentam valores mais baixos de flúor em torno de  $360 \mu\text{g g}^{-1}$  de  $\text{F}^-$ .

**FIGURA 8.1 - Distribuição de flúor em rochas da Formação Santa Maria no poço PPSJ (triângulo - arenito; losango – siltito)**



*Lixiviação em amostras da Formação Santa Maria.*

Experimentos de lixiviação foram conduzidos para avaliar a contribuição de fluoreto às soluções percolantes, a partir de amostras de siltitos e arenitos da

Formação Santa Maria, coletadas durante a execução de poço profundo (PPSJ) para abastecimento de água de comunidade rural.

O experimento foi montado com 10 gramas de amostra da fração menor que 200 mesh, e colocada em frasco de polietileno, inerte, limpo, com 100 mL de água destilada. Durante trinta dias, as amostras foram agitadas, sendo determinado o pH da água ao final do experimento, resultando em valores estáveis em torno de 6,0. Posteriormente, as amostras foram filtradas e as soluções resultantes passaram por centrifugação (5000 rpm por 50 min), sendo o fluoreto determinado com uso de Espectrofotômetro Hach. (vide capítulo 2 - metodologia). Os resultados são apresentados na TAB. 8.2.

**TABELA 8.2**

**Resultados de lixiviação em amostras de rocha da Formação Santa Maria no poço PPSJ**

<i>amostra</i>	<i>F rocha*<sup>1</sup> - inicial mg kg<sup>-1</sup></i>	<i>F sol.*<sup>2</sup> - lixiviado mg L<sup>-1</sup></i>	<i>% lixiviado</i>	<i>Observação Tipo rocha</i>
PPSJ - 32	343	4,9	1,43	Siltito
PPSJ - 35	318	4,9	1,54	Siltito
PPSJ- 130	414	11,0	2,66	Siltito
PPSJ- 145	359	7,4	2,06	Arenito
PPSJ- 156	339	8,0	2,36	Siltito

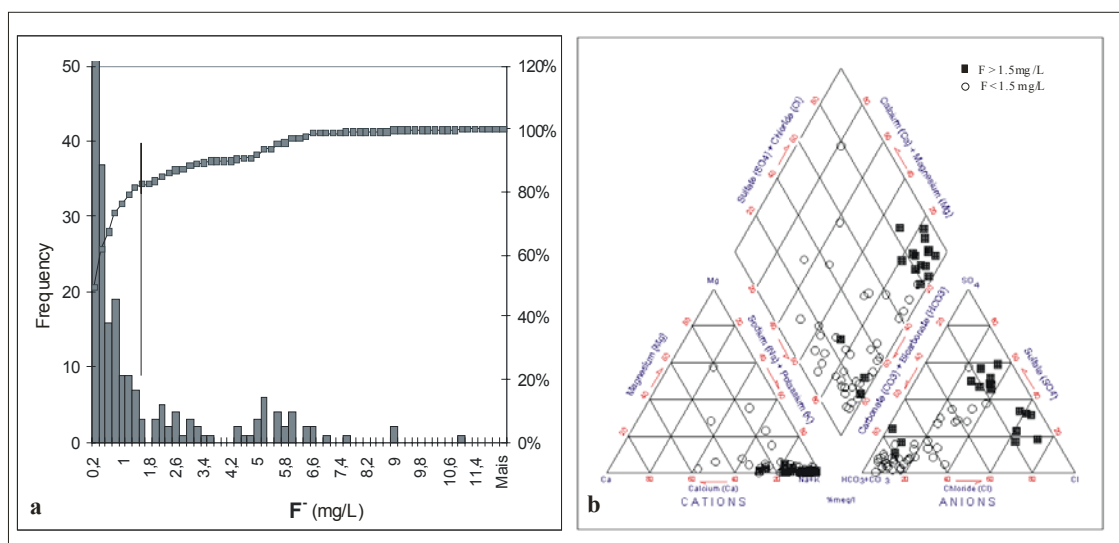
Legenda: \*<sup>1</sup> – determinação de F- por EIS, após extração por fusão alcalina;  
\*<sup>2</sup> – determinação de F- em solução por Espectrofotometria

Os testes de lixiviação das rochas da Formação Santa Maria mostram que sob condições de pH próximas da neutralidade, os percentuais lixiviáveis máximos situam-se entre 1,4 e 2,4% (média de 2,01%) do conteúdo total de flúor.

## 8.2 Comportamento do Flúor no Aquífero Profundo

A análise estatística preliminar da distribuição de concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas estudadas, através de histogramas de frequência simples e curvas de frequência acumulada, utilizando o banco de dados de 690 poços, permite identificar dois grandes grupos de águas subterrâneas em relação ao conteúdo deste íon:  $>1,6 \text{ mg L}^{-1}$  e  $<1,5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{F}^-$  (FIG. 8.2). Deve-se assinalar que as observações apresentadas neste item levam em consideração unicamente poços com exploração de água da Formação Santa Maria.

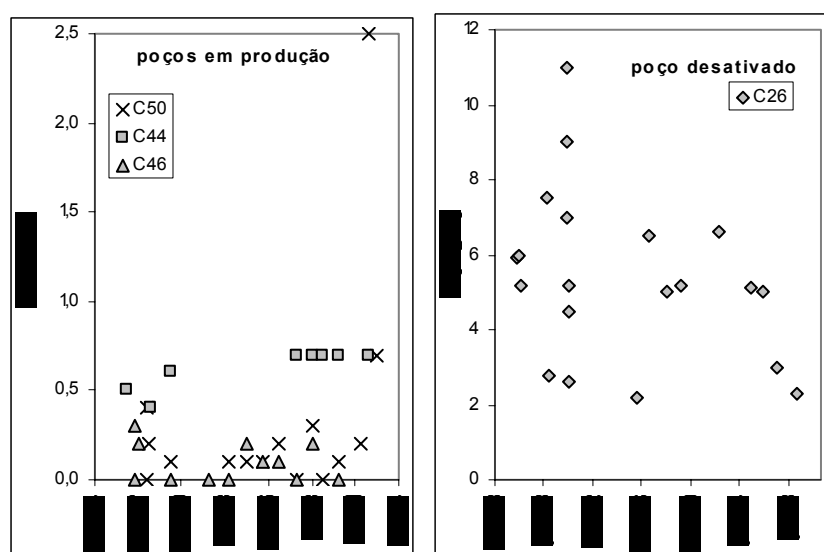
**Figura 8.2 - Histogramas de frequência simples e curva de frequência acumulada para o íon fluoreto e diagrama de classificação de Piper para o aquífero da Formação Santa Maria**



O grupo enriquecido em fluoreto compreende 20% do total das amostras e registra até  $11 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{F}^-$ , ocorrendo nas camadas mais profundas do aquífero caracterizado por águas sulfatadas e cloretadas sódicas, de acordo com o diagrama de Piper (FIG. 8.2 b). As águas com baixo fluoreto são registradas na camada aquífera superior da Formação Santa Maria, sendo de natureza bicarbonatada sódica com baixo conteúdo de sais.

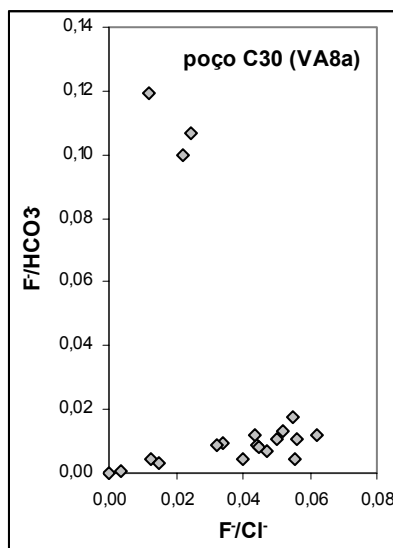
Os dados do cadastro geral dos poços foram avaliados a fim de detectar a variação dos teores de fluoreto durante o tempo amostral, que varia de poço a poço (ANEXO 2). Vale lembrar que alguns poços possuem dados analíticos históricos durante o período em que foram utilizados para abastecimento público. A FIG. 8.3 registra a oscilação das concentrações de fluoreto nas amostras de água ao longo do tempo. Não obstante a limitação que tais dados podem apresentar, pela falta de controle amostral e analítico, observa-se que nos poços onde as concentrações de fluoreto são mais baixas as flutuações relativas são menores. No poço desativado C26 que produziu água com altas concentrações de fluoreto, entre 1973 e 1998, as variações são maiores, registrando-se um intervalo entre 2 e 11 mg L<sup>-1</sup>, que pode corresponder a variação real, mas também pode ser decorrente da mudança do método analítico. Neste poço, observa-se tendência de queda dos valores de fluoreto ao longo de 20 anos (1978-1998), o que não é claro nos poços em produção.

**FIGURA 8.3 – Dados históricos de concentrações de fluoreto ao longo do tempo amostral em poços selecionados**



O poço C30 foi selecionado para testar a possibilidade de mistura entre águas da camada superior e inferior do aquífero da Formação Santa Maria, pois os dados construtivos do poço indicam somente uma entrada de água e o levantamento de dados históricos mostra concentrações variáveis (FIG. 8.4). Entretanto, quando os dados de fluoreto são normalizados para cloreto e bicarbonato torna-se evidente o caráter bimodal de distribuição, sem zona de transição, corroborando a existência de dois tipos de águas sem misturas.

**FIGURA 8.4 – Diagrama de correlação entre  $F^-/HCO_3^-$  e  $F^-/Cl^-$**



Flutuações nos valores de fluoreto foram observadas também nas amostras das águas subterrâneas coletadas durante o desenvolvimento desta pesquisa (TAB. 8.3). Os poços de abastecimento comunitário que apresentam altas taxas de exploração mostram em geral concentrações de fluoreto menos variáveis, enquanto alguns poços de uso domiciliar, como o PPCG-02, as variações são consideráveis. Em outros poços como no poço SO-24 que estava em fase teste e passou a produtivo observa-se tendência a estabilizar os valores. Em resumo, pode-se registrar que as

variações verificadas não possuem padrão definido que permitam extrair conclusões mais claras.

**TABELA 8.3**  
**Concentrações de fluoreto nos poços profundos amostrados**

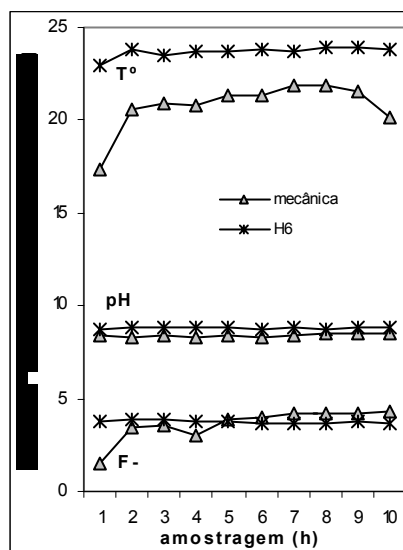
<i>Fluoreto (mg L-1)</i>	<i>Jul03</i>	<i>Mar04</i>	<i>Ago04</i>	<i>Jan05</i>
C-44	0,67	0,62	0,65	<b>0,01</b>
C-46	0,09	0,05	n.c.	0,04
C-50	0,49	0,36	n.c.	n.c.
H-06	4,1	4,25	3,90	3,95
PPBF-01	n.c.	0,17	0,09	0,05
PPCG-02	n.c.	0,37	0,50	<b>3,65</b>
SO-01	0,02	0,03	0,03	n.c.
SO-23	5,1	5,35	<b>2,55</b>	5,30
SO-24	<b>2,56</b>	4,50	3,85	4,75
SO-30	0,56	0,82	n.c.	n.c.
U-196	2,8	2,72	2,40	2,55
U-217	5,2	5,05	4,75	5,00

Legenda: n.c. – amostra não coletada. Negrito: valor anormal

Foi realizado monitoramento durante período de 10 horas de dois poços que apresentam elevados teores de fluoreto. O poço H6 é produtivo e abastece uma colônia penal em Venâncio Aires, enquanto o poço A11 serve para uma oficina mecânica local, operando uma vez ao dia, por compressão. Os dados são apresentados na FIG. 8.5, que também agrega as informações de pH e temperatura.

Os dados demonstram que no poço de maior produção (colônia penal) os valores de concentração de fluoreto são pouco variáveis em relação ao poço A11. Este último poço exibe curiosa correlação positiva de fluoreto e temperatura das águas. Nos dois poços o pH mantém-se praticamente constante. É factível registrar que em condições de maior exploração as águas subterrâneas tendem a homogeneizar-se ao longo do tempo, o que freqüentemente é registrado por outros autores.

FIGURA 8.5 - Monitoramento dos poços H6 e A11 durante período de 10 horas



### 8.3 Discussão dos resultados referentes ao Trabalho nº 2 – “Hydrogeochemistry and Fluoride Origin in Groundwater of Santa Maria Formation, Guarany Aquifer System, Southern Brazil” \*

MARIMON, M.P.C.; ROISENBERG, A.; VIERO, A.P.

\* submetido ao periódico “*Hydrogeology Journal*”

O presente trabalho foi desenvolvido com o banco de dados físico-químicos de poços da área estudada tendo como objetivos a caracterização hidrogeoquímica das águas subterrâneas da Formação Santa Maria, buscando subsídios para discutir a origem dos elevados teores de fluoreto. Foram aplicadas análises estatísticas fatorial e de agrupamento associadas a modelamento geoquímico, buscando detalhar o tratamento estatístico inicial, já apresentado no item anterior. O estudo permitiu a caracterização de quatro grupos de águas, identificando os principais processos químicos e interações água-rocha envolvidas na evolução hidrogeoquímica das águas subterrâneas estudadas, assinalando a provável origem geogênica das anomalias de fluoreto.

### 8.3.1 Resultados obtidos

#### *Estatística fatorial e de agrupamento*

O tratamento estatístico foi realizado com software SPSS—versão 8, e resultou na individualização de quatro grupos com significado hidroquímico. O Grupo 1 refere-se às águas sulfatadas e cloretadas sódicas com alto fluoreto, transicionando para o Grupo 2 que, em parte, apresenta valores elevados de fluoreto, mas mostra como característica principal o caráter bicarbonatado. O Grupo 4 é representado por águas bicarbonatadas, mas com tempo de residência relativamente pequeno, definido pelo baixo conteúdo de sais. O Grupo 5, de águas também bicarbonatadas, distingue-se pelo conteúdo de magnésio elevado. O Grupo 3 não foi considerado na interpretação dos dados por apresentar conteúdo de ferro e manganês que apontam interferência de material coloidal na análise.

#### *Modelamento geoquímico*

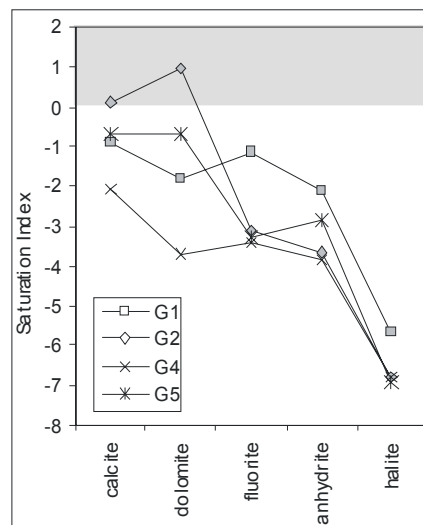
O modelamento geoquímico foi realizado com o software EQ3NR (WOLERY, 1992), que determina as condições de equilíbrio água subterrânea-rocha, a partir do cálculo dos índices de saturação dos minerais, que indicam a tendência à precipitação ou à solubilização. Os minerais em equilíbrio controlam o conteúdo dos seus componentes principais dissolvidos na água, solubilizando ou precipitando em resposta à diminuição ou aumento da atividade desses componentes, respectivamente.

O resultado do modelamento apontou que as águas do Grupo 1 caracterizam-se, em geral, como saturadas em fluorita, sendo subsaturadas em calcita, anidrita e halita (FIG. 8.6). O Grupo 2 possui como característica marcante a



supersaturação em dolomita, enquanto calcita situa-se nos limites da saturação e fluorita, anidrita e halita são subsaturadas. O Grupo 4 apresenta os menores índices de saturação em carbonatos, sendo subsaturado nos demais minerais. O Grupo 5 igualmente é saturado em carbonatos, é subsaturado nas outras espécies.

**FIGURA 8.6 - Índice de saturação de fases minerais selecionadas (dados médios por grupo)**

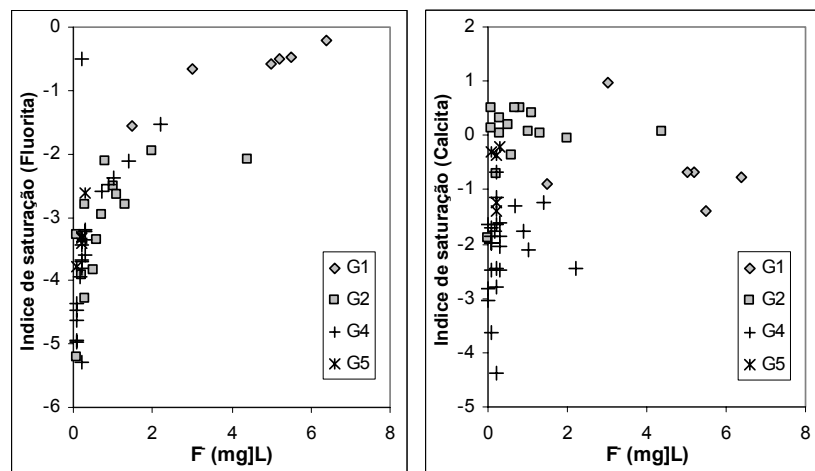


### 8.3.2 Discussão

A concentração de espécies iônicas nas águas subterrâneas é decorrente da interação rocha-água e resulta de vários processos como precipitação e dissolução de minerais, troca iônica com minerais do aquífero e processos de sorção. O fluoreto presente em águas subterrâneas pode ser originado por processos de dissolução de minerais ricos em flúor e/ou da desorção a partir de argilominerais (BOWER; HATCHER, 1967; SAVENKO, 2001). A intensidade destas reações é dependente do tempo de interação rocha-água (USUNOFF, 1990) e das condições físico-químicas do aquífero.

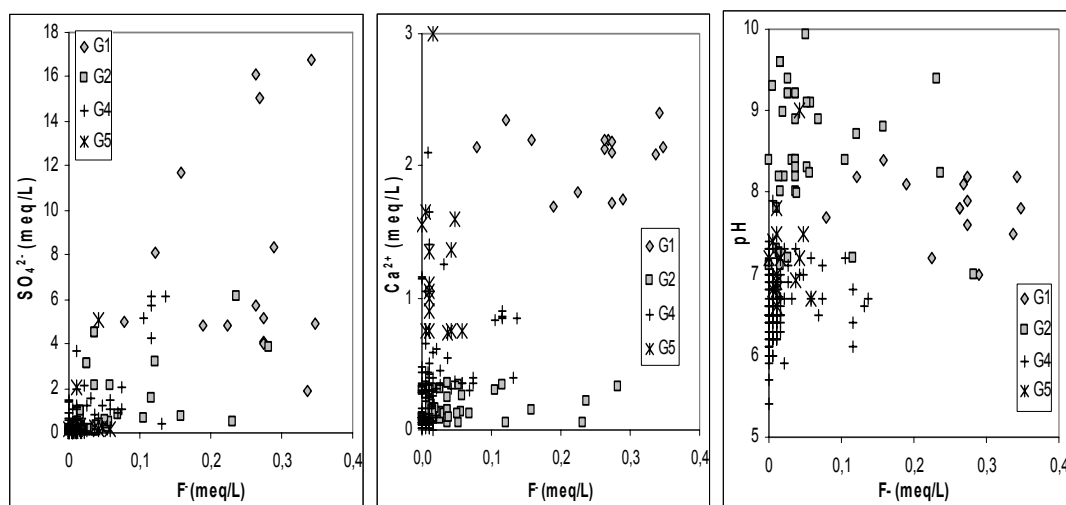
Os valores de índices de saturação da fluorita identificam que este mineral deve exercer papel de controle sobre a distribuição do fluoreto nas águas do Grupo 1 do Aquífero da Formação Santa Maria. A evolução dos Grupos 1 e 2 indica que a precipitação de calcita e/ou dolomita possui, aparentemente, implicações na disponibilização de flúor nas águas, pela retirada de cálcio do sistema. Na Coréia do Sul, estudos apontam que as águas subterrâneas permanecem continuamente enriquecidas em fluoreto mesmo quando o estado de equilíbrio termodinâmico é alcançado com relação à fluorita, devido à remoção de cálcio pela precipitação de calcita (KIM; JEONG, 2005). Esta observação é validada pela correlação positiva das concentrações de  $F^-$  com o índice de saturação da fluorita no Grupo 1 e negativa para o índice de saturação de calcita no mesmo grupo (FIG. 8.7).

**FIGURA 8.7 - Concentração de fluoreto vs índice de saturação de fluorita e calcita**



O Grupo 1 se destaca pelos elevados valores de cálcio e fluoreto (único grupo com saturação em fluorita) e também de sulfato, cloreto e sódio. No Grupo 2, as amostras com teores elevados de fluoreto, são similares ao Grupo 1, mas mostram valores de pH mais elevados (FIG. 8.8).

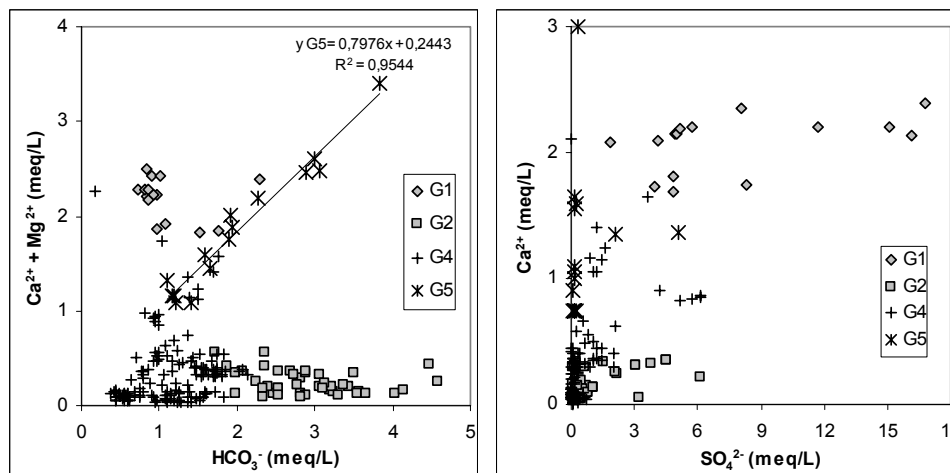
**FIGURA 8.8 - Distribuição de fluoreto vs cálcio, sulfato e pH nos grupos hidroquímicos**



No tocante aos minerais carbonáticos (calcita e dolomita), a relação  $Ca^{2+} + Mg^{2+} / HCO_3^-$  próxima de 1,0, no Grupo 5, aponta o equilíbrio da dolomita, consistente com a condição de saturação. As águas do Grupo 4 (aquífero freático e aquífero confinado raso) possuem baixo conteúdo de sais. Já no Grupo 1, que corresponde às águas do aquífero profundo com elevado conteúdo de flúor, o íon  $HCO_3^-$  mostra-se empobrecido frente às elevadas concentrações de  $Ca^{2+}$ , o que pode decorrer da dissolução de outros minerais cálcicos, como anidrita, que contribuem para o aumento de cálcio e o sulfato nas águas (FIG. 8.9).

O Grupo 2 apresenta valores médios de  $HCO_3^-$  ( $m=178 \text{ mg L}^{-1}$ ) e de pH ( $m=8,5$ ) elevados, enquanto os teores de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e outros cátions são relativamente baixos ( $Ca^{2+} m=3,61 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $Mg^{2+} m=0,78 \text{ mg L}^{-1}$ ) à exceção de  $Na^+$  ( $m=113,43 \text{ mg L}^{-1}$ ). Os valores expressivos de  $HCO_3^-$  e pH podem indicar a solubilização de carbonatos (calcita, dolomita), sendo  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ , disponibilizados neste processo, sorvidos em argilominerais.

**Figura 8.9 – Cálcio e magnésio vs bicarbonato e sulfato nos grupos hidroquímicos discriminados**



Em relação aos sulfatos (gipsita e anidrita) as águas do Grupo 1 apresentam teores de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> variáveis (90 e 806 mg L<sup>-1</sup>) e Ca<sup>2+</sup> é mais homogêneo (33 e 48 mg L<sup>-1</sup>) (FIG. 8.9). A dissolução de sulfatos de cálcio constitui processo importante na fonte de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Ca<sup>2+</sup>, pode causar a saturação de calcita por efeito de íon comum, mesmo com baixo conteúdo de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, resultando no aumento desproporcional de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (CLARCK; FRITZ, 1997).

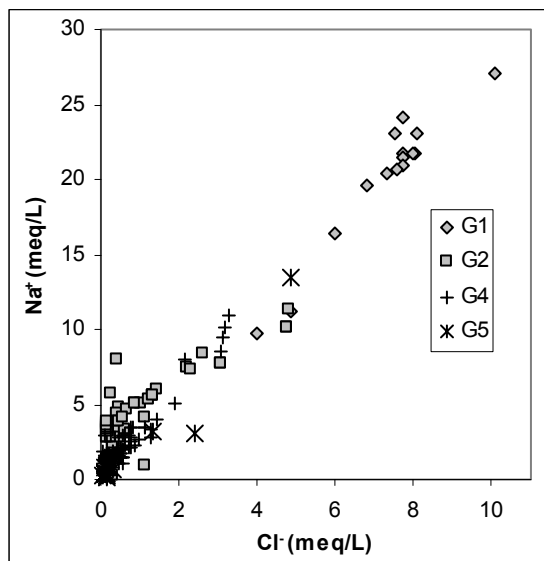
A razão SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Ca<sup>2+</sup>, no Grupo 1, não pode ser explicada somente pela solubilização de sulfatos de cálcio, de ocorrência restrita do aquífero da Formação Santa Maria (ANDREIS *et al.*, 1980), e também na Formação Botucatu sobrejacente (DE ROS *et al.*, 1998). Estas formações foram depositadas em ambiente oxidante originalmente desprovido de pirita ou outros minerais do grupo. Desta forma, é provável a contribuição de fontes adicionais de enxofre de unidades subjacentes, como os pelitos carbonosos e piritosos das Formações Irati e Rio Bonito da Bacia do Paraná, que possuem, adicionalmente, registro de fluorita nos sedimentos (KERN *et al.*, in press).

As águas do Grupo 2, por outro lado, também possuem teores relativamente elevados de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, com até 300 mg L<sup>-1</sup>, porém teores reduzidos e pouco

variáveis de  $\text{Ca}^{2+}$ . Águas mais enriquecidas em  $\text{SO}_4^{2-}$  são também ricas em flúor, cujos teores alcançam  $5,35 \text{ mg L}^{-1}$  (FIG. 8.15 a). Neste grupo, a solubilização de minerais cálcico-sulfatados não é indicada, pois o cálcio, com baixas concentrações, não apresenta correlação com  $\text{SO}_4^{2-}$ . Desta forma, o flúor e enxofre neste grupo possuem origem similar àquela do Grupo 1.

O sódio e cloro apresentam forte correlação positiva nas águas dos Grupos 1, 2 e 4 (FIG. 8.10). A razão dos íons (superior a dois) é incompatível com a dissolução da halita (0,65). A elevada razão pode ser alcançada por processo de troca iônica do sódio por cálcio em argilominerais, particularmente em esmectitas, sob a influência de concentrações crescentes de cloreto, disponibilizando sódio para a água. A consistência deste processo foi verificada através de estudos experimentais de lixiviação em bentonita sódica, utilizando soluções de troca com concentrações constantes de cálcio e variáveis de cloreto (Antonio Pedro Viero, comunicação pessoal). Aumento da concentração de  $\text{Na}^+$  associado a decréscimo de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , ao longo das linhas de fluxo de aquíferos, indicam trocas iônicas, em particular, nos argilominerais (CLARCK; FRITZ, 1997). Mecanismos similares podem favorecer o aumento no conteúdo de  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{F}^-$  no aquífero estudado. As elevadas concentrações de  $\text{F}^-$  e  $\text{Na}^+$  têm sido explicadas por este mecanismo no Sistema Aquífero Guarani, Formação Botucatu, em São Paulo (SRACEK; HIRATA, 2002).

FIG. 8.10 - Diagrama de sódio e cloreto para as águas subterrâneas



### 8.3.3 Conclusões do Trabalho nº 2

A análise fatorial e de agrupamento associada ao modelamento geoquímico reforçaram a eficiência destas técnicas na discriminação hidrogeoquímica das águas, em especial do aquífero da Formação Santa Maria. O tratamento apontou, ainda, para os principais processos envolvidos na evolução hidroquímica das águas subterrâneas estudadas, indicando possíveis fontes para o fluoreto.

As relações  $\text{Ca}/\text{HCO}_3$  e  $\text{Ca}/\text{SO}_4$  indicam processos químicos superimpostos, dissolução de carbonatos e efeito de íon comum na dissolução de anidrita, mas não são suficientes para explicar os valores obtidos, apontando o aporte de fontes sulfurosas externas (Formações Rio Bonito e Irati). A relação  $\text{Na}/\text{Cl}$  evidencia processos de troca iônica na interação água-rocha.

Os elevados teores de fluoreto no Aquífero da Formação Santa Maria decorrem provavelmente da desorção de esmectitas, potencializada pelo longo tempo de

residência e mistura com águas ascendentes de aquíferos subjacentes da Bacia do Paraná e do Embasamento Cristalino que contêm minerais de flúor.

#### **8.4 Observação sobre Elementos-traço e isótopos estáveis de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ , como traçadores de origem das águas subterrâneas**

Um grupo selecionado de amostras representativas de águas subterrâneas do aquífero confinado (9 amostras) foi submetido à análise por ICP-MS, para determinação dos elementos-traço bem como de isótopos estáveis  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  (1). Os ETR foram também analisados, mas suas concentrações no aquífero confinado são inferiores aos limites de detecção do método analítico.

Alguns elementos-traço possuem comportamento estável no ciclo supergênico e mostram padrões lineares ao longo do gradiente de fluxo, servindo como indicadores ou traçadores de condições internas ou externas ao aquífero (KATZ *et al.*, 1997; EDMUNDS *et al.*, 2003). Têm sido utilizados, neste caso, elementos como Li, Rb, Cs, Mn e Mo em que as concentrações não são limitadas por saturação mineral ou outro controle geoquímico. Outra categoria refere-se ao grupo de elementos que registra os processos de interação entre água-rocha; alguns destes encontram-se em concentrações crescentes com o tempo de interação, como por exemplo, o  $\delta^{13}\text{C}$  e estrôncio que mostram padrões diagnósticos ao longo das linhas de fluxo do aquífero.

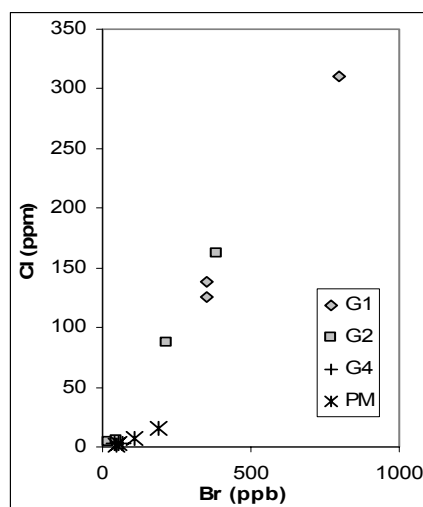
Outros elementos, considerados maiores na composição química da água, também são empregados como indicadores de origem, no caso o cloreto. Este ânion apresenta comportamento conservativo, não alterando suas concentrações na passagem pela zona saturada e mantendo a assinatura das chuvas e de processos de evaporação (HERCZEG, EDMUNDS, 2001). O cloreto também pode indicar fonte antropogênica, mistura com águas de formação ou, ainda a presença de evaporitos na rocha do aquífero.

Nas águas subterrâneas em estudo, observa-se que as amostras do aquífero freático e a camada reservatório do aquífero confinado, mais superficial, Grupo 4, apresentam baixas concentrações nestes sais, apontando para pequeno tempo de residência. As amostras do Grupo 1 apresentam valores de até  $352 \text{ mg}^{-1}$  e correlação positiva da razão Na/Cl superior a 1,5, não compatível com dissolução de halita, apontando para processos de troca iônica.

O bromo é relativamente inerte em aquíferos. Desta forma, a razão Br/Cl em águas subterrâneas pode apresentar variações em relação à da água do mar, como resultado de vários processos físicos e geoquímicos, e é utilizada para definir a origem e evolução da água subterrânea (DAVIS *et al.*, 1998). Altos teores de bromo e baixos de cloreto são compatíveis com origem continental das precipitações atmosféricas (EDMUNDS; SMEDLEY, 2000). A razão Br/Cl da água do mar é da ordem de 0,00152 e a razão encontrada nas amostras dos Grupos 1 e 2 é da ordem de 0,0025, mais elevada que na água do mar. Os valores de bromo nas águas do aquífero confinado com elevado fluoreto comparado com o cloreto demonstram uma inequívoca linearidade, altamente sugestiva de mistura de águas dos Grupos 1 e 2 (FIG. 8.11) e diferente da distribuição do grupo com baixo fluoreto.



**FIGURA 8.11 - Diagrama bromo vs cloreto para as águas subterrâneas da região em estudo**

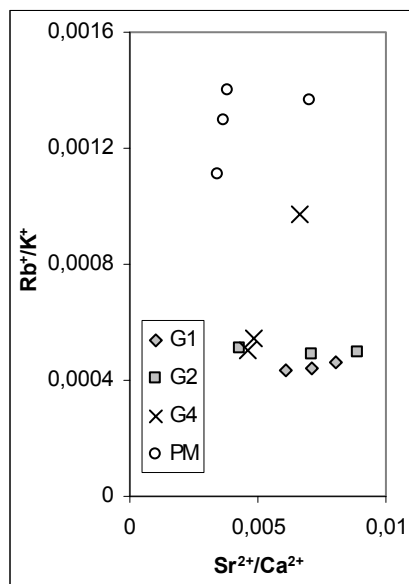


O rubídio em rochas clásticas é associado com as frações relativamente mais finas, incluindo micas e argilominerais, em especial illita. Por esta razão, médias de concentrações de rubídio encontram-se aumentadas em argilitos e siltitos (FRALICK; KRONBERG, 1997). O rubídio mostra valores crescentes nas amostras do Grupo 4 , que inclui o aquífero freático (FIG. 8.12).

Nas sucessões sedimentares o estrôncio é normalmente associado com os minerais carbonáticos, em particular, calcita e aragonita (DEAN; ARTHUR, 1998), devido à substituição de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  na estrutura dos carbonatos. Este elemento ainda pode estar associado à biotita e feldspatos, mas em menor proporção. A relação molar  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ , pode indicar a dissolução de calcita quando esta razão se aproxima de 0,0006 (MORSE & MACKENZIE, 1990). No entanto, folhelhos podem apresentar razões próximas de 0,007 (KRAUSKOPF, 1979). As razões molares  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Rb}^+/\text{K}^+$  (FIG. 8.12) nas amostras dos aquíferos confinado e freático investigados distinguem comportamentos específicos para cada grupo. Os Grupos 1 e 2, que incluem águas mais mineralizadas, apresentam razão Rb/K mais baixa, enquanto o Grupo 4, que inclui

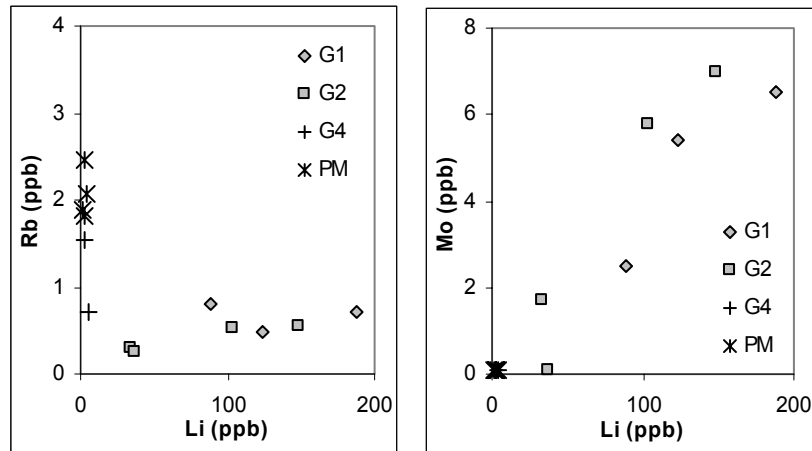
amostras do aquífero freático, os valores de rubídio são mais elevados e as concentrações de estrôncio, menores.

**FIGURA 8.12 - Relação entre  $Sr^{2+}/Ca^{2+}$  e  $Rb^+/K^+$  nas águas subterrâneas**



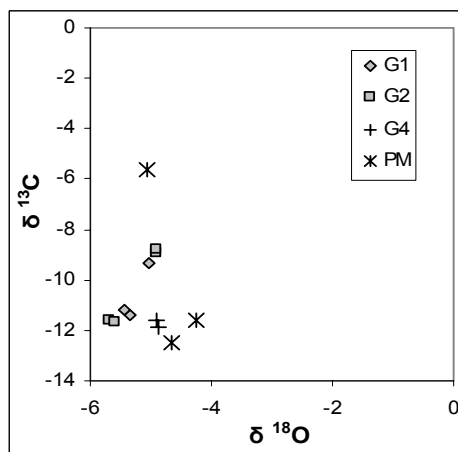
O lítio é significativo nas amostras do Grupo 1 e 2, distinguindo bastante bem os dois grupos de águas do Grupo 4. Argilominerais das camadas vermelhas podem concentrar lítio (TRACY *et al.*, 1972), que preferencialmente substitui o magnésio. O molibdênio também pode aumentar sua concentração com o incremento no tempo de residência das águas subterrâneas (HEM, 1977), o que confere com as condições prevalentes na área em estudo. A relação Li vs. Rb (FIG. 8.13) revela que as amostras dos Grupo 1 e 2 apresentam comportamento similar, mas de padrão distinto com o Grupo 4, o mesmo podendo ser observado no caso da relação Mo vs. Li. A distribuição observada no mesmo diagrama para o Mo vs. Li corrobora a observação feita no caso do Br vs. Cl, verificando-se evidente transição de mistura entre os Grupos 1 e 2.

**FIGURA 8.13 - Relações entre elementos inertes, Li vs. Rb e Mo vs. Li (PM – poço de monitoramento)**



Os dados de  $\delta^{13}\text{C}$  se tornam mais positivos nas amostras do Grupo 2, aquelas supersaturadas em dolomita e saturadas em calcita, pois na reação de calcita, o  $\delta^{13}\text{C}$  da calcita fica em torno de -7 ‰ e é superada pela reação da dolomita, que apresenta um  $\delta^{13}\text{C}$  entre -1 e -3 ‰ (EDMUNDS; SMEDLEY, 2000). No diagrama da FIG. 8.14 observa-se que as amostras com elevado fluoreto (Grupo 1 e 2), apresentam correlação positiva entre o  $\delta^{18}\text{O}$  (- 4,87 a -5,68 ‰) e o  $\delta^{13}\text{C}$  (entre -8,8 ‰ e -11,6 ‰), que aponta para tendência de menor fracionamento isotópico com as crescentes concentrações de fluoreto.

**FIGURA 8.14 - Relação  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  para as águas subterrâneas da região em estudo**



A distribuição dos elementos traços nas águas subterrâneas da área de estudo forneceu informações interessantes que corroboram observações obtidas no tratamento estatístico de elementos maiores e avançam em outros pontos. Pode-se demonstrar através da análise de elementos-traço que os Grupos 1 e 2 possuem afinidade e as concentrações de alguns elementos-traço, em particular o bromo e molibdênio, sugerem que a transição entre os dois grupos é propiciada por processos de misturas de água.

### **8.5 Discussão dos resultados referentes ao Trabalho nº 3: “Anomalous fluoride concentration in groundwater. Is it natural or pollution? – A stable isotope approach”\***

MARIMON, M.P.C; KNOELLER, K; ROISENBERG, A.

\* - submetido ao periódico “*Isotopes in Environmental and Health Studies*”

O presente trabalho teve como objetivos investigar a hipótese de contaminação dos aquíferos pelo uso intensivo de fertilizante fosfatado através da análise de isótopos estáveis em amostras do aquífero da Formação Santa Maria e fertilizantes empregados em lavouras locais, tendo como foco nitratos e sulfatos. Ainda teve como objetivo, conhecer as assinaturas isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  das águas subterrâneas contribuindo para a caracterização hidrogeoquímica deste aquífero e em decorrência do Sistema Aquífero Guarani no Estado do Rio Grande do Sul.

#### 8.5.1 Metodologia

A amostragem de águas subterrâneas para a análise isotópica foi realizada em 13 poços (jan. 2005), que detinham concentrações detectáveis de nitrato e sulfato, e ficaram assim distribuídas: 4 poços de monitoramento do aquífero freático e

nove poços no aquífero profundo, sendo 3 com baixas concentrações de fluoreto e 6 poços que mostram elevados valores deste elemento. As amostras de água foram coletadas em garrafas de polietileno previamente lavadas (7 dias em imersão de solução de HCl 10%, posteriormente enxaguadas em água destilada) e, no local da coleta, ambientadas com a água do poço. Imediatamente após a coleta, as amostras de água foram filtradas em membrana de celulose (0,45  $\mu\text{m}$ ) e, visando análises de isótopos estáveis no nitrato e sulfato, em coluna de troca de anions, conforme Silva *et al.* (2001). As amostras para análises de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  foram imediatamente transferidas para garrafas de polietileno de 100 mL e conservadas a 4° C.

Duas amostras de fertilizantes NPK foram analisadas para os isótopos de nitrato e sulfato. Após a dissolução do material em água destilada, as soluções foram tratadas como amostras de água, seguindo as demais preparações para a análise de isótopos.

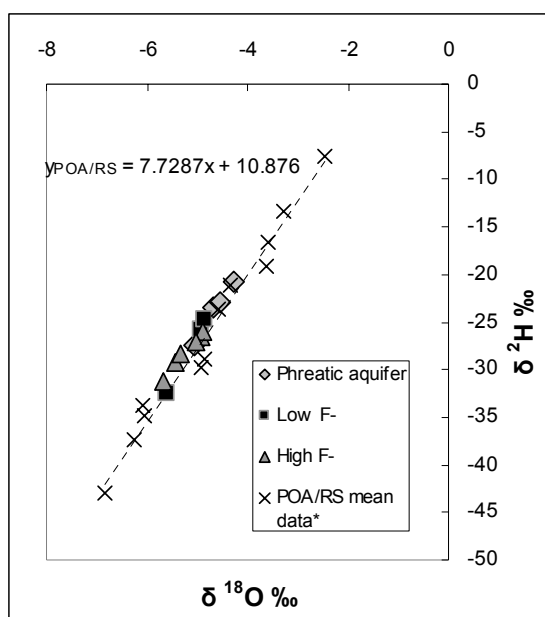
#### 8.5.2 Resultados e discussão

$\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  - Os isótopos de oxigênio e hidrogênio são excelentes indicadores da origem da água. A razão  $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$  mantém a memória das condições de recarga após atingir a água subterrânea e reflete os efeitos de evaporação (FRITZ; FONTES, 1980).

A FIG. 8.15 mostra os dados dos isótopos da água em diagrama de correlação  $\delta^{18}\text{O}-\delta\text{D}$  (ANEXO 1). Dados isotópicos da precipitação da estação de Porto Alegre, que integra a rede mundial de monitoramento (ISOHIS, 2004), foram utilizados para estabelecer a reta local média de precipitação (LMWL – *Local Meteoric Water Line*). No diagrama construído as amostras dos aquíferos freático e confinado

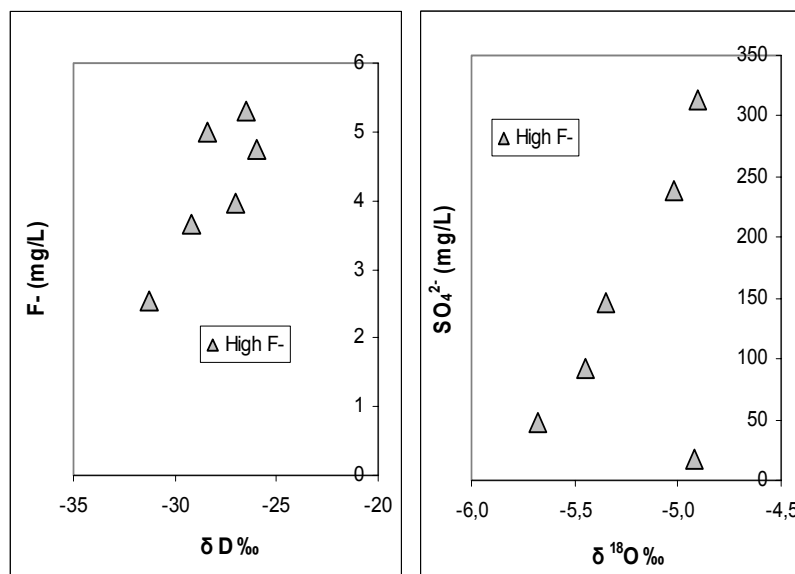
localizaram-se juntamente com os valores medianos da reta LMWL. Este comportamento é indicativo que as águas meteóricas constituem a principal fonte de recarga do aquífero, pois as águas de recarga ao atingir a zona saturada sofrem atenuação dos valores isotópicos extremos da precipitação anual (MOOK, 2000 e GAT; GONFIANTINI, 1981).

**FIGURA 8.15 - Isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio para as águas subterrâneas da Formação Santa Maria e aquífero freático, Rio Grande do Sul, RS**



As amostras alto flúor apresentam-se mais empobrecidas nos isótopos leves, localizando-se na porção média inferior da reta de precipitação local. Os resultados isotópicos foram correlacionados com as concentrações de fluoreto e sulfato das amostras com elevado teor de fluoreto (FIG. 8.16). As relações apontam a possibilidade de misturas de águas isotopicamente pesadas e de alto conteúdo iônico com águas mais leves e de baixa mineralização.

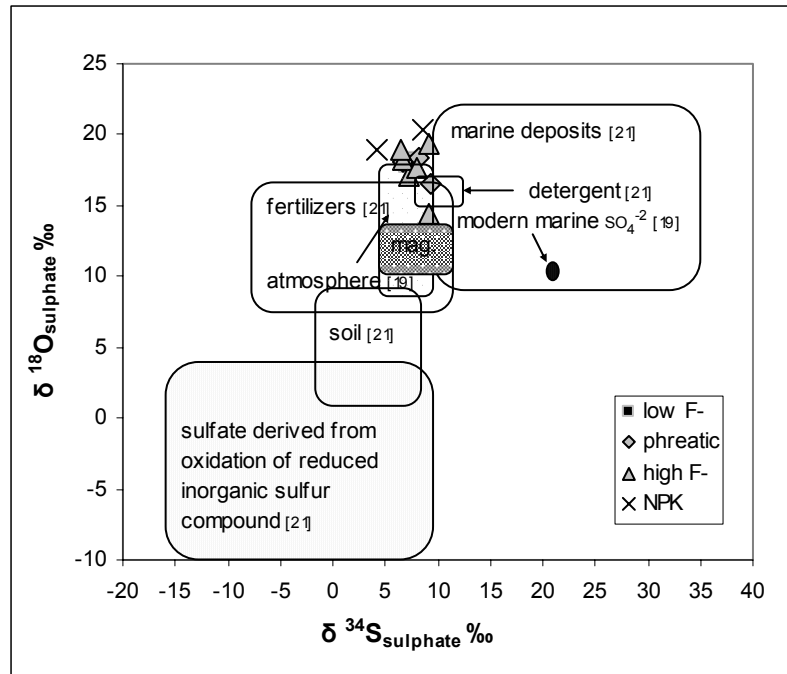
**FIGURA 8.16 -  $\delta D$  e  $\delta^{18}O$  vs as concentrações de fluoreto e sulfato nas amostras de elevado F<sup>-</sup> do aquífero da Formação Santa Maria**



$\delta^{34}S_{sulfato}$  e  $\delta^{18}O_{sulfato}$  - A composição isotópica do sulfato dissolvido pode indicar a proveniência deste ânion nas águas subterrâneas, em especial quando as razões isotópicas do oxigênio e do enxofre no sulfato são determinadas. A transformação do enxofre nos ambientes superficiais e subsuperficiais podem ser seguidas isotopicamente. Mudanças da composição isotópica do sulfato durante o fluxo das águas subterrâneas dependem da recarga, dos sistemas de fluxo, das conversões químicas e microbiológicas e dos processos de mistura.

A composição isotópica dos fertilizantes empregados na área de estudo é muito próxima à composição do sulfato nas águas subterrâneas (FIG. 8.17), o que pode ser sugestivo da origem do sulfato nas águas. No entanto, composições similares podem resultar da mistura de sulfato oriundo de fontes atmosféricas e marinhas. Observa-se ainda que as medidas isotópicas são próximas às reportadas para os sulfatos em rochas sedimentares. As concentrações dos íons sulfato mostram forte correlação com o conteúdo de fluoreto, cloreto, e sódio sugerindo origem geogênica para o sulfato das águas subterrâneas da Formação Santa Maria.

**FIGURA 8.17 - Isótopos estáveis do sulfato ( $\delta^{34}S_{\text{sulfato}}$  e  $\delta^{18}O_{\text{sulfato}}$ ) para o aquífero da Formação Santa Maria, aquífero freático e amostras de fertilizantes NPK**

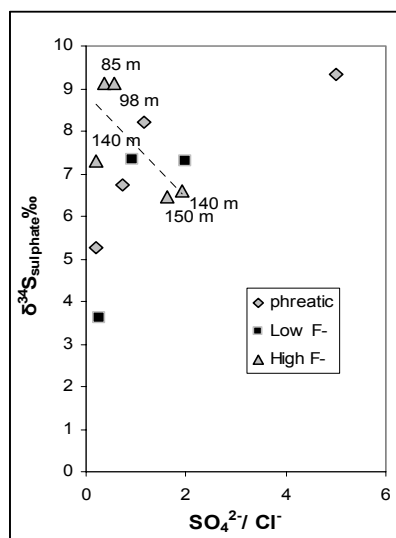


FONTE: Limites seg. Krouse (2001) e Vitória *et al.* (2004)

A ação de bactérias desulfurizantes pode ser evidenciada quando as concentrações de sulfato são normalizadas pelas concentrações de cloreto (HERCZEG; EDMUNDS, 2001) juntamente com os dados de  $\delta^{34}S_{\text{sulfato}}$  (FIG. 8.18). As amostras do aquífero baixo fluoreto e do freático não mostram evidência da ação redutora de bactérias. No entanto, a correlação negativa apresentada por amostras do aquífero alto fluoreto indica a ação de processos de redução promovidos por bactérias e parece ser mais pronunciado nos poços mais rasos daquele aquífero.



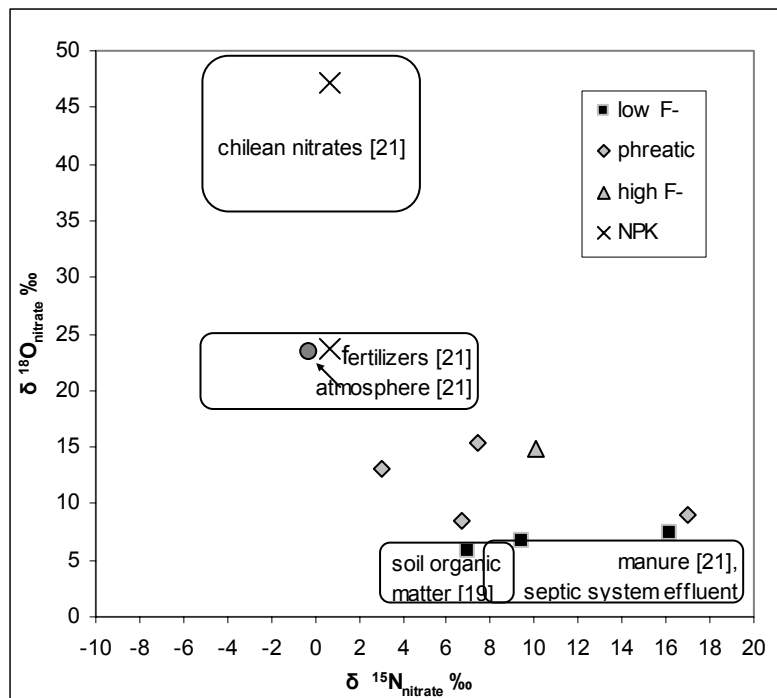
**FIGURA 8.18 - Dados de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$  vs as concentrações de sulfato normalizadas (a profundidade dos poços alto F- é indicada )**



$\delta^{15}\text{N}_{\text{nitrato}}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrato}}$  - O nitrato é uma espécie química que essencialmente se origina na superfície e é pode ser removida das águas subterrâneas por denitrificação. As fontes de nitrato nas águas de subsuperfície podem ser classificadas de difusas (fertilizantes sintéticos e orgânicos) e pontuais (esgotos e pilhas de dejetos) consorciadas com práticas agrícolas em áreas rurais (KENDALL; ARAVENA, 2001).

Com exceção de uma amostra alto-fluoreto, as águas subterrâneas do aquífero profundo possuem teores de nitrato no limite de detecção. A composição isotópica do nitrato nas águas subterrâneas da Formação Santa Maria e do aquífero freático apresentaram comportamento semelhante ao nitrato em solos (FIG. 8.19). Duas amostras apresentaram composição isotópica do nitrato relacionável à fonte atmosférica. O nitrato dos fertilizantes apresenta uma composição isotópica bastante diferenciada da fonte do nitrato para as águas subterrâneas, indicando que o fertilizante não influencia a composição química das águas subterrâneas locais.

**FIGURA 8.19 - Isótopos estáveis  $\delta^{15}\text{N}_{\text{nitrate}}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrate}}$  para o aquífero da Formação Santa Maria, aquífero freático e fertilizantes NPK, RS**



FONTE: Limites seg. Geyh (2000) e Vitória *et al.* (2004)

Nenhuma correlação positiva é observada entre  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  do nitrato, como sugeriu Mariotti *et al.* (1988), indicativa da ação reduzida de processos de denitrificação nos aquíferos da área de estudo.

### 8.5.3 Conclusões do trabalho nº 3

A principal fonte de recarga para o aquífero freático bem como para o aquífero confinado da Formação Santa Maria é a água proveniente das precipitações atmosféricas. O comportamento das amostras dos aquíferos com a reta de precipitação local reforça esta origem, até mesmo para amostras do aquífero alto fluoreto. De acordo com estes dados, fontes adicionais de recarga, como águas de formação, águas

geotermiais ou mesmo águas mais antigas recarregadas em outros climas podem ser descartadas.

Os dados isotópicos para o sulfato não diferenciam as amostras dos aquíferos freático, baixo-F e alto-F. Os dados apontam que fertilizantes podem constituir a fonte do sulfato nas águas subterrâneas, mas resultados similares também podem ser obtidos pela mistura de fontes atmosférica e marinha ou a partir de rochas sedimentares. Os dados de sulfato dissolvido nas águas subterrâneas não mostram relação com fontes evaporíticas ou vulcânicas.

A origem do nitrato dissolvido nas águas subterrâneas pode ser indicada a partir nitrato de solos ou atmosférico. Não fica evidente a ação de processo de denitrificação. A assinatura isotópica do nitrato nos fertilizantes e nas águas subterrâneas é marcadamente distinta indicando que a fertilização não impacta a química das águas dos aquíferos.

Desta forma, as altas concentrações de fluoreto das águas do aquífero da Formação Santa Maria devem relacionar-se ao longo tempo de residência das águas e interação água-rocha no aquífero.

## 9. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Águas subterrâneas de consumo público na região de Venâncio Aires e Santa Cruz do Sul, Rio Grande do Sul, possuem, com frequência, elevados teores de fluoreto (até 11 mg L<sup>-1</sup>), muito acima dos valores de potabilidade preconizados pela WHO (1,5 mg L<sup>-1</sup>), causando efeitos endêmicos de fluorose dentária e óssea na população da região.

A principal atividade econômica da região é a cultura de tabaco, a maior do Brasil, com extensa aplicação de fertilizantes fosfatados há mais de 60 anos. Este fertilizante é rico em flúor (até 42000 ppm), constituindo uma fonte difusa potencial de contaminação das águas subterrâneas, durante o transporte através dos solos.

O foco do presente estudo é investigar se a proveniência do flúor encontrado nas águas subterrâneas da região é proveniente dos fertilizantes ou possui origem geogênica. A metodologia utilizada compreendeu métodos químico-analíticos nos fertilizantes, nos solos e nas águas do lençol freático e do aquífero confinado. Monitoramento de campo e estudos experimentais de laboratório foram executados com solos, rochas e águas da região, testando seu potencial de sorção para o flúor.

A área de estudo situa-se na região central do Estado do Rio Grande do Sul onde afloram as rochas da Formação Santa Maria, que pertencem ao Grupo Rosário do Sul. O aquífero, foco deste estudo, se desenvolve nas camadas porosas do Membro Alemoa (arenitos de canais fluviais perenes do tipo entrelaçado ou de baixa sinuosidade) entre o aquífero dos espessos pacotes de siltitos do Membro Alemoa (planícies de inundação). As águas subterrâneas da Formação Santa Maria integram o Sistema Aquífero Guarani, juntamente com os aquíferos Caturrita e Botucatu. Intensa tectônica rúptil afeta as rochas da área investigada, com deslocamentos verticais de até

100 metros, que impõe interferências no trajeto das águas subterrâneas, propiciando isolamento ou misturas de aquíferos.

A manipulação do grande volume de informações do banco de dados disponível (373 poços/680 análises físico-químicas) foi realizada através de tratamento estatístico por análise de agrupamento e análise fatorial, resultando em 4 grupos hidroquímicos significativos. O Grupo 1 é constituído por águas fluoretadas e sulfatadas sódicas; o Grupo 2 é representado por águas bicarbonatadas sódicas, tendo parte das amostras enriquecidas em fluoreto; o Grupo 4 é o grupo com menor conteúdo iônico, contendo águas bicarbonatadas cálcicas, pobres em fluoreto; o Grupo 5 consiste em águas cálcio-magnesianas dominantes.

O modelamento geoquímico demonstrou afirmativamente as principais características apontadas pelo tratamento estatístico, ao mesmo tempo em que estabelece o estado de equilíbrio das espécies mineralógicas reativas (fluorita, calcita, dolomita, gipsita/anidrita e halita). Verifica-se que a precipitação de fluorita ou a disponibilidade de fluoreto nas águas é, pelo menos em parte, controlada pelo estado de saturação dos carbonatos. Por outro lado, o registro de excesso de sulfatos nas águas subterrâneas é atribuído à provável incorporação e oxidação de enxofre, tendo como fonte a circulação das águas subterrâneas por camadas sedimentares mais profundas da Bacia do Paraná, ricas em matéria orgânica e sulfetos (Formação Rio Bonito e Iratí).

Experimentos de sorção em solos da Formação Santa Maria determinaram que o transporte de flúor a partir da superfície é dependente das características mineralógicas e físico-químicas dos solos. No caso, os solos são argilosos, aluminosos, com alta CTC e de pH levemente ácido, atuando como barreira geoquímica ideal e eficiente para retenção de fluoreto. Solos que apresentaram menor intensidade desses parâmetros mostraram lenta liberação de fluoreto, mobilizável para o

aquífero freático. Matéria orgânica e óxidos de ferro mostraram pequena influência no processo de retenção de flúor.

O aquífero freático, como demonstrado em amostras dos poços de monitoramento, é pouco impactado pela fertilização, sendo o flúor retido na zona vadosa de caráter mais argiloso na base dos perfis de solo. Entretanto, observou-se, de forma inequívoca, que os Elementos de Terras Raras possuem expressiva mobilidade nas condições vigentes nos solos e atingem as águas do freático, mantendo padrões de distribuição e razões  $(La/Yb)_n$  semelhantes aos de fertilizantes.

O aquífero confinado não apresenta concentrações detectáveis de Elementos de Terras Raras ( $<0,001$  ppb), indicando que provavelmente a contaminação não alcança a camada aquífera. Por outro lado, elementos-traço como Mo, Li, Br e Rb reafirmam a individualização hidroquímica apontada nos estudos estatísticos. O molibdênio demonstrou que as águas com elevado fluoreto possuem provavelmente longo tempo de residência. O lítio e o molibdênio possuem papel importante como indicadores de processos e sua distribuição indica a possibilidade de misturas das águas dos Grupos 1 e 2 em proporções variadas.

Os resultados de isótopos estáveis  $\delta^{18}O$  e  $\delta D$  indicam que a precipitação meteórica constitui a principal fonte de recarga dos aquíferos freático e confinado. Os dados isotópicos de  $\delta^{15}N_{\text{nitrito}}$  e  $\delta^{18}O_{\text{nitrito}}$  das águas subterrâneas do aquífero confinado não confirmaram contaminação por fertilizantes, enquanto os resultados para  $\delta^{34}S_{\text{sulfato}}$  e  $\delta^{18}O_{\text{sulfato}}$  não foram suficientemente conclusivos.

A integração dos dados permitiu estabelecer que as elevadas concentrações de fluoreto do aquífero confinado da Formação Santa Maria não são decorrentes de contaminação a partir dos fertilizantes. Sua origem deve ser relacionada com águas de circulação profunda que capta o flúor de minerais ricos neste elemento,

principalmente fluorita, em rochas sedimentares mais antigas da Bacia do Paraná, ao longo de lineamentos tectônicos.

Recomenda-se a continuidade dos trabalhos com aprofundamento dos estudos isotópicos de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$  em áreas similares e o monitoramento em longo prazo das precipitações meteóricas para melhor entendimento das condições de circulação atmosférica da região. Também apresentam interesse estudos de caráter regional que integrem informações sobre a dinâmica de fluxo no aquífero estudado, elaborando mapas previsionais que otimizem a perfuração de poços de água subterrânea com baixo teor de fluoreto.

## 10. REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Construção de poços de monitoramento e amostragem – NBR 13895*. Rio de Janeiro, ABNT, Jun. 1997.
- ABUDHAISE, B.A.; ABUOMAR, N.I. Phosphate fertilizer industry in Jordan: Assessment of environmental exposures to phosphate dust and fluoride. *Fluoride*, 31 (3): 137-142, 1998.
- AHMED, M.F. Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. In: Ahmed, M. F. (ed.) *Arsenic contamination: Bangladesh Perspective*. ITN Bangladesh, Dhaka, 42 – 62, 2003.
- ALLMANN, R.; KORITNIG, S. Fluorine. In: WEDEPOHL, K. H. *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/1. Berlin: Springer Verlag, 1972.
- ALTINTAS, N.; AYOK, T.; GOZMEN, T. Fluorine pollution in the Maramra region, Turkey. Production methods for fluorine removal and recovery. *Water Resources* 21 (7): 781- 788. 1987.
- ANDERS, E.; GREVESSE, N. Abundance of the elements: Meteoritic and solar. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 53: 197- 214, 1989.
- ANDREIS, R.R.; BOSSI, G.E.; MONTARDO, D.K., O Grupo Rosário do Sul (Triássico Superior) no Rio Grande do Sul, Brasil. In: Congresso da Sociedade Brasileira de Geologia, 31, Balneário Camboriú (SC), 1980. *Anais...* Camboriú (SC): SBG, v. 2, 1980. 659-673.
- APAMBIRE, W.B; BOYLE, D.R.; MICHEL, F.A. Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana. *Environmental Geology*, 33 (1): 13- 24. 1997.
- APHA (Am. Public Health Assoc.), AWWA (Am. Water Works Assoc.), WEF (Water Environ. Fed.) *Standard Methods for examination of natural waters and wastewaters*. 2<sup>nd</sup> ed., 1998.
- ARAUJO, L.M.; FRANÇA, A.B.; POTTER, P.E. *Aqüífero Gigante do Mercosul no Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai: mapas hidrogeológicos das formações Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Misiones e Tacuarembó*. Curitiba, Universidade Federal do Paraná (UFPR) e PETROBRÁS, 16 p. Anexos. 1995.
- ARAUJO, L.M.; FRANÇA, A.B.; POTTER, P.E. Hydrology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Parana Basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer System, USA. *Hydrological Journal* 7: 317- 336, 1999.
- ARNDT, U.; FLORES, F.E.V.; WEISNSTEIN, L.H. *Fluoride Effects on Plants: Diagnosis of injury in the vegetation of Brazil*, 155p. Ed. da UFRGS, Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 1985.
- ARNESEN, A.K.M. Availability of fluoride to plants grown in contaminated soils. *Plant and soil*, 191: 13-25, 1997.
- ASHLEY, R.P.; LLOYD, J.W. An example of the use of factor analysis and cluster analysis in groundwater chemistry interpretation. *J. Hydrology* 39: 355-364, 1978.
- ATEF, O.; AL-OTHMAN; SWEILEH, J.A. Phosphate rock treatment with citric acid for the rapid potentiometric determination of fluoride with ion-selective electrode. *Talanta*, 51: 993-999, 2000.



- BACCAR, N.M. *Estudo da Qualidade da Água de Poços Artesianos da Região do Vale do Rio Pardo, com destaque para a concentração de fluoretos, RS, Brasil*. 1998. 130 f. Trabalho de Conclusão (Graduação) Curso de Ciências Biológicas, UNISC, Santa Cruz do Sul, 1998.
- BANKS, D.; MIDTGARD, A.K.; MORLAND, G.; REIMANN, C.; STRAND, T.; BJORVATN, K.; SIEWERS, U. Is pure groundwater safe to drink?: natural “contamination” of groundwater in Norway. *Geology Today*, May-June: 104- 113. 1998.
- BARBERENA, M.C. Bioestratigrafia preliminar da Formação Santa Maria. *Pesquisas*, 7: 11 -129, 1977.
- BARROW, N.J.; ELLIS, A.S. Testing a mechanism model III. The effect of pH on fluoride retention by a soil. *Journal of Soil Science*, 37: 287-293, 1986.
- BATJES, N.H. *Methodological Framework for Assessment and Mapping of the Vulnerability of Soils to Diffuse Pollution at a Continental Level (SOVEUR Project)*. Roma, FAO e ISRIC, 2000.
- BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; NARDY, A.J.R.; PICCIRILLO, E.M.; ROISENBERG, A., High and low TiO<sub>2</sub> flood basalts from the Paraná Plateau (Brazil): Petrology and geochemical aspects bearing and the mantle origin,. *Neues Jahrbuch Miner. Abh.*, 150: 273-306. 1984.
- BÖHLKE, J.K. Groundwater recharge and agricultural contamination. *Hydrogeology Journal*, 10: 153–179, 2002.
- BORTOLUZZI, C.A., Contribuição à Geologia da Região de Santa Maria, RS. Instituto de Geociências. UFRGS, *Pesquisa*, 4(1): 7-86, 1974.
- BOWER, C.A.; HATCHER, J.T. Adsorption of fluoride by soils and minerals. *Soil Science*, 103: 151-154, 1967.
- BRASIL. Ministério da Saúde. *Portaria 518/GM, em 25 de março de 2004*. Brasília, DF: Ministério da Saúde - MS, 2004.
- BRASIL. Ministério da Saúde. *Portaria nº 1469/GM, em 29 de dezembro de 2000*. Brasília, DF. Ministério da Saúde –MS, 2000.
- BRIDGES, E.M. Dealing with contaminated soils. *Soil Use and Management* 7: 111-158. 1991.
- CAMPOS, H.C.N.S. Modelación conceptual y matemática Del Acuífero Guarani, Cono Sur. Mapa Hidrogeológico do Aquífero Guarani. *Acta Geológica Leopoldensia*, 23 (4): 3-50. 1999.
- CAPELLA, L.F. Ocorrência de Fluorose Dentária Endêmica. *RGO*, 37 (5): 371-375, 1989.
- CARRILLO-RIVERA, J.J.; CARDONA, A.; EDMUNDS, W.M. Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosí basin, Mexico. *J. Hydrology*, 261: 24-47, 2002.
- 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*, 185: 23- 44. 1996.

CASARINI, D. *et. al. Relatório de Estabilidade de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*. São Paulo: CETESB, 2001.

CEDIC; AFUBRA. *Perfil Setorial do Fumo*. Secretaria de Indústria e Comércio, Governo do Estado do Rio Grande do Sul e AFUBRA. (sem data).

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Amostragem e monitoramento das Águas Subterrâneas. Norma Técnica 6410*. São Paulo, CETESB, 1988, 31p.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Valores Orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. São Paulo, CETESB, (Dec. Diretoria nº 195/2005 de 23/11/2005). 2005.

CETESB. *Relatório de qualidade de águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo: Cetesb, 1995. 286 p. (Série Relatórios).

CHANDRAWANSHI, C.K.; PATEL, K.S Fluoride deposition in Central India. *Environmental monitoring and assessment* 55: p. 251- 265. 1999.

CHEMALE JR., F. Evolução geológica do Escudo Sul-rio-grandense. In: HOLTZ, M.; DE ROS, L. F. (ed.) *Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: CIGO/UFRGS, 13-52. 2000.

CHIES, J.O., *Petrologia e Geoquímica do Vulcanismo Mesozóico da Bacia do Paraná na Região Ocidental do Rio Grande do Sul e Santa Catarina*. 1991. 223 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1991.

CLARK, I.; FRITZ, P. *Environmental Isotopes in Hydrology*, New York, Lewis Publ. 1997. 328 p.

COLBY, N.D. The use of 2-way cluster analysis as a tool for delineating trends in hydrogeologic units and development of a conceptual model. In: *Int. Groundwater Modeling Conference, 13, Golden (CO): 1993. Proceedings...* Golden, Colorado: IGWMC, Color. Sch. Mines. 1993, 91-100.

COREDE-VRP, Conselho Regional de Desenvolvimento do Vale do Rio Pardo. *Plano Estratégico de Desenvolvimento do Vale do Rio Pardo*. Santa Cruz do Sul: COREDE-VRP: EDUNISC, 1998. 140p.

CPRM, Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais. *Projeto Carvão no Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, CPRM, 1976.

CRONIN, S.J., MANOHARAN, V., HEDLEY, M.J., LOGANATHAN, P. Fluoride: a review of this fate, bioavailability and risks of fluorosis in grazed-pasture system in New Zealand. *New Zeal. J. Agric. Res.* 43, 295-321. 2000.

CURY, J.A. Uso do Flúor. In: BARATIERI, L. N. et al. *Dentística: procedimentos Preventivos e Restauradores*. Campinas: Quintessencie, 43 – 67, 1989.

DATTA, P.S., DEB, D.L.; TYAGI, S.K. Stable isotope (<sup>18</sup>O) investigations on the processes controlling fluoride contamination of groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology* 24: 85-96, 1996.

DAVIS, J.C. *Statistics and Data Analysis in Geology*, 2nd ed. N. York, J. Wiley ; Sons. 1986.

- DAVIS, S.N.; WHITTEMORE, D.O.; FABRYKA-MARTIN, J. Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water. *Ground Water* 36, 338- 350, 1998.
- DAVISON, A. Uptake, transport and accumulation of soil and airborne fluorides by vegetation. In: SHUPE, J.; PETERSON, H.; LEONE, N. (ed.) *Fluorides: Effects on vegetation, animals and humans*. Salt Lake City, Utah, Paragon Press, 61–82. 1983.
- DAVISON, A.W. Fluorides: effects on vegetation, animals and humans. Salt Lake City, Utah, *Paragon Press*, 61-84, 1984.
- DE ROS, L.F.; SOMMER, M.G.; TOMAZELLI, L.J. Moldes de Cristais de Gipsita como Pseudofósseis no Arenito Botucatu, RS. *Pesquisas*, Porto Alegre, 25 (2): 21-27, 1998.
- DEAN, W.; ARTHUR, M.A. Cretaceous Western Interior Seaway drilling project: An overview in the Stratigraphy and Paleoenvironments of the Western Interior Seaway, USA. *Concepts in Sedimentology and Paleontology*, 6: 1-10; 1998.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. *Rock-forming Minerals*. London: Geological Society, 1997.
- DEUTSCH, W.J. *Groundwater Geochemistry, Fundamentals and Applications to Contamination*. N. York: Lewis Publ., 1997.
- DNPM- Departamento Nacional da Produção Mineral, *Projeto Borda Leste da Bacia do Paraná: integração geológica e avaliação econômica*. Brasília: MME/DNPM, 1986. (Mapa Geológico escala 1:100000, Folha Santa Cruz do Sul, Folha SH.21-Z-D-II).
- EDMUNDS, W.M.; GUENDOUZ, A.H.; MAMOU, A.; MOULLA, A.; SAND, P. ZOUARI, K. Groundwater evolution in the Continental Intercalaire aquifer of southern Algeria and Tunísia: trace elements and isotopic indicators. *Applied Geochemistry* 18: 805-822, 2003.
- EDMUNDS, W.M.; SMEDLEY, P.L. Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer. *Applied Geochemistry* 15, 737- 752, 2000.
- EMATER. *Diagnóstico da realidade rural do município de Venâncio Aires*. Venâncio Aires, EMATER – SAA/RS, 2000. 67 p. (relatório inédito)
- FACCINI, U.F. *Estratigrafia do Permo-Triássico do Rio Grande do Sul: Estilos deposicionais versus Espaço de Acomodação*. 2000, 332 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, UFRGS. Porto Alegre, 2000.
- FACCINI, U.F., *O Permo-Triássico no Rio Grande do Sul. Uma análise sob o ponto de vista das sequências deposicionais*. 1989. 121 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1989.
- FACCINI, U.F.; PAIM, P.C.; NETTO, R.G.; NOWATZKI, C.H., A Sequência Depositional Botucatu (RS)., In: Congresso Brasileiro de Paleontologia, 11, Curitiba (PR), 1989. *Anais...* Curitiba: SBG, 1989. 183-194.
- FLÜHLER, H., POLOMSKI, J., BLASER, P. Retention and movement of fluoride in soils. *Journal Environ Qual*, 11: 461–468. 1982.
- FRAGA, C.G. *Origem de Fluoreto em Águas Subterrâneas dos Sistemas Aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná*. 1992. 178 f. Tese (Doutorado) - Instituto

de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

FRALICK, P.W.; KRONBERG, B.I. Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources. *Sedimentary Geology*, 113: 111- 124, 1997.

FREITAS; M.A.; MACHADO; J.L.F.; VIERO, A.C.; TRAININI, D.R.; GERMANO, A.O.; GLUGLIOTTA, A.P.; CAYE, B.R.; PIMENTEL, G.B.; MARQUES, J.L.; GOFFERMANN, M.; SILVA, P.R.R. *Mapa Hidrogeológico do Rio Grande do Sul: Um Avanço no Conhecimento das Águas Subterrâneas no Estado*. Porto Alegre, CPRM, 2005.

FRITZ, P.; FONTES, J. C.(Eds.) *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Elsevier, Amsterdam. 322 p., 1980.

FUNG, K.F.;ZHANG, Z.Q.; WONG, J.W.C.;WONG, M.H. Fluoride contents in tea and soil from tea plantations and the release of fluoride into tea liquor during infusion. *Environmental pollution*, 104: 197- 205. 1999.

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

GARCÍA-CIUDAD, A; GARCÍA-CRIADO, B.; PONTÓN-SAN EMETERIO, C. Determination of Fluoride in Plant Samples by a Potenciometric Method and Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 16(10): 1107-1122, 1985.

GAT J.R.; GONFIANTINI, R. Stable isotope hydrology: Deuterium and oxygen-18 in the water cycle. Vienna. IAEA. *Techn. Report*, series No.210, 1981.

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

GEYH, M. Groundwater, saturated and unsaturated zone, in: MOOK, W. G. (ed.) *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications*, Vol IV. Paris, Unesco, IAEA, IHP – International Hydrological Programme, (Technical Documents in Hydrology, n. 39), vol. IV, 2000.

GIAMPÁ, C.A.; FRANCO FILHO, F.W.B. Modo de ocorrência dos fluoretos nas águas subterrâneas da Formação Serra Geral. Constatação em Santa Albertina – SP. *In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, 2, Salvador (BA) 1982. *Anais...* Salvador: ABAS, 1982. 299- 304.

GIARDIN, A.; FACCINI, U. Complexidade Hidroestratigráfica e Estrutural do Sistema Aquífero Guarani: Abordagem metodológica aplicada ao exemplo da área de Santa Maria – RS, Brasil. *Rev. Águas Subterrâneas*, 18: 39-54, 2004.

GIARDIN, A.; FACCINI, U. Heterogeneidades Faciológicas e Hidroestratigrafia do Aquífero Guarani na região central do Rio Grande do Sul: Abordagem metodológica e resultados preliminares. *In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, 12, Florianópolis (SC), 2002. *Anais...* Florianópolis: ABAS, 2002. CD-rom.

GOUVÊA DA SILVA, R.B.; DIOGO, A.; FRAIHA JUNIOR, S. Características hidrogeoquímicas do aquífero Botucatu no Estado de São Paulo *In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, 2, Salvador (BA) 1982. *Anais...* Salvador: ABAS, 1982. 411- 419.

GUPTA, S.K., DESHPANDE, R.D., AGRAWAL, M., RAVAL, B.R. Origin of high fluoride in groundwater in the north Gujarat-Cambay region, India. *Hydrogeol. J.* 13, 596-605. 2005.

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

HAINKEL, Y.; VOEGEL, J.C.;FRANK, R.M. Fluoride content of water, dust, soils and cereals in the endemic dental fluorosis area of Khouribga (Morocco). *Arch. Oral Biol.* 31 (15): 279-286. 1986.

HARRINGTON. L.F., COOPER, E.M., VASUDEVAN, D. Fluoride sorption and associated aluminum release in variable charge soils. *J. Coll. Interf. Sci.* 267, 302-313. 2003.

HARRISON, P.T. Fluoride in water: A UK perspective. *J. Fluor. Chem.* 126, 1448-1456. 2005.

HEM, J.D. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. 3<sup>rd</sup> ed. Alexandria (VA, USA). USGS (Report 2254), 1985.

HERCZEG, A.L.; EDMUNDS, W.M. Inorganic Ions as Tracers. In: P. Cook; P.; Herczeg. A.L. (Eds.). *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* 529 p., Kluwer Acad. Publ, Boston (2001).

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Carta plani-altimétrica Venâncio Aires (SH22 V-D-IV-2)*. Brasília, DSG, 1980. Escala 1:50000.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Carta plani-altimétrica Rio Pardo (SH22 V-D-IV-3)*. Brasília, DSG, 1980. Escala 1:50000.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Carta plani-altimétrica Santa Cruz do Sul (SH22 V-D-IV-1)*. Brasília, DSG, 1998. Escala 1:50000.

IBGE, Fundação Instituto Geografia e Estatística. *Pesquisa: Informações Básicas Municipais*. Brasília, IBGE, 1999.

INMET- Instituto Nacional de Meteorologia. Climatologia. 2005. Disponível em : <[http://reia.inmet.gov.br/climatologia/ger\\_mapa11.php](http://reia.inmet.gov.br/climatologia/ger_mapa11.php)>. Acesso em: 5 fev. 2005.

INPE- Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais. *SPRING, Sistema de Processamento de Informações Geográficas*. São José dos Campos, DPI/INPE, 2002. Disponível em: <<http://www.dpi.inpe.br/spring>>.

INVERNIZZI, A.L.; OLIVEIRA, S.M.B.. Hydrochemical characterization of a watershed through Factor Analysis. *Rev. Água Sub.*, 18: 67-77. 2004.

ISOHIS Database, *Isotope Hydrology Information System*. International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna. 2004. Disponível em : <<http://isohis.iaea.org>>. Acesso em: 3 Mai. 2005.

JABUR, I.C. *Paleocorrentes da Formação Botucatu entre os graus de Jaguari e São Francisco de Assis e algumas considerações estratigráficas sobre o Grupo São Bento*. 1979. 199 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-graduação em Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1979.

JACKS, G., BHATTACHARYA, P., CHADHARY, V., SINGH, K.P. Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India. *Appl. Geochem.* 20: 221-228. 2005.

- KAFRI, U.; ARAD, A.; HALICZ, L. Fluorine Occurrence in Grondwater in Israel and its Significance. *Journal of Hidrology*, 106: 109-129, 1989.
- KATZ, B.G.; COPLEN, T.B.; BULLEN, T.D.; DAVIS, J.H. Use of chemical and Isotopic tracers to Characterize the Interactions between Ground Water and Surface Water in Mantled Karst. *Groundwater*, 35 (6):1014-1028, 1997.
- KAU, P.M.H.; SMITH, D.W.; BINNING, P. Experimental sorption of fluoride by kaolinite and bentonite. *Geoderma*, 84: 89-108, 1998.
- KAU, P.M.H.; SMITH, D.W.; BINNING, P. Fluoride retention by kaolin clay. *Journal of Contaminant Hidrology*, 28: 267-288, 1997.
- KENDALL, C.; ARAVENA, R.. Nitrate Isotopes in Groundwaters Systems. In, Cook, P.; Herczeg, A.L. (Eds.). *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. 529 p., Kluwer Acad. Publ, Boston, 2001.
- KERN, M.; PACHECO, R.; FRANCO, N.; MACHADO, G.; MEXIAS, A.; COSTA, J.; PERALBA, M.; SILVA, C.; BARRIONUEVO, S.; KALKREUTH, W. Geochemical and Petrographical Characterization of Black Shales from Irati and Ponta Grossa Formations, Paraná Basin, Brazil. *Int. J. Coal Geology*, Special Issue (in press).
- 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*: 58: 1399-1408, 2005.
- 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. Regional Seminar for Latin America on the Use of Isotope Techniques in Hydrology - IAEA, Mexico. *Abstracts*: 1989. 51-71.
- 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: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 4, Brasília (DF), 1986. *Anais...* Brasília: ABAS, 1986. 1-25.
- KIMMELMANN, A.A.; YOSHINAGA, S.; MURAKAMI, H.; MATTOS, J. A. Novos aspectos hidrogeológicos, hidrogeoquímicos e isotópicos das águas termominerais de Águas de São Pedro no estado de São Paulo. In: Simp. Bras. Recursos Hídricos, 7: Salvador (BA). *Anais....* Salvador, ABAS, 1987, 26-35.
- KIMMELMANN, A.A.; REBOUÇAS, A.C.; SANTIAGO, M.M.F. <sup>14</sup>C dating of the Botucatu aquifer system in Brazil. Inst. Radiocarbon Conf. Dubrovnik, 13, Iugoslávia. *Abstracts*, 1988, p. 110.
- KLUMPP, A.; DOMINGOS, M.; KLUMPP, G. Assessment of the vegetation risk by fluoride emissions from fertiliser industries at Cubatão, Brasil. *Science of the Total Environment.*, 192 (3): 219-228. 1996.
- KRAUSKOPF, K.B. *Introduction to Geochemistry*. Mc Graw-Hill, New York, 1979.
- KROUSE, H.R.; B. Sulphur and Oxigen Isotopes in Sulphate. In *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, P. Cook; A.L. Herczeg (Eds.). Boston, Kluwer Acad. Publ, 529 p., 2001.
- 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).

- LAPIDO-LOUREIRO, F.E. Problemática da produção do ácido fosfórico seguindo as rotas clorídrica e nítrica, com recuperação de subprodutos: Estado da arte. R. Janeiro, CETEM, 2000.
- LARSEN, S.; WIDDOWSON, A. E. Soil Fluorine. *Journal of Soil Science*, 22 (2): 210-221, 1971.
- LAVADO, R.S.; REINAUDI, N.B.; PARODI, A.A. Fluoride retention and leach possibilities in Argentine salt-affected soils. *Fluoride Quality Report*, 16 (4): 247-251. 1983.
- LAVINA, E.L.; SCHERER, C.M.S. Arquitetura estratigráfica da sedimentação Neopermiana e Mesozóica na região Oeste do Estado do Rio Grande do Sul. Implicações na construção do arcabouço cronoestratigráfico da Bacia do Paraná. In: Simposio sobre Cronoestratigrafia da Bacia do Paraná. Boletim de resumos. Rio de Janeiro : Uerj, 1997, 33-34.
- LEMES, M.J.L.; FIGUEIREDO FILHO, P.M.; PIRES, M.A.F. Influência da Mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi Guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. *Quím. Nova*, 26 (1): 13-20, 2003.
- LHASSANI, A.; RUMEAU, M.; BENJELLOUN, D.; PONTIE, M., Selective demineralization of water by nanofiltration Application to the defluorination of brackish water, *Water Research* 35 (13): 3260-3264. 2001.
- LIN, N.F.; TANG, J.; BIAN, J.M.. Geochemical environment and health problems in China. *Environmental Geochemical and Health*, 26, 81-88, 2004.
- 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*. 1996. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Curso de Pós-graduação em Geociências, UFRGS, Porto Alegre, 1996.
- LOBO, E.A.; BACCAR, N.M.; COSTA, A.B.; KIRST, A. *Estudo da Qualidade da Água de Poços Subterrâneos da Região do Vale do rio Pardo, RS, Brasil, com destaque para a Concentração de Fluoretos*. Santa Cruz do Sul, Unisc, 1998.
- LOBO, E.A.; COSTA, A.B. Análise Descritiva da Concentração de Íons Fluoreto em Poços Artesianos da Região do Vale do Rio Pardo e Rio Taquari, RS, Brasil. Santa Cruz do Sul, *Tecno-lógica*: 2 (2) 29-35, 1998.
- LOGANATHAN, P.; HEDLEY, M.J.; WALLACE, G.C.; ROBERTS, A.H.C. Fluoride accumulation in pasture forages and solis following long-term applications of phosphorus fertilizers. *Environmental Pollution*, 115: 275- 282, 2001.
- LUCAS, J. Fluorine in the Natural Environment. *Journal of Fluorine Chemistry*, 41: 1-8, 1988.
- LUTHER, S.M.; POULSEN, L.; DUDAS, M.J.; RUTHERFORD, P.M. Fluoride sorption and mineral stability in an Alberta soil interacting with phosphogypsum leachate. *Canadian Journal of Soil Science* : 83-91, 1996.
- MACHADO, J.L.F. *Compartimentação espacial e arcabouço hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul*. 2005. Tese (Doutorado), Área de Concentração Geologia Sedimentar, Programa de Pós-Graduação em Geologia, UNISINOS, São Leopoldo, 2005.

- MACHADO, J.L.F. Hidroestratigrafia Química Preliminar dos Aquíferos da Região Central do Rio Grande do Sul. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 10, São Paulo, *Anais...*, São Paulo, ABAS, 1998. p. 7.
- MACHADO, J.L.F.; FACCINI, U.F. Influência dos Falhamentos Regionais na Estruturação do Sistema Aquífero Guarani no Estado do Rio Grande do Sul. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 13, Cuiabá (MT). *Anais ....* Cuiabá, ABAS, 2004. 1 CD-rom.
- MACINTIRE, W.H.; STERGES, A.J.; SHAW, W.M. Fate and effects of hydrofluoric acid added to four Tennessee soils in a four year lysimeter study. *Journal Agric Food Chem*, 3(9): 777–782. 1955.
- MACLEAR, L.G.A.; ADLEM, M.; LIBALA, M.B. *Trend analysis of fluoride concentrations in surface water and groundwater: 2000 -2003*. Port Elizabeth, Coelga Devel. Co, Report 258047/6, 2003.
- MAHLKNECHT, J.; STEINICH, B.; LEÓN, I.N. Groundwater chemistry and mass transfers in the Independence aquifer, central Mexico, by using multivariate statistics and mass-balance models. *Environmental Geology*, 45 (6): 781- 795, 2004.
- MARIMON, M.P.C.; KNOELLER, K.; ROISENBERG, A. Anomalous fluoride in groundwater of Santa Maria Formation aquifer – Guarany Aquifer System – Rio Grande do Sul State, South Brazil. Is natural or pollution? A stable isotope approach. *Isotopes in Environmental and Health Studies*: (submetido)
- MARIOTTI, A.; LANDREAU, A.; SIMON, B. <sup>15</sup>N isotope biochemistry and natural denitrification process in groundwater. Application to chalk aquifer of northern France. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1869-1878, 1988.
- MARQUES, A; ZANOTTO, O A; PAULA, O B.; ASTOLFI, M. A; FRANÇA, A B.; BARBOSA, E. A. 1979. Arcabouço Tectônico da Bacia do Paraná. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 1979. *Anais*. 101 - 102.
- MARTINEZ, M. M.; SILVERIO DA SILVA, J. L.. Avaliação da Vulnerabilidade das Águas Subterrâneas Mun. Santa Cruz do Sul, RS/Brasil. In: Cong. Bras. Ág. Sub., 13, Cuiabá (MT), 2004., *Anais.....*, Cuiabá (MT): ABAS, 2004, Cd-rom.
- McBRIDE, M.B. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford, Oxford University, 1994.
- McLAUGHLIN, M.J.; STEVENS, D.P.; KEERTHISINGHE, G.; CAYLEY, J.W.D.; RIDLEY, A.M. Contamination of soil with fluoride by long-term application of superphosphates to pastures and risks to grazing animals. *Aust Journal Soil Res*, 39 (3): 627–640. 2001.
- McLAUGHLIN, M.J.; TILLER, K.G.; NAIDU, R.; STEVENS, D.P. Review: the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers. *Aust J. Soil Res*, 34: 1–54. 1996.
- McLEAN, J.E.; BLEDSOE, B.E. Behavior of metals in soils. Washington: *Groundwater Issue – USEPA, EPA/540/S-92/018*, 1992.
- McQUAKER, N.R.; GURNEY, M. Determination of Total Fluoride in Soil and Vegetation Using an Alcali Fusion-Sletive Ion Eletrode Technique. *Analitycal Chemistry* 49 (1): 53-56, 1977.
- MEEUSSEN, J.C.L.; SCHEIDEGGER, A.; HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W.H.; BORKOVEC, M. Predicting multicomponent adsorption and transport of



fluoride at variable pH in a goethite-silica sand system. *Environmental Science Technology*, 30: 481-488, 1996.

MIRLEAN, N.; CASARTELLI, M.R.; GARCIA, M.R.D. Propagação da poluição atmosférica por flúor nas águas subterrâneas e solos de regiões próximas às indústrias de fertilizantes (Rio Grande, RS). *Química Nova* 24 (2): 191- 195. 2002.

MIRLEAN, N.; ROISENBERG, A.; CRUZ, R.D.; CASARTELLI, R.; GARCIA, M. Avaliação do Flúor migrável das matérias primas e dos fertilizantes fosfatatos utilizados no Rio Grande do Sul. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 8, Curitiba (PR), 2001. *Anais...* Curitiba: SBGq, 1: 5-8. 2001.

MONTARDO, D.K. *Estudo geológico dos sedimentitos do gondwana superior da região de Candelária a Santa Cruz do Sul, Rio Grande do Sul*. 1982. 142p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1982.

MOOK, W.G. Introduction, Theory Methods Review, in: : MOOK, W. G. (ed.) *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications*, Vol I. Paris, Unesco, IAEA, IHP – International Hydrological Programme, (Technical Documents in Hydrology, n. 39), vol. I, 2000.

MOORE, D.M.; REYNOLDS JR., R.C. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Chapter 6: Sample Preparation Techniques for Clay Minerals. 204-226, 1997.

MORSE, J.W.; MACKENZIE, F.T. *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Elsevier, New York, 1990.

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.

MURRAY, F. Fluoride Retention in Highly leached disturbed soils. *Environmental Pollution* (Series B) 7: 83-95, 1984.

NÉGREL, P.; PAUWELS, H. Interaction between groundwaters in Brittany catchments (France): Characterizing multiple sources through strontium and sulphur isotope tracing. *Water Air and Soil Pollution*, 151 (1-4): 261-285, 2004.

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.

NUPES – Núcleo de Pesquisa Social. *Banco de Indicadores Sociais (indicadores do Vale do Rio Pardo)*, Santa Cruz do Sul, UNISC, 2003. Disponível em: [www.unisc.br/centros\\_nucleos/nupes/](http://www.unisc.br/centros_nucleos/nupes/) . Acesso em: 24/07/2003.

PACHECO, F.A.L. Application of Correspondence Analysis in the Assessment of Groundwater chemistry. *Mathematical Geology*, 30 (2): 129 161, 1998.

PARALTA, E.; RIBEIRO, L. Stochastic modelling and probabilistic risk maps of nitrate pollution in the vicinities of Beja (Alentejo, south Portugal). 3<sup>rd</sup> International Conf. on Future Groundwater Resources at Risk, *Proceedings*, Lisbon, 252 -261, 2001.

PATRA, R.C. DWIVEDI, S.K.; BHARDWAJ, B.; SWARUP, D. Industrial Fluorosis in cattle and buffalo around Udaipur, India. *The Science of Total Environment*, 253: 145-150, 2000.

- PEATE, D.W.; HAWKESWORTH, C.J.; MANTOVANI, M.S.M., Chemical stratigraphy of the Paraná lavas, South America: classification of magmas types and their spatial distribution, *Bulletin of Vulcanology*, v.55, 119-139, 1992.
- PICKERING, W.F. The mobility of soluble fluoride in soils. *Environmental Pollution*, 139: 281- 308, 1985.
- PICKERING, W.F.; SLAVEK, J.; WALLER, P. The effect of ion exchange on the solubility of fluoride compounds. *Water Air Soil Pollution*, 39: 323–336. 1988.
- PITTER, P. Forms of occurrence of fluorine in drinking water. *Water Resouces*, 19 (3): 281- 284. 1985.
- PONTIÉ, M.; BUISSON, H.; DIAWARA, C.K.; ESSIS-TOME, H. Studies of halide ions mass transfer in nanofiltration — application to selective defluorination of brackish drinking water , *Desalination*, 157 ( 1-3): 127-134. 2003.
- PONTIÉ, M.; DIAWARA, C.K.; RUMEAU, M., Streaming effect of single electrolyte mass transfer in nanofiltration: potential application for the selective defluorination of brackish drinking waters, *Desalination*, 151 ( 3): 267-274. 2003.
- PORTELA FILHO, C.V.; FERREIRA, F.J.F.; ROSA FILHO, E.F.; BUCHMANN FILHO; 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 (SC), 2002. *Anais...* Florianópolis: ABAS, 2002. 1 cd-rom.
- POSNER, A.S.; BLUMENTHAL, N.C.; BETTS, DF. Chemistry and structure of precipitated hydroxyapatites. In: NRIAGU, J.O.; MOORE, P.B. [eds], *Phosphate minerals*. Springer. 330–350, 1984.
- PROGRAMA PRÓ-GUAÍBA, *Carta Geológica*, escala 1:250000. Porto Alegre: MME-CPRM, Secr. Coord. e Planejamento/RS – Programa Pró-Guaíba, 1998. (Folha Caxias do Sul, Folha SH. 22-V-D).
- RAI, K.; AGARWAL, M.; DASS, S.; SHRIVASTAV, R. Fluoride: diffusive mobility in soil and some remedial measures to control its plant uptake. *Current Science* 79 (9): 1370- 1373, 2000.
- RAJA GABAGLIA, G.P. MILANI, E.J. (coord.), Bacia do Paraná, In: *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*. PETROBRÁS. 1990.
- RAMAGE, L.; ROISENBERG, A.; VIERO, A.P. Caracterização Hidrogeoquímica do Sistema Aquífero Granular Cenozóico de Porto Alegre – RS. *Revista Latino-Americana de Hidrogeologia*, 5: 1-10. 2005.
- RAO, N.S ; PRASAD, P.R. Phosphate in the groundwater of lower Vamsadhara river basin, India. *Environmental Geology*, 31 (1/2): 117-122, 1997.
- RAO, N.S. The occurrence and behavior of fluoride in the groundwater of the Lower Vamsadhara River, basin, India. *Hydrological Sciences Journal* 42 (6): 877-894.1997.
- RAO, N.S.; DEVADAS, D.J. Fluoride incidence in groundwater in an area of Peninsular India. *Environmental Geology* 45(2): 243- 251. 2003.
- REDDY, K.S.; PRASAD, K.S.S.; RAJU, A.N. A biogeochemical study of the Podili and Tirupati area of Andhra Pradesh, India. *Environmental Geology* 37 (4): 313-316. 1999.

- RIET-CORRÊA, F.; OLIVEIRA, J.A; MÊNDEZ, M.C.; SCHIULD, A.L. Poluição industrial como uma causa de intoxicação por flúor em bovinos no município de Rio Grande, RS. *Pesquisa Veterinária Brasileira*. 3: 107-114. 1983.
- RIO GRANDE DO SUL. Secretaria de Coordenação e Planejamento do estado do Rio Grande do Sul. Atlas Socioeconômico: Rio Grande do Sul/ RS, Porto Alegre: SCP, 2002. 2 ed. Ver.amp. 112p: mapas, gráficos.
- ROBERSON, C.E.; BARNES, R.B. Stability of fluoride complex with silica and its distribution in natural water systems. *Chemical Geology*, 21 (3-4): 239-256, 1978.
- ROCHA, G.A. Mega Reservatório de Água Subterrânea do Cone Sul: Bases para uma Política de Desenvolvimento e Gestão. *Seminário e Workshop Internacional "Aqüífero Gigante do Mercosul"*, s.n., Curitiba, 23 p. 1996.
- ROCHA, G.A. O Grande Manancial do Cone Sul. *Estudos Avançados da USP*, 30: 191-212. 1997.
- ROISENBERG, A., *Petrologia e Geoquímica do Vulcanismo ácido mesozóico da Província Meridional da Bacia do Paraná*. 1989. 258 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, UFRGS, Porto Alegre, 1989.
- ROISENBERG, A.; VIERO, A.P. O Vulcanismo Mesozóico da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul. In: HOLTZ, M.; DE ROS, L. F. (ed.) *Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: CIGO/UFRGS; 355 – 374, 2000.
- ROISENBERG, C.; VIERO, A.P.; ROISENBERG, A.; SCHWARZBACH, M.S.; MORANTE, I.C. Caracterização geoquímica e gênese dos principais íons da água subterrânea de Porto Alegre. *Rev. Brás. Recursos Hídricos*, 8 (4), 137-147, 2003.
- ROSA FILHO, E.F.; BITTENCOURT, A.V.L.; HINDI, E.C.; ARAVENA, R. Caracterização Hidroquímica do Aqüífero Guarani na porção Centro-Norte do Estado do Paraná, Brasil. *Águas Subterrâneas*, 19 (1): 87-94, 2005.
- SARAIVA, A.L.S.; SOUZA, E.L.; ROCHA FILHO, G.N. Retenção experimental de fluoreto na zona não saturada como base para avaliação de risco de contaminação por indústria de alumínio. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 12, Florianópolis (SC), 2002. *Anais...* Florianópolis: ABAS, 2002. 1 cd-rom.
- SAVENKO, A.V. Interaction between clay minerals and fluoride-containing solutions. *Water Resources* 28 (3): 274- 277, 2001.
- SAXENA, V.K.; AHMED, S. Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interaction study. *Environmental Geology*, 40: 1084- 1087. 2001.
- SAXENA, V.K.; AHMED, S. Inferring the chemical parameters for the dissolution of fluoride in groundwater. *Environmental Geology*, 43: 721-726. 2003.
- SCHERER, C.M., *Análise Faciológica e Bioestratigráfica do Triássico Superior (Topo da Formação Santa Maria) na Região de Candelária – RS*. 1994. 100 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.
- SCHERER, C.M., *Análise Estratigráfica e Litofaciológica da Formação Botucatu (Eocretáceo da Bacia do Paraná) no Rio Grande do Sul*. 1998. 224 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

SCHERER, C.M.S.; FACCINI, U.F.; LAVINA, E.L. Arcabouço Estratigráfico do Mesozóico da Bacia do Paraná. P: 335-354. In: HOLTZ, M.; DE ROS, L.F. (ed.) *Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: CIGO/UFRGS. 444p. 2000

SES, Sec. de Estado da Saúde-RS. *Saúde Bucal*. Disponível em < [www.saude.rs.gov.br/das/saude\\_bucal](http://www.saude.rs.gov.br/das/saude_bucal) > 2005. Acesso em 20 ago 2005.

SIDHU, S.S. Fluoride levels in air, vegetation and soil in the vicinity of a phosphorus plant. *Journal of the Air Pollution Control Association* 29 (10): 1069–1072. 1979.

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. In: Simpósio Regional Geologia, 5. São Paulo (SP), 1985. *Atas...S. Paulo, SBG*, v.2, 1985. 489-502.

SILVA, S. Poço afeta dentes de crianças. Laudo comprova excesso de flúor no lençol freático. Porto Alegre: *Zero Hora*, p. 35, 15/11/2001.

SILVA, S.R.; KENDALL, C.; WILKINSON, D.H.; ZIEGLER, A.C.; CHANG, C.C.Y.; AVANZINO, R.J. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. *Journal of Hydrology* 228: 22-36, 2000.

SILVEIRA, C.S.; SILVA JÚNIOR, G.C. O Uso de Isótopos Ambientais em Estudos Hidrogeológicos no Brasil: Uma Resenha Crítica. *Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ*, 25: 25-43, 2002.

SILVEIRA, L.C.; SILVA, J.C.; LINDEN, A.R.; FERREIRA, R.M. Sistema de Vigilância dos Teores de Flúor nas Águas de Abastecimento Público no Estado do Rio Grande do Sul. *Boletim Epidemiológico*, 5 (2): 6- 7, 2003.

SILVERIO DA SILVA, J.C.; HIRATA, R.C.A.; FLORES, E.L.M.; DRESSLER, V.L. Novas hipóteses sobre a origem do flúor no Sistema Aquífero Guarani na Depressão Central Gaúcha, Brasil. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 12, Florianópolis (SC), 2002. *Anais...* Florianópolis: ABAS, 2002. CD-rom.

SINGH, K.P., MALIK, A., SINGH, V.K., MOHAN, D., SINHA, S. Chemometric analysis of groundwater quality data of alluvial aquifer of Gangetic plain, North India. *Analyt. Chim. Act.* 550: 82-92. 2005.

SPOSITO, G. *The Geochemistry of Soils*. N. York: Oxford Univ. Press, 1989.

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

STEWART, K; TUENER, S.; KELLEY, S. HAWKESWORT, C.; KIRSTEN, L., 40 R-39 Ar Geochronology in the Paraná continental flood basalt province., *Earth and Planetary Science Letters*, 143, 95-109. 1996.

STRECK, E.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R.S.D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P.C.; SCHNEIDER, P. *Solos do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: Emater/RS: UFRGS, 2002. 126p.

STREET, J.J.; ELWALI, A.M.O. Fluoride solubility in limed and sandy soils. *Soil Science Soc. Am. Journal*, 47 (3): 483- 485, 1983.

SUK, H.; LEE, K.K. Characterization of a Groundwater Hydrochemical System through Multivariate Analysis: clustering Groundwater zones. *Groundwater*, 37 (3): 358-366, 1999.

- TEKLE-HAIMANOT, R., MELAKU, Z., KLOOS, H., REIMANN, C., FANTAYNE, W., ZERIHUN, L., BJORVATN, K. The geographic distribution of fluoride in surface and groundwater in Ethiopia with an emphasis on the Rift Valley. *Sci. Tot. Environ.* (In press). 2005.
- TOLEDO, M.C.M.; PEREIRA, V.P.A Variabilidade de Composição da Apatita Associada a Carbonatitos. *Revista Instituto Geológico*, São Paulo, 22(1/2): 27-64, 2001.
- TOMA, S.; KREIDMAN, J.; VEDINA, O.; VELIKSAR, S. Some observations on fluoride problems in the Moldova Republic. *Fluoride* 32(2): 67- 70. 1999.
- TRACY, P.W.; ROBBINS, C;W; LEWIS, G.C. Fluorite precipitation in a calcareous soil irrigated with high fluoride water. *Soil Science Soc. Am. J.* 48: 1013- 1016, 1984.
- UNESCO – United Nations. *Water for People. Water for Life*. Executive Summary. UN World Water Programm Report. Paris, Unesco e Berghanhn Books, 2003.
- USUNOFF, E.J. Rate limiting steps in the dissolution of fluorite. *J. Hydrology*, 112: 319- 326. 1990.
- VIDAL, A.C.; KIANG, C. H. Caracterização hidroquímica dos aquíferos da bacia de Taubaté. *Rev. Bras. Geociências*, 32 (2): 267-276, 2002.
- VITORIA, L.; OTERO, N.; SOLER, A.; CANALS, A.. Fertilizer Characterization: Isotopic Data (N, S, O, C, and Sr). *Environ. Sci. Technol.*, 38, 3254-3262, 2004.
- VOGT, O.P. *A Produção de Fumo em Santa Cruz do Sul – RS: 1849-1993*. Santa Cruz do Sul: EDUNISC, 1997. 283p.
- WANG, W.; LI, R.; TAN, J.; LUO, K.; YANG, L.; LI, H.; LI, Y. Adsorption and leaching of Fluoride in soils of China. *Fluoride*, 35 (2): 122-129, 2002.
- WENZEL, W.W.; BLUM, W.E.H. Fluorine Speciation and mobility in F-Contaminated soils. *Soil Science* 153: 357- 364,1992.
- WHO (World Health Organization). *Fluorides*. Environmental Health Criteria 227. Genev,. United Nations Environmental Programme, International Labour Organization, World Health Organization, 274 p., 2002.
- WOLERY, T.J. *EQ3NR, A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility s: Theoretical Manual, Uses's Guide, and related documentation* (version 7,0). Livermore (Ca): Lawrence Livermore Nat. Lab., 1992.
- XIE, Z.M.; WU, W.H.; XU, J.M. Study on fluoride emission from soils at high temperatures related to brick-making process. *Chemosphere*, 50 (6): 763-769, 2003.
- XIE, Z.M.; YE, Z.H.; WONG, M.H. Distribution characteristics of fluoride and aluminum in soil profiles of an abandoned tea plantation and their uptake by six woody species. *Environmental International*, 26: 341- 346, 2001.
- YONG, L.; HUA, Z.W. Environmental Characteristics of Regional Groudwater in Relation to Fluoride Poisoning in North China. *Environmental Geo. Water Sci.* 18 (1): 3- 10. 1991.
- ZAOLI, S.; MI, Z.; MINGGAO, T. The characteristics of fluorine in groundwater of North China and the significance of fluorine-water interaction: *in: Miles, D.L. (ed.). Internat. Symp. Water-Rock Interaction, 6, Proceedings...* Malvern, 3-8 August 1989, 801-804.

**TRABALHO n° 1: “Fluoride anomalies in groundwaters from the Santa Maria Formation, Guarany Aquifer System, Southern Brazil. Does fluorine-rich fertilizer contaminates the bedrock aquifer system?”\***

MARIMON, M.P.C.; ROISENBERG, A.; VIERO, A.P.; CAMARGO, F.A.

\* - submetido ao periódico “*Environmental International*”



# Fluoride anomalies in groundwater from the Santa Maria Formation, Guarany Aquifer System, Southern Brazil. Does fluorine-rich fertilizer contaminates the bedrock aquifer system? \*\*<sup>1</sup>

M. Paula C. Marimon <sup>\*1, \*3 \*</sup>, Ari Roisenberg <sup>\*1</sup>, Antônio P. Viero <sup>\*1</sup>, Flávio A.O. Camargo <sup>\*2</sup>

*Department of Geology, Institute of GeoSciences, Federal University of Rio Grande do Sul <sup>\*1</sup>  
Porto Alegre, RS, Brazil. 9500 Bento Gonçalves Ave 91540-300*

*Department of Soil Science, Faculty of Agronomy, Federal University of Rio Grande do Sul. <sup>\*2</sup>  
Porto Alegre, RS, Brazil. 7712 Bento Gonçalves Ave 91540-000*

*Department of Geography – State of Santa Catarina University. <sup>\*3</sup>  
Florianópolis, SC, Brazil. 196 Saldanha Marinho St 88010-450*

\* corresponding author: tel: +55-048-32320022; fax: +55-048-32225356; e-mail address: f2mpcm@udesc.br

---

## Abstract

Fluoride concentrations, up to 11 mg/L, have been detected in the porous confined Santa Maria Aquifer, Guarany Aquifer System, in the central region of the State of Rio Grande do Sul, Southern Brazil, where groundwater is used for water supply, leading to an incidence of dental fluorosis. This area is the largest tobacco's producer in Brazil, with a long history of fertilizer application. The possibility that fluorine in local groundwater may come from the use of apatite-base fertilizers is investigated. This hypothesis is tested in the soil materials and soil water (phreatic). Monitoring fluoride concentrations in the field for two years and laboratory experiments on the retention and leaching of fluoride in soils show that fluoride is easily capture by aluminium clay-rich soils (Udults). Thus clay-rich soils, which show high CEC, and aluminium contents, above a permeable horizon act as a trap for fluorine derived from fertilizer. Soils characteristics (high Al, CEC and clay contents in acid pH) play an important rule in the mobility of fluoride, supporting remediation strategies for the fluoride removal.

---

<sup>1</sup> \*\* submetido à revista *Environmental International*



*Keywords:* Guarany Aquifer System; groundwater; fertilizer; fluoride, fluorosis; retention; leaching.

---

## **1. Introduction**

Fluoride is naturally found in soil, water, plants and animals in small quantities. The maximum value of 1.5 mg/L is accepted by the World Health Organization (WHO, 2002) for public consumption of groundwater. Above this concentration, fluoride is considered harmful to human health, causing dental and skeletal fluorosis and possible other negative effects related to carcinogenicity, genotoxicity, reprotoxicity, teratogenicity, immunotoxicity, renal toxicity and gastrointestinal tract toxicity (Harrison, 2005).

The major sources of ingested fluoride are water, air pollution and food. It is also well established that fluoride concentrations in groundwater are higher than those in superficial water (Jacks et al., 2005). Groundwater composition depends on the natural and anthropogenic processes which alter its chemistry by contamination or modification of the hydrologic cycle (Singh et al., 2005). As a result, fluoride concentration in groundwater can reach up to 25 mg/L, causing damage to soft tissues, dental and skeletal fluorosis. Those health problems are reported in several countries, like China, India, Kenya, Ethiopia, among others (Gupta et al., 2005; Teckle-Haimanot et al., 2005).

In the State of Rio Grande do Sul, high fluoride concentrations in groundwater have been detected in the granite-gnaissic Precambrian Aquifer in Porto Alegre, RS (up to 6.7 mg/L) (Roisenberg et al., 2003) and in the Mesozoic volcanic aquifer of the Parana Basin (up to 3.3 mg/L). In the studied area, the Meso-Neotriassic granular Santa

Maria Aquifer shows fluoride concentrations up to 11 mg/L, and occurs restricted to the central region of the State of Rio Grande do Sul (Fig. 1), Southern Brazil (Giardin and Faccini, 2004). Many cases of fluorosis have been reported in these areas and are associated to high fluoride groundwater consumption.

-----Fig.1 -----

High fluoride concentrations in groundwater can be related to natural or anthropogenic sources. The natural origin of fluoride is accepted when rocks and soils contain F-rich minerals (Ahmed, 2003). Among diffuse anthropogenic sources, the use of phosphate fertilizers is an important contamination vector (Mirlean et al., 2001).

Most of the phosphate fertilizers in Brazil are obtained from raw materials based on apatite. Fluorine replaces OH ions in apatite to a variable extent (Jacks et al., 2005). As a result, fluoride concentration in the phosphate fertilizers can reach values up to 1.1 %.

This study examines the dynamics of fluorine in a tobacco growing area, where heavy fertilizer (400 to 450 kg ha year<sup>-1</sup>) is used. The possibility that fluorine detected in the confined groundwater may come from the use of apatite-base fertilizers by farmers is checked. This hypothesis is investigated in the soil materials and soil water (phreatic aquifer). Field monitoring of groundwater and experimental laboratory tests of retention and leaching of soils samples estimate the fluoride mobility from top-soil to the vadose zone. The main research goal is identify the original source of the fluoride anomalies in the confined aquifer of Santa Maria Formation to support remediation strategies based on fluoride removal from the groundwater.

## **2. The study area**

The Meso-Neotriassic aquifer of the Santa Maria Formation belongs to the Guarany Aquifer System (Campos, 1999), part of the Rosario do Sul Group, which is considered to be an acquiclude, mainly constituted by siltites. The aquifer unit is represented by fluvial sandstones, deposited in paleochannels of low sinuosity. Groundwater of the Santa Maria Formation is obtained from three aquifer layers separated by soil and siltstone (Fig. 2). The upper layer, the phreatic aquifer, which is the focal point of this paper, is unconfined and everywhere extends from the surface to as much as 6 meters in soil domain. The phreatic level position in the vadose zone corresponds to the interface of B and C horizons in the soil profile. Below it where it is bounded by a thick siltstone aquiclude ranging from 10 to 60 meters in thickness. Then, the upper layer of the confined aquifer (10 to 20 meters thick) is characterized by low fluoride waters (less than 1.5 mg/L), shows sodium bicarbonate composition and low content of TDS (Total Dissolved Salts). Below this aquifer, another siltstone aquiclude occurs (up to 60 meters thick); several wells have contacted a second confined aquifer (up to 80 meters in thickness), which shows F-rich groundwater (from 1.5 to 11 mg/L) occurring in the deepest aquifer layer also characterized by high chloride, sulfate and sodium contents.

-----Fig.2 -----

The general recharge is due to rain percolation through pores and fractures through soils (up to 6 meters thick) to the sedimentary rocks. The basic soil mineralogical composition is clays and quartz, in different proportions with minor amounts of alkaline feldspar, plagioclase, calcite and hematite. Smectites and kaolinites are the frequent clay minerals in soils, while illite occurs in low proportions.

The municipal districts of Santa Cruz do Sul and Venâncio Ayres were selected to develop this study as they have the largest number of pumping wells (20%) from the

confined aquifer showing anomalous fluoride concentrations (over 1.5 mg/L). This area is the largest tobacco's producer in Brazil where industrial processing and related agricultural practices are the main economic activities, with a long history of fertilizer application.

### **3. Materials and Methods**

#### **3.1 Sampling and analytical procedures**

Four areas were selected for monitoring the phreatic aquifer and soils based in the spatial fluoride distribution ( $>1.0$  mg L) in the confined aquifer. These areas were selected from a database of 690 wells. One of the areas is covered by the Tertiary and recent alluvial deposits and three areas from the outcrop of the Santa Maria Formation, near the village of Venancio Ayres, RS. Two monitoring wells were installed in each area, one above a tobacco field and the other below it. To evaluate the effect of fluoride contamination to the aquifer from the fertilizers, fluoride distribution in the soil profiles was determined in the monitored wells. The wells were drilled to depths one meter lower than the static level in the phreatic aquifer (Table 1). Soil samples were obtained from each well representing the different horizons from soil profile. Two soil collections were carried out, the first, nine months after fertilization and the tobacco crop (March 2003), and the second from the beginning of the harvest (November 2003). Samples of 500 grams everywhere were collected at the base of each soil horizon. According to the scope of this paper, just the soil data from A horizon are shown in Table 1. For each of these samples clay and organic matter content, pH, cation exchange capacity (CEC),  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{P}^{-3}$ ,  $\text{F}^-$  and total Fe were

analyzed. Fluoride determination method in soils was the ISE (Ion Selective Electrode), after alkali fusion extraction (McQuaker and Gurney, 1977). Other analyses were performed according to the methodology described in APHA (1998).

Water samples were collected in three different tobacco growing stages during the period of two years. For each of these samples pH,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Si}^{4+}$ , total Fe,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  were analyzed. Fluoride content in water samples were determined by spectrophotometric methods. Other analyses were performed according to the methodology described in APHA (1998).

### **3.2 Fluoride mobility in experimental studies**

Laboratory study established the mobility of the fertilizer in the soil. The laboratory experiments tried to simulate the climatic conditions on the tobacco fields. Thus, the main characteristics used to calculate the fluoride concentration in the fertilizers solutions were: average of total annual precipitation ( $1,500 \text{ mm year}^{-1}$ ), evapotranspiration ( $1,000 \text{ mm year}^{-1}$ ), infiltration ( $500 \text{ mm year}^{-1}$ ), fertilizer application ( $450 \text{ kg year}^{-1}$ ) and vadose zone (1m thick). The chemical and physical characteristics of soils used in the experiments of retention and leaching are presented in the Table 2.

----- Table 2-----

For the assembly of the retention experiment 3 grams of the soil was used in the proportion of 1:30 (sample/solution) and stored in polyethylene flasks of 500 mL. The solutions were prepared with fertilizer sample containing 11,902 ppm of fluoride. Two fluoride concentrations were used ( $0.5$  and  $1.3 \text{ mg m/L}$ ), corresponding the first to total precipitation and the second to total infiltration, in three different pH conditions (5.5,

7.5 and 9.0) resulting in four combinations according to Table 3. The flasks were continuously agitated in an orbital shaker and sampled after 3, 6, 10, 24 and 48 hours. Immediately after centrifugation pH, conductivity, TDS and salinity were measured using a multianalyzer Hach Sension 156. The fluoride was analyzed in the solution, using the ASRS Dionex 120 ionic chromatograph, with chemical suppression conductivity detection.

----- Table 3-----

The leaching experiment used 250 grams of soil and stored in closed flasks each with a drain tube for collection of the leachates. The solution used in the experiment was distilled water. The water volume was tracked and proportionally compared to annual precipitation rates. The leachates were analyzed for fluoride content using a spectrophotometer HACH DR/2010 in 580 nm, as described by Hach (2000) with an analytical precision of  $\pm 0.02$  mg/L.

#### **4. Results**

The fluoride concentration in the soil was dependent on the soil type, the relative position concerning the phreatic level and the soil profile depth (Fig. 3). It can be observed that the fluoride concentration increase according to depth. The lowest fluoride concentration (71.9 mg/kg) was observed in the well 1 at 0.8 m depth and the highest (693 mg/kg) in the well 3 at 1.9 m depth. In the well 3 fluoride concentrations duplicated along the profile depth (from 0.5 m/298 mg/kg; to 1.3 m/686 mg/kg), while the well 7 shows a inverse pattern.

-----Fig.3 -----

The fluoride increasing in depth demonstrate positive correlation with the aluminium content ( $r=0.83$ ;  $p<0.0001$ ), CEC ( $r=0.79$ ;  $p<0.0001$ ), clay content ( $r=0.53$ ;  $p<0.010$ ), pH ( $r=0.48$ ;  $p<0.021$ ) and iron oxide ( $r=0.36$ ;  $p<0.091$ ). The highest correlations were established with aluminium and CEC, while the clay correlation was lower. The pH indicates relatively acid conditions varying in a small range ( $av=5.18$ ;  $sd=0.32$ ).

Static level measurements of the phreatic aquifer demonstrate direct correlation with the rainwater precipitation that also influences the fluoride concentration in groundwater (Table 4 and 5). Divergences were observed when the sampling precedes the rain period, as in the samples collected in December 2003, when the high monthly precipitation (360 mm) corresponds to a deeper phreatic level.

----- Table 4 and Table 5-----

The highest fluoride values measured in the monitoring wells (Fig. 4) were 0.16mg/L and correspond to the pre-planting period, when the phreatic level was higher. Lower values of fluoride occurred in October and December 2003, soon after fertilization and tobacco planting, evidencing low mobilization of the fluoride during the plantation year.

-----Fig.4 -----

It can be shown that in the rainy months dilution is more intensive, resulting in lower fluoride concentrations in the phreatic aquifer. The values in the water samples 7 and 8 have decreased along the sampling time (Fig. 4), when the area where wells are located stopped to receive chemical fertilization.

Present data do not show relevant fluoride contamination in the phreatic aquifer. However, it is necessary to evaluate the fate and mobility of the fluoride in the soils related to fertilizers.

Results from retention tests showed that independently of pH or fluoride concentrations, in the soil of the well 4, fluoride was strongly retained three hours after the experiment started and stabilized at this level until the end of the experiment (Fig. 5a). The retention was less effective in the more concentrated fluoride solution. The fluoride retention by soil in well 2 is more effective in lower fluoride concentration solutions (Fig. 5b). In this case the pH plays an important rule in the retention process, when less than 50% of retention occurs at pH 9.0, compared to more than 70% retention at pH 5.0. The electrical conductivity varied at the solution in high pH values, increasing when fluoride concentration was lower (data not shown). In general, the electrical conductivity shows no significant variations during the retention test.

-----Fig.5 -----

The leaching tests demonstrate that the soil of well 2 released soluble fluoride after 15 days experiment (Fig. 6). The water volume used in this sample (700 mL) correspond to 6 months of rainwater precipitation, indicating that fluoride is leached from the this soil type before the next fertilization event. The soil sample of the well 4 presents a distinct behavior and needed a larger period and higher amount of water (1400 mL) and did not achieve complete leaching to the end of the experiment.

-----Fig.6 -----

#### **4. Discussion**



The Triassic Santa Maria Aquifer is located in a tobacco growing area of the central region of the State of the Rio Grande do Sul. This is the largest tobacco producing area in Brazil, where high dosages of fertilizers have been applied for more than 60 years. Anomalous fluoride concentrations have been reported in this aquifer.

Due to the great amounts of fluorine-rich fertilizers applied, it is feasible that the fluoride added to soil is contributing to increase the fluoride concentrations in the groundwater of the confined aquifer. Long-term application of superphosphate was indicated as responsible by increasing concentrations of fluoride in the top soil horizon (McLaughlin et al., 2001). Loganathan et al. (2001) confirmed that soils which have received phosphate fertilizers up to 40 years, had fluoride concentration in the range of 217-454 mg /kg.

The results obtained in the present study demonstrate soil levels with high fluoride concentrations (80 to 700 mg /kg). These values are much higher than the range reported for world soils (Cronin et al., 2000). In the soils of Santa Maria Formation fluoride retention was soil and depth dependent, particularly in the horizons deeper than 1 meter and in soils with high CEC ( $p < 0.0001$ ) and aluminium content. Clay content, pH and iron oxide content were not so closely related to the F retention in the soil.

The main factors reported to be responsible by fluoride fixation in soils are the aluminium, as amorphous Al and Al oxide content (Harrington et al., 2003), clay minerals (Kau et al., 1998), iron oxide (Arnesen, 1997), organic matter (Savenko, 2001) and acid pH conditions Al release into the soil solution may occur increasing the capacity to fluoride sorption (Wenzel and Blum, 1992). The poorly ordered amorphous Al oxides constitute the most important sink for fluoride (Harrington et al., 2003). In this study, soils enriched in fluoride present the highest Al content in the surface level

(4.9 cmol/dm) and the Al values increase with depth (14.6 cmol/dm), as described previously for fluoride accumulation.

Smectites are the dominant clay minerals in the studied soils, being responsible for high CEC values, which show a linear correlation to fluoride concentration than the clay content. Soils where fluoride retention reaches its maximum values in deeper levels are typical Udults soils which accumulate clay. In the present study, pH shows a poor correlation with the total fluoride content ( $r=0,476$ ;  $p<0.0214$ ) and the pH values (4.8 to 5.9) correspond to the lowest relative fluoride solubility level in water (Wenzel and Blum, 1992). Independently of soil, pH or used fluoride concentration, the fluoride sorption is related to the soil colloidal matrix and apparently to the soil characteristics as CEC and Al, and iron oxide content.

The clay content was practically the same among the soils and it didn't affect the retention of fluoride in the soils. However, the soil of the well 4, shows a higher CEC and, as a result, larger exchange surface, retaining larger amount of fluoride. The F sorption mechanism in aluminium clay minerals are developed by ion exchange of F and hydroxyl groups in the clay lattice. Although the ion exchange reaction is considered the main process of F sorption, this anion may also be immobilised through the formation of complexes or precipitates with clay exchangeable cations (such aluminium, calcium and iron) or be electrostatically attracted to clays. In this case, F is retained in an electric double layer (Kau et al., 1998).

When high fluoride solution was added to soil of the well 2, which shows lower CEC and Al content, it was verified that in pH 9.0 the retention of F was less important than in the pH 5.0. In this case, the F values in the solution were 4 times higher and the pH conditioned the low F retention. With increasing pH, the stability of F-Al complexes decreases, and therefore total fluorine solubility decreases (Wenzel and Blum, 1992).

The same two soils were used to estimate the capacity for leaching the extractable F, which was dependent on soils properties reported in the retention experiment. When F retention was larger (well 4) a continuous liberation was verified until the end of the experiment, showing the capacity of this soil to retain and release F, whereas in the soil with lower retention capacity, fluoride was completely leached. If this is valid, than high fluoride concentration could be expected in the phreatic aquifer. Nevertheless, water from the phreatic aquifer have shown low F concentration (up to 0.16 mg/L), meaning that fluoride have remained in the pathway to soil, where the releasing is very slow in neutral to acid conditions. In the other hand, low F concentration in water can be also connected to precipitation levels that introduce dilution to the system.

Fluoride concentration in the phreatic aquifer has shown values range from 0.015 to 0.16 mg/L, lower than soil contents. The highest F concentration was reached in the pre-fertilization period (July 2003 and August 2004), mainly in wells 3 and 4 where soils had the highest F retention. In general, the fluoride concentrations in the phreatic aquifer are much lower than verified in soils. Relationships among F concentration in soil and aquifer has been described as 10:1 (Roisenberg, et al., 2003; Jacks et al., 2005). In this study, the ratio is lower showing that soil fluoride contributions to the aquifer are less important, and fluoride transport from fertilizers to soil and aquifer system is a slow process.

## **5. Conclusions**

Data demonstrate that the soils of the study area show that phosphate fertilizer employed in the tobacco growing have low impact in the system - soil and phreatic

aquifer. Retention and leaching tests shown the capacity of the soils to retain and release fluoride slowly to the aquifer during the year.

1 – The study of soils in the Santa Maria Formation area shows that there are at least two types: one, rich in aluminous clays, high CEC, captures F in the lattice of smectites whereas, the other soil, low in aluminium clay content that shows low CEC, releases F to solution.

2 – In both clay-rich and silt and sand-rich soils, two years of monitoring, never found concentrations of fluoride in excess of 0.16 mg/L. This indicates that it was either trapped in clays soils or transported away from more permeable silt-rich and sand-rich soils into the surface and underground water.

3 - In soils with higher CEC, Al, and Ca content, respectively 200, 50 and 50 cmol<sub>c</sub>/dm, retention of fluoride from the solution was more accentuated, and no dependence of pH and fluoride content in soil were observed.

Soil and water monitoring as long as soil retention and leaching tests conducted in the study area indicated that fertilizer application does not affect groundwater chemistry. Hence, fertilizers are not the anthropogenic source of the high F<sup>-</sup> concentrations in the confined aquifer of Santa Maria Formation. This suggests that high F<sup>-</sup> contents are related to long term water-rock interactions in the confined aquifer.

### **Acknowledgements**

We would like to thank geol. R. Likawka for carrying out the monitoring logging and sampling, and data base preparations; to Geol. A. Nanni for the geological map integrative data; to Geol. L. Ramage and C. Provenzano for helping in the sampling procedures; to C. Danieli, for craft's drawings. This paper has benefited

considerably from the comments and revision of P. Potter. This project was partly supported by the FAPERGS - Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul, Brazil (contract no. 00/2300.5), and this support is gratefully acknowledged.

## References

- Ahmed, M.F. Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. In: Ahmed, M. F. (ed.) Arsenic contamination: Bangladesh Perspective. ITN Bangladesh, Dhaka, 42 – 62; 2003
- APHA (Am. Public Health Assoc.), AWWA (Am. Water Works Assoc.), WEF (Water Environ. Fed.) Standard Methods for examination of natural waters and wastewaters. 2<sup>nd</sup> ed.;1998
- Arnesen, A.K.M. Availability of fluoride to plants grown in contaminated soils. *Pl. Soil*, 191, 13-25; 1997
- Campos, H.C.N.S. Modelación conceptual y matemática Del Acuífero Guarani, Cono Sur. *Mapa Hidrogeológico do Aquífero Guarani. Acta Geolog. Leopold.* 23, 3-50; 1999
- Cronin, S.J., Manoharan, V., Hedley, M.J., Loganathan, P. Fluoride: a review of this fate, bioavailability and risks of fluorosis in grazed-pasture system in New Zealand. *New Zeal. J. Agric. Res.* 43, 295-321; 2000
- Giardin, A., Faccini, U. Complexidade Hidroestratigráfica e Estrutural do Sistema Aquífero Guarani: Abordagem Metodológica aplicada ao exemplo da área de Santa Maria-RS, Brasil. *Rev. Águas Subter.* 18, 39- 54; 2004

- Gupta, S.K., Deshpande, R.D., Agrawal, M., Raval, B.R. Origin of high fluoride in groundwater in the north Gujarat-Cambay region, India. *Hydrogeol. J.* 13, 596-605; 2005
- Hach. Procedures Manual, DR 2010 Spectrophotometer. Colorado; 2000
- Harrington. L.F., Cooper, E.M., Vasudevan, D. Fluoride sorption and associated aluminum release in variable charge soils. *J. Coll. Interf. Sci.* 267, 302-313; 2003
- Harrison, P.T. Fluoride in water: A UK perspective. *J. Fluor. Chem.* 126, 1448-1456; 2005
- Jacks, G., Bhattacharya, P., Chadhary, V., Singh, K.P. Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India. *Appl. Geochem.* 20, 221-228; 2005
- Kau, P.M.H., Smith, D.W., Binning, P. Experimental sorption of fluoride by kaolinite and bentonite. *Geoderma.* 84, 89-108; 1998
- Loganathan, P., Hedley, M.J., Wallace, G.C., Roberts, A.H.C. Fluoride accumulation in pasture forages and soils following long-term applications of phosphorus fertilizers. *Environ. Poll.* 115, 275-282; 2001
- McLaughlin, M.J., Stevens, D.P., Keerthisinghe, D.G., Cayley, J.W.D., Ridley, A.M. Contamination of soil with fluoride by long-term application of superphosphates to pastures and risk to grazing animals. *Aust. J. Soil Res.* 39, 627-640; 2001
- McQuaker, N.R., Gurney, M. Determination of total fluoride in soil and vegetation using an alkali fusion-selective ion electrode technique. *Analyt. Chem.* 49, 53-56; 1977
- Mirlean, N.; Roisenberg, A.; Cruz, R.D.; Casartelli, R.; Garcia, M. Avaliação do Flúor migrável das matérias primas e dos fertilizantes fosfatados utilizados no Rio Grande do

Sul. *In*: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 8, Curitiba (PR), 2001. Anais... Curitiba: SBGq, 1: 5-8; 2001

Roisenberg, C., Viero, A. P., Roisenberg, A., Schwarzbach, M.S., Morante, I. C.  
Caracterização geoquímica e gênese dos principais íons da água subterrânea de Porto Alegre. *Rev. Bras. Rec. Hídric.* 8, 137-147; 2003

Savenko, A.V. Interaction between clay minerals and fluoride-containing solutions. *Water Resour.* 28, 274- 277; 2001

Singh, K.P., Malik, A., Singh, V.K., Mohan, D., Sinha, S. Chemometric analysis of groundwater quality data of alluvial aquifer of Gangetic plain, North India. *Analyt. Chim. Act.* 550, 82-92; 2005

Tekle-Haimanot, R., Melaku, Z., Kloos, H., Reimann, C., Fantayne, W., Zerihun, L., Bjorvatn, K. The geographic distribution of fluoride in surface and groundwater in Ethiopia with an emphasis on the Rift Valley. *Sci. Tot. Environ.* In press; 2005

Wenzel, W.W., Blum, W.E.H. Fluorine speciation and mobility in F-contaminated soils. *Soil Sci.* 153, 357-364; 1992

WHO (World Health Org.) Fluorides. *Environ. Health Criteria* 227, Geneva, WHO; 2002

**Table 1. Site characterization and soil analysis from wells used in the experiments**

<i>Well</i>	<i>Well Depth</i>	<i>Soil classification</i>	<i>Soil management</i>	<i>Fertilization</i>	<i>Sample depth</i>	<i>pH</i>	<i>Clay</i>	<i>CEC</i>	<i>F</i>	<i>Al</i>
	m			years	m		g/kg	cmol <sub>c</sub> /dm	mg/kg	cmol <sub>c</sub> /dm
1	4.60	Udalfs	tobacco/corn	65	0.8	5.5	130	34	72	18
2	3.20	Udalfs	tobacco/corn	65	0.5	5.0	210	82	146	12
3	3.00	Udults	tobacco/corn	60	0.5	5.2	340	198	298	48
4	2.80	Udults	tobacco/corn	60	0.4	5.2	250	212	268	50
5	2.10	Udults	tobacco/corn	60	0.4	5.0	210	138	113	38
6	3.10	Aqualfs	tobacco/corn	60	0.1	5.1	130	53	184	11
7	4.30	Udults	tobacco/corn	15	0.8	5.1	250	123	120	35
8	3.00	Udults	Cattle	15	1.0	4.9	360	138	202	46



**Table 2. Soil properties of the samples used in the retention and leaching experiments**

<i>Well</i>	<i>Sample Depth</i>	<i>pH</i>	<i>Clay</i>	<i>Organic Matter</i>	<i>CEC</i>	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>F</i>
	m		g/kg	g/kg	cmol <sub>c</sub> /dm	cmol <sub>c</sub> /dm	cmol <sub>c</sub> /dm	g/kg	mg/kg
2	0.5	5.0	210	110	82	12	16	15	146
4	0.4	5.2	250	190	212	50	48	27	268

**Table 3. Fertilizer Solutions used in the retention experiment**

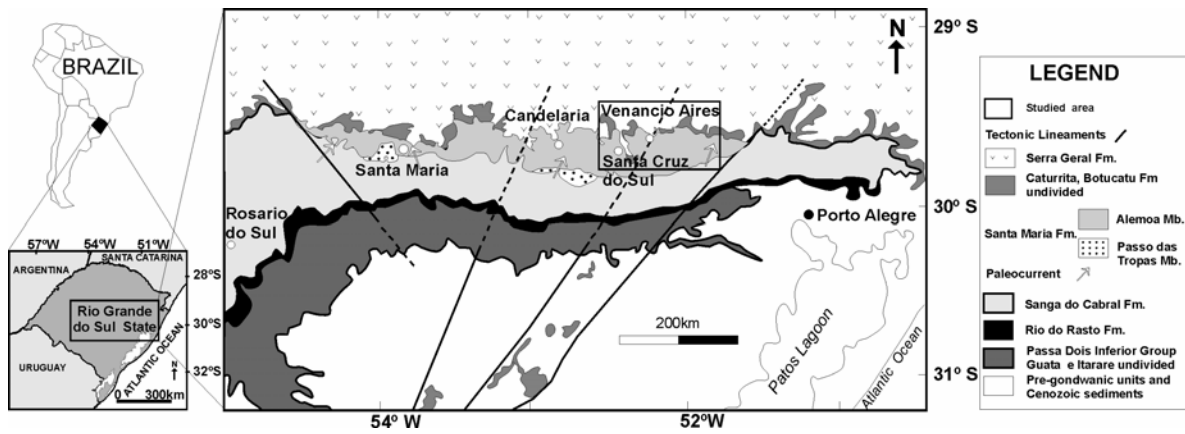
	<i>F (mg/L)</i>	<i>Initial pH</i>	<i>Measured Ph</i>
Solution A	0.49	5.5	5.5
Solution B	0.48	7.5	7.6
Solution C	1.32	5.5	5.4
Solution D	1.24	9.0	9.0

**Table 4. Phreatic aquifer monitoring – static level depth**

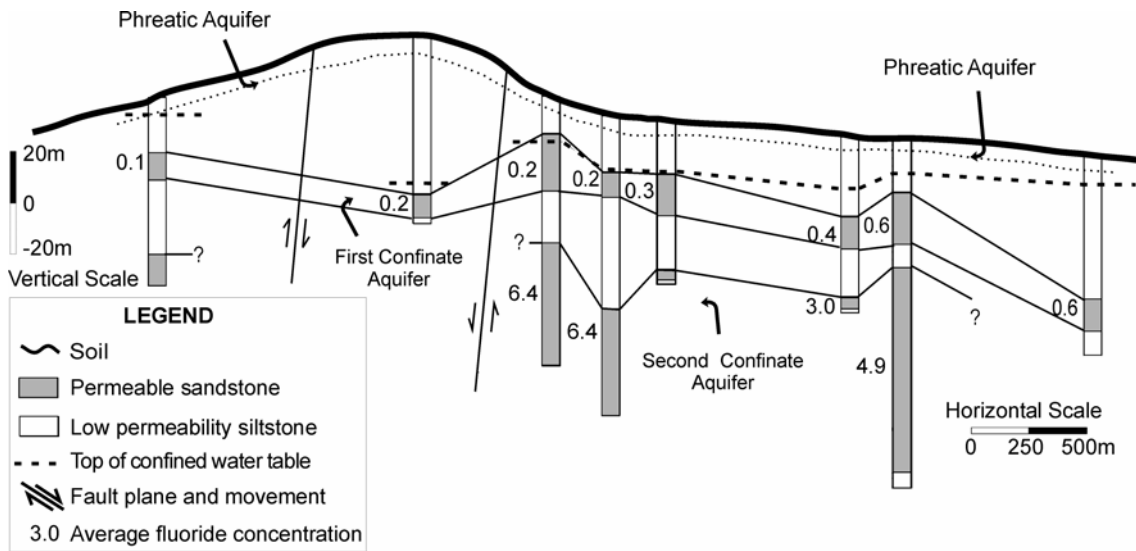
Well	May03	Jul03	Oct03	Dec03	Mar04	Aug04	Jan05	Well depth
1	3.23	2.72	1.80	3.12	2.21	2.50	2.02	4.60
2	0.89	0.25	0.59	0.97	1.82	0.23	2.68	3.20
3	1.13	0.64	0.70	1.07	1.70	0.72	3.15	3.00
4	0.88	0.54	0.40	0.84	1.43	0.63	2.18	2.80
5	1.25	0.84	0.80	1.33	2.10	0.63	1.52	2.10
7	3.21	3.07	2.83	2.11	3.66	3.00	2.45	4.30
8	1.68	1.48	1.20	0.87	2.10	1.41	2.00	3.00

**Table 5. Annual Precipitation – Monthly accumulated**

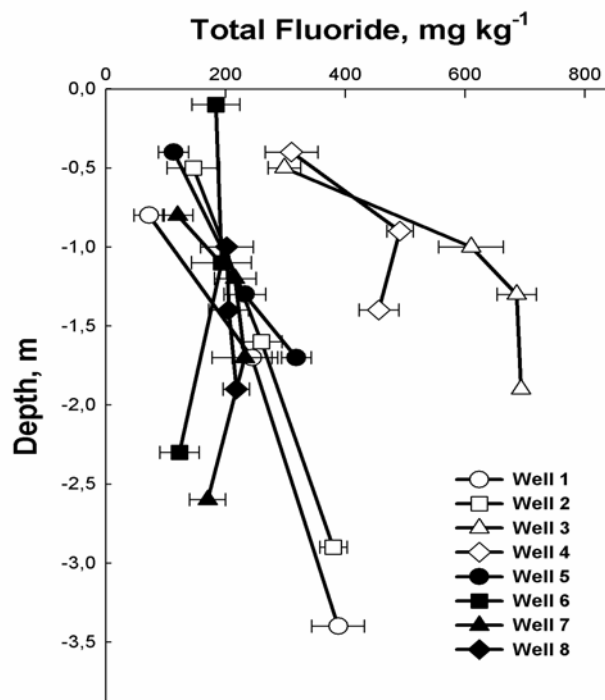
	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
<i>2003</i>	180	200	340	190	70	175	<b>110</b>	70	50	<b>195</b>	230	<b>360</b>
<i>2004</i>	20	130	<b>95</b>	100	85	70	70	<b>85</b>	95	115	145	60
<i>2005</i>	<b>20</b>											



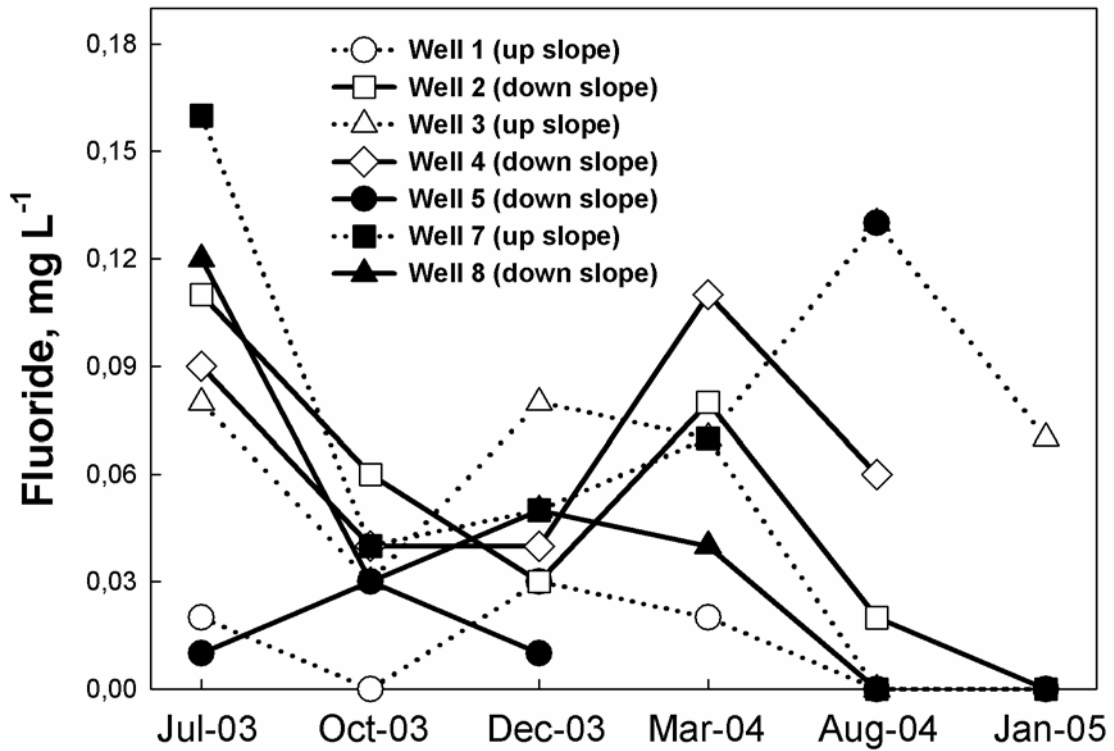
**Fig. 1** Situation map of the study area, including geological formations (source: Faccini (2000), modified)



**Fig. 2. Hidrogeologic profile of the aquifer of Santa Maria Formation in the municipality of Venancio Ayres, State of Rio Grande do Sul**

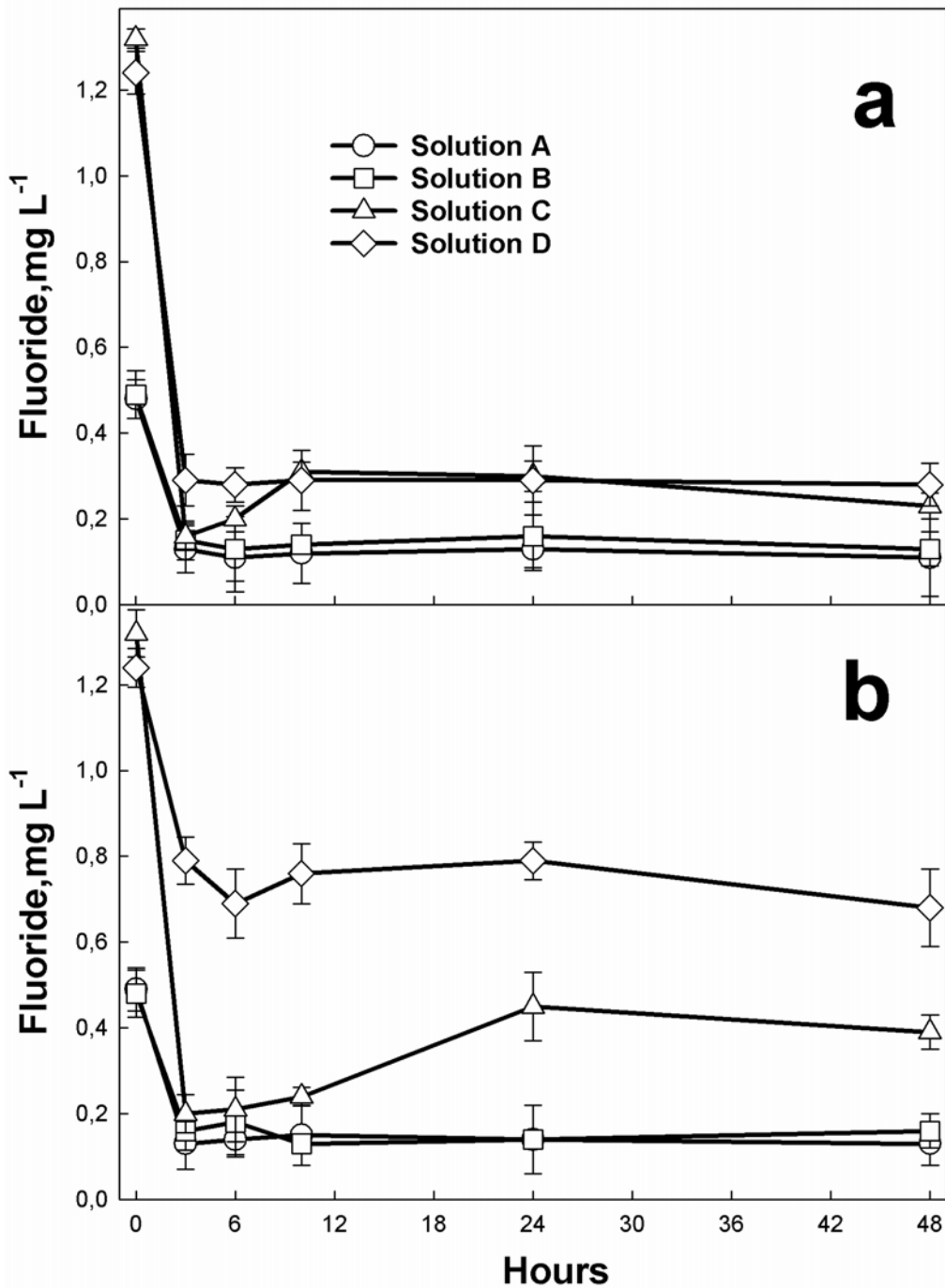


**Fig. 3. Total fluoride distribution into the soil profile shows two groups (Bars represent standard deviation). The first group, wells 3, 4, shows enrichment factor of 2 times in relation to depth. The second group is not fluoride enriched, in some cases F concentrations decrease in depth, wells 6 and 7**

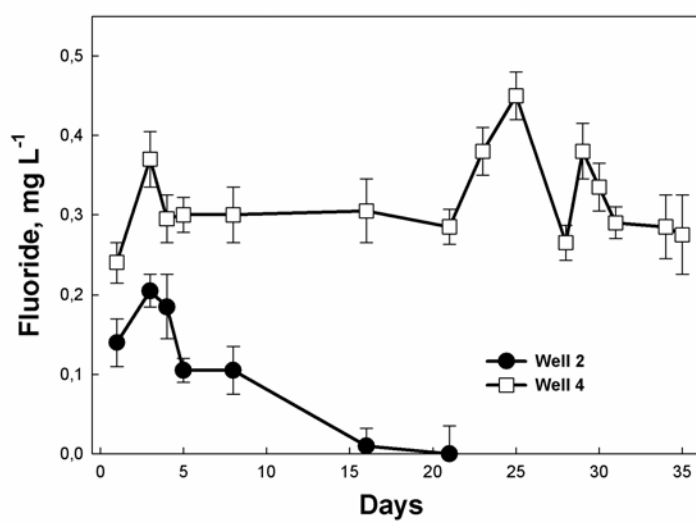


**Fig. 4. Fluoride concentration in the phreatic aquifer. The highest fluoride content was found in the pre-fertilization time (Jul-03). The concentrations are dependent of phreatic water table level See Table 4 and 5**





**Fig. 5. Fluoride retention in the soils from the wells 2 (a) and 4 (b) using different F concentration and pH values (Bars represent standard deviation). Solutions specifications are shown in Table 3**



**Fig. 6. Fluoride leaching in two soils (experiment interval: 35 days; bars represent standard deviation)**

**TRABALHO nº 2: “Hydrogeochemistry and Fluoride Origin in Groundwater of Santa Maria Formation, Guarany Aquifer System, Southern Brazil” \***

MARIMON, M.P.C.; ROISENBERG, A.; VIERO, A.P.

\* - submetido ao periódico “*Hydrogeology Journal*”



# HYDROGEOCHEMISTRY AND FLUORIDE ORIGIN IN GROUNDWATER OF THE SANTA MARIA FORMATION, GUARANY AQUIFER SYSTEM, SOUTHERN BRAZIL

MARIMON, M. P. C.\*<sup>1,2</sup>; ROISENBERG, A.\*<sup>1</sup>; VIERO, A. P.\*<sup>1</sup>

\*<sup>1</sup> - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS-PPGCEO - IGEO, Porto Alegre, RS;

E-mail: [ari.roisenberg@ufrgs.br](mailto:ari.roisenberg@ufrgs.br) ; [antonio.viero@ufrgs.br](mailto:antonio.viero@ufrgs.br)

\*<sup>2</sup> - Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC-FAED; Florianópolis, SC;

E-mail: [f2mpcm@udesc.br](mailto:f2mpcm@udesc.br)

## ABSTRACT

The origin of the high fluoride content in the groundwater (up to 11 mg/l) from the Santa Maria Formation in the central region of the State of Rio Grande do Sul, Southern Brazil, may be related to rock/water interactions with fluid circulation through regional tectonic alignments indicating groundwater mixtures from deeper aquifers. In this area dentary fluorosis is an endemic disease. This paper presents the geochemical data and the combination of statistical (factorial and cluster analysis) and geochemical modeling techniques to achieve the hydrochemical affinities of the groundwater and discusses possible fluoride origins. The groundwater from the Santa Maria Formation is comprised of four different geochemical groups. The sodium chlorinated group evolves to sodium bicarbonated, both containing fluoride anomalies. Calcium bicarbonated groundwater is characteristics of Group 3 and in the fourth group, magnesium is the distinctive parameter.

Number of words:136

**KEY WORDS:** groundwater statistics; hydrochemical modeling; fluoride and stable isotopes; Guarany Aquifer System; Rio Grande do Sul State, Southern Brazil.

## INTRODUCTION

High fluoride concentrations in groundwater have been detected in various aquifers in the State of Rio Grande do Sul, Southern Brazil. There are records in the Granite-gneissic Precambrian Aquifer System (Roisenberg et al 2003), in the Mesozoic Volcanic System of the Parana Basin (Lisboa 1996) and in the porous aquifers belonging to the Parana Basin (Fraga 1992) including the Santa Maria Formation which is the focus of the present study (Baccar 1998; Martinez and Silvério da Silva 2004). Public consumption of F-rich groundwater has developed endemic fluorosis, mainly in the rural population (SES 2005).

This study associates factor and cluster analysis with geochemical modeling in order to formulate a geochemical evolutionary model for the regional groundwater, explaining the source of the high fluoride content in the groundwater of the Santa Maria Formation which belongs to the Guarany Aquifer System (SAG). The area studied is located in the central region of the State of Rio Grande do Sul, Southern Brazil and incorporates the municipal districts of Santa Cruz do Sul and Venancio Aires, main areas of Brazilian tobacco production.

Factor and cluster analyses are widely used in hydrochemical studies because they reduce the number of variables allowing the detection of the structure in the relationships between variables pointing to the preferred samples clustering. A set of correlated variables is transformed into a set of uncorrelated factors, which can be interpreted as independent factors underlying the phenomenon (Davies 1986). Various statistical methodologies have been applied to groundwater data sets distinguishing origin and hydrochemical processes (Maclear et al. 2003; Pacheco 1998; Paralta and Ribeiro 2001; Mahlknecht et al. 2004). Factor analysis was successfully applied to the

identification of aquifer hydrochemical zoning (Colby 1993; Ramage et al. 2005); in the detection of seasonal variation in the groundwater system of Incheon region, South Korea (Suk and Lee 1999); in the identification between different groundwater flux patterns (Ashley and Lloyd 1978), and in the aquifer hydrochemical characterization (Invernizzi and Oliveira 2004; Vidal and Kiang 2002; Lemes et al. 2003), among others.

Geochemical modeling is applied to determine the speciation of dissolved chemical elements and to assess, on the basis of thermodynamic data, the equilibrium degree of mineral species in groundwater. The application of geochemical modeling to study fluoride origin in the San Luis Potosi aquifer, Mexico, is a successful case (Carrilo-Rivera et al. 1996; 2002), as well as in the Southeast Korean Peninsula (Kim and Jeong 2005).

Stable isotopes of oxygen and hydrogen are excellent indicators of water derivation. The oxygen and hydrogen isotope ratios can be treated as physical tracers for groundwater being a conservative characteristic which can be affected by water movement and mixing processes (Clark and Fritz 1997). Usually, the  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  remain as a memory of recharge conditions and may reflect evaporative effects (Geyh 2000).

## **GEOLOGIC AND HYDROGEOLOGIC FEATURES OF THE STUDIED AREA**

The Santa Maria Aquifer belongs to the Guarany Aquifer System (Campos 1999; Araújo et al. 1995) and it is limited to the central area of the State of Rio Grande do Sul, Southern Brazil (Figure I). This confined aquifer is composed of continental Meso-Neotriassic sedimentary rocks of the Parana Basin with a sandy fluvial facies (Passo das Tropas Member) covered by a fossiliferous pelitic Meso-Neotriassic flood

plain facies rich in vertebrate fossils (Alemoa Member) referred as an aquitard. The deposition of sediments in the Parana Basin is completed by the eolian sandstones of Botucatu Formation, which are covered by the volcanic Mesozoic rocks of the Serra Geral Formation, the last one representing a fractured aquifer. Regional fault systems influence the hydrogeological features in the Guarany Aquifer System, defining multiple hydrochemical sectors (Machado 2005).

-----Fig. I-----

The confined Santa Maria Aquifer occurs in the study area from the surface down to 175 meters deep and shows two reservoir layers (Figure II) in a non-homogeneous lateral and vertical distribution related to the depositional paleoenvironment. Tectonic faults affect the hydraulic connection between reservoirs defining a complex flux model, horizontal/porous and vertical/fractured. The sandstone layer contains mainly quartz and subordinated amounts of alkali feldspar, plagioclase, calcite, hematite and clay minerals (smectites, illite, and kaolinites). The surrounding siltstone layers represent an aquitard which shows the same mineralogy with minor amounts of kaolinite.

-----Fig. II-----

The static level depth varies from 1 to 70 meters in the Santa Maria Aquifer and the recharge occurs because of the meteoric water infiltration (average of 1500 mm/year) through soil that is 0 to 6 meters thick and through fractures and porous sedimentary media. The evapotranspiration has an average of 1000 mm/year.

## **METHODOLOGY**



The statistical analysis was done on a basis of 229 physico-chemical analysis of groundwater from the Santa Maria Aquifer. The data set was obtained from public and private data sets disponible in the Santa Cruz do Sul and Venancio Aires Municipalities.

The factor and cluster analyses were carried out using the SPSS Package-version 8. The first step is to compute a correlation matrix of the principal components with extraction of initial factors and factor transformations using Varimax mathematical rotation, Kaiser normalization and rotational convergence after six interactions. This procedure is used in order to make factors easier to analyze by maximizing the differences variables. The first principal components explain as much as possible the variance in the data set; the second principal components explain as much as possible the residual variance and so forth.

The weight of the original variables in each factor is named loadings indicating the extent to which each factor is associated with a particular variable. The variance of each variable is described by a specific set of factors and is called communality. The factor scores, which are calculated for each sample, indicate the influence of each factor at the sample site.

Hydrochemical modeling was done using the EQ3NR Method (Wolery, 1992) in order to determine the thermodynamic equilibrium conditions on the water/mineral systems supporting a model for the fluoride origin.

A special sampling procedure was carried out for stable isotopes purposes in Jan. 2005; 13 samples were collected representing different groundwater groups occurring in the study area. The stable isotopic composition of groundwater samples was determined by the H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> equilibration method (<sup>2</sup>H) with an analytical precision of ±1.0 ‰ and the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> equilibration method (<sup>18</sup>O) with an analytical precision of

±0.1‰. The results for hydrogen and oxygen isotopes are expressed as delta notations ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ), relative to the Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW). The analyses were carried out at UFZ laboratories, Halle, Germany. Other chemical parameters were analyzed, fluoride by Spectrophotometry and  $\text{SO}_4^{2-}$  by Turbidimetry.

## RESULTS

Two different groundwater groups can be identified in a preliminary statistical approach, based on the histogram and cumulative distribution curve of fluoride concentrations. One group presents fluorine concentrations higher than 1.6 mg/L and the other values lower than 1.5 mg/L (Figure IIIa). The fluoride-rich group (up to 11 mg/L  $\text{F}^-$ ) occurs in the deeper sandy reservoir containing high chloride, sulfate and sodium contents and represents about 20% of the total data set. The low fluoride groundwater group occurs in the upper layer of the Santa Maria Aquifer, where bicarbonate is the main anion and the TDS content is low (Figure IIIb).

-----Fig. III-----

The groundwater chemical data points out a huge composition diversity, denoting waters with low to high content of dissolved salts. The most variable parameters are fluoride, chloride, sulfate, sodium, calcium and bicarbonate which contribute to the definition of statistically significant variables.

### Cluster analysis

The factorial and cluster analysis define statistically significant chemical parameters, presented as a transformation matrix generated after a factor rotation to define the loadings and the configuration of each factor (Table I).

-----Table I-----

The statistical analyses identified five groups of groundwater and defined four factors pointing to the variance of each factor (Table II). Group 4 represents the groundwater with the lowest ionic content, where the factors showed minor weight in the regression analysis.

-----Table II-----

The four factors points out the main hydrochemical processes and explain about 83% of the data variance, without loosing important features of the sampling group. Integrating data from Table I and II it is possible to define Factor 1, represented by chloride, conductivity, sodium, sulfate, fluoride, calcium and potassium as the highest loading in Group 1 while bicarbonate contents are fairly low; Factor 2 is identified by bicarbonate and pH defining Group 2 with sparse high fluoride samples; Factor 3 has magnesium as a principal parameter and defines Group 5 that shows bicarbonate waters differing by the high magnesium and comparatively high calcium contents.; Factor 4, with iron and manganese, defines Group 3, while Group 4 represents bicarbonate waters with the lowest ionic content and pH values. Samples are allocated in cluster groupings as follow: Group 4 (G4) – 144 samples, Group 2 (G2) – 44 samples, Groups 5 (G5) – 16 samples; Group 1 (G1) – 15 samples, and Group 3 (G3) – 10 samples. Table III shows the statistical summary of different cluster groups.

-----Table III-----

The iron and manganese contents in Group 3 show important variability, incompatible with thermodynamic equilibrium conditions, which may be due to colloidal material. For these reasons, Group 3 is not considered in the hydrochemical analysis, and not represented in Figures IV to VIII and Table IV.

-----Fig. IV-----

-----Fig. V-----

-----Fig. VI-----

-----Fig. VII-----

-----Fig. VIII-----

-----Table IV-----

### **Geochemical modeling**

The groundwater/rock interactions and thermodynamic equilibrium conditions were determined in the four statistical groups through the calculation of a saturation index for the different minerals that show high reactivity in the aquifer. The thermodynamic equilibrium conditions control the content of dissolved components in the groundwater, by solubilizing or precipitating minerals in response to the lowest or highest activity of the component, respectively. In the present case, reactive minerals of

the aquifer were selected in order to explain the ionic concentrations in the groundwater. Fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) is the only fluorine mineral that can precipitate in the studied groundwater.

The groundwater of Group 1 shows fluorite saturation conditions, in contrast to calcite, anhydrite and halite that are under-saturated. Group 2 presents oversaturation in dolomite and calcite is up to the saturation limits while fluorite, anhydrite and halite are undersaturated. The groundwater of Group 4 is undersaturated in relation to all minerals and Group 5 presents saturation conditions relative to carbonates and undersaturation relative to all the other minerals (Table IV).

The fluorite saturation index indicates that this mineral controls the distribution of fluoride in Group 1 of the Santa Maria Aquifer. The evolution of Groups 1 and 2 points to calcite/dolomite precipitation and this can interfere in the fluorine distribution in the groundwater by limiting the available dissolved calcium. A similar situation was described in South Korea where fluoride concentrations were continuously enriched in groundwater due to calcium subtraction during calcite precipitation, even when fluorite thermodynamic equilibrium was reached (Kim and Jeong 2005). In the present study this can be demonstrated through the positive correlation between fluoride concentrations and the fluorite saturation index in Group 1 (Figure IVa) and the negative correlation with the calcite saturation index (Figure IVb).

### **Stable Isotopes - $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta\text{D}$**

The stable isotope data for water is plotted in a  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  correlation diagram (Figure V). Furthermore, the graphics show isotope information from the precipitation sampling station in Porto Alegre, Southern Brazil (POA/RS, IAEA 2005), which is

located about 100 km to the East of the studied area. This data is included in the plot and establishes the local meteoric water line (LMWL). All samples from the phreatic and confined aquifers (Groups 1, 2 and 4) are plotted in the medium value range of LMWL, indicating no significant isotopic modifications by evaporation. This is the expected behavior for groundwater with meteoric recharge when an attenuation of extreme precipitation values occurs once the recharged water reaches the saturated zone (Mook 2000). Though, precipitation is the main source of groundwater renewal. The regular distribution in  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta \text{D}$  values in phreatic and confined aquifers may indicate a common origin for both groundwater, or even, well mixed groundwater sources in the confined aquifers.

## **DISCUSSIONS**

The content of ionic species in groundwater is determined by rock/water interactions and results from various processes such as mineral precipitation and dissolution, ionic exchange and sorption processes. The dissolved fluoride in groundwater may originate from fluorite dissolution and in some special cases from others fluorinated minerals like fluorapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), criolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) and silicates (topaz, amphibole, micas, etc) and by desorption of clay minerals (Bower and Hatcher 1967; Savenko 2001). The reaction intensity is time dependent due to rock/water interactions (Usunoff 1990) and to aquifer physico-chemical conditions.

Figures VI, VII, VIII discriminate the hydrochemical groups in relation to water chemistry and of geochemical modeling. Figures VI a and VI b demonstrate that Group 4 groundwater (phreatic aquifer and the shallow confined aquifer) shows a very low salt content, probably determined by short time rock/water interactions. Calcium

and magnesium contents show a high correlation with bicarbonate in Group 5 and in some of the samples from Group 4, where the correlation coefficients between components are close to 1 (Figure VI a). This relationship between  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  points toward the equilibrium of dolomite in the aquifer consistent with saturation conditions shown by the geochemical modeling of Group 5 (Table IV).

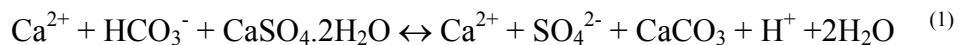
Group 1 presents an inverse correlation between  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{Ca}^{2+}$ , which probably results from the dissolution of calcium minerals rather than from carbonated phases. The dissolution of anhydrite is indicated also by the high concentrations of calcium and sulfate in the groundwater (Figures VI b).

Group 2 presents the highest  $\text{HCO}_3^-$  contents (average = 178 mg/L) and pH values (av= 8.5), low values of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and other cationic species (average values: Ca = 3.61 mg/L; Mg= 0.78 mg/L) with the exception of sodium (av = 113.43 mg/L). The high values of  $\text{HCO}_3^-$  and pH may point to the solubilization of carbonated minerals (calcite and dolomite). The released cations in this process ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) are sorbed by clay minerals.

Sodium and chloride show a marked positive correlation in the groundwater of Groups 1, 2 and 4 (Figure VII), where the ratio Na/Cl is higher than two, which is incongruent with halite dissolution (Na/Cl = 0.65). The high Na/Cl ratio can be reached from ion exchange process, where sodium is exchanged with calcium in clay mineral lattice, mainly in smectites. This process is intensified by dissolved chloride releasing sodium in to the solution. The consistency of this process was experimentally tested through the leaching of sodium bentonite, using exchange solutions with constant calcium and variable chloride concentrations (Antonio Pedro Viero, personal communication). Clarck and Fritz (1997) mentioned higher  $\text{Na}^+$  concentrations beyond aquifer flux lines, associated with a decrease of  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  in response to ionic

exchange, mainly in clay minerals. Similar mechanics may favour the increase of the  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{F}^-$  content in aquifers and have been used to explain the high  $\text{F}^-$  and  $\text{Na}^+$  concentrations in the Botucatu Formation, the Guarany Aquifer System, Sao Paulo, South Brazil (Sracek and Hirata 2002).

The Group 1 groundwater presents variable sulfate values (90 to 806 mg/L) while  $\text{Ca}^{2+}$  is more homogeneous (33 to 48 mg/L) (Figure VIII a). The dissolution of calcium sulfate (gipsite/anhydrite) is an important process in the source of  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , and may cause the calcite saturation due to common ion effect, even with a low  $\text{HCO}_3^-$  content, resulting in a disproportional increase of  $\text{SO}_4^{2-}$  in waters (Clarck and Fritz 1997), as shown in equation (1)



The anhydrite is found in restricted areas of the Santa Maria Formation and in the upper layers of the Botucatu Formation (De Ros et al. 1998). Both the Santa Maria and the Botucatu Formations have deposited under an oxidant paleoenvironment, and are sulfides free. The ratio  $\text{SO}_4^{2-} / \text{Ca}^{2+}$  and the source of sulfate for the groundwater in Group 1 can not only be explained on the basis of reaction (1). Thus, contributions of additional sources of sulfur from underlying sedimentary layers have to be considered. These sedimentary rocks are represented by carbonaceous and pyrite pelites additionally showing fluorite as an accessory mineral (Kern et al. in press) of the Irati and Rio Bonito Formations from the Parana Basin.

The groundwater from Group 2, on the otherhand, shows high levels of  $\text{SO}_4^{2-}$  (up to 300 mg/L) and reduced, homogeneous calcium values. The enriched  $\text{SO}_4^{2-}$  waters also have a high content of fluoride (up to 5.35 mg/L) (Figure VIII b). The solubilization of calcium-sulfate minerals does not seem an important process, as



calcium is in such low concentrations and does not show correlation with sulfate. It is important to emphasize that calcite precipitation does not occur to reduce calcium concentration (Table IV). Thus, the origin of fluoride and sulfur in Group 2 is probably similar to Group 1.

Figure VIII highlights the high values of calcium and fluoride in Group 1 and shows it is the only group that has samples with fluorite saturation. The high levels of fluoride in Group 1 are associated with high concentrations of sulfate, chloride and sodium. In Group 2, samples with high fluoride levels show similar behavior as in Group 1. In this group, samples with higher fluoride content show higher pH values than in Group 1 (Figure VIII c).

The correlation between the stable isotope data of water and the fluoride and sulfate concentrations are shown in Figure IX. These plots only include samples with high fluoride values from Group 1 and 2, since all other samples with a low F<sup>-</sup> content (phreatic and confined aquifers) do not show any correlation between stable isotopes in water and anion concentrations. In Figure IX, it is evident that the highest anion concentrations can be assigned to the higher heavy stable isotope values suggesting a mixing of weakly mineralized isotopically lighter water component with strongly mineralized isotopically enriched water component. This data supports the argument for an external source of fluorinated and sulfated groundwater, as stated in the previous discussion.

-----Fig. IX-----

## **CONCLUDING REMARKS**

The statistical treatment based on factor and cluster analysis associated with geochemical modeling of groundwater of the Santa Maria Aquifer, Guarany Aquifer

System, prove to be a efficient tool to discriminate hydrochemical groups, emphasizing the ionic characteristics and improving the understanding of the processes in water evolution.

The results led to the recognition of four hydrochemical groups, three groups showed bicarbonate composition and were differentiated by the presence of specific ionic content, as two of them were characterized by low fluoride values. The group that had the largest sampling population, Group 4, represented the phreatic aquifer and the shallow layer of the confined aquifer. This groundwater showed a low content of total dissolved solids and a sub saturation characteristic in relation to reactive minerals such as calcite, dolomite, anhydrite and halite, which may indicate short residence time in the aquifer waters. The other bicarbonate group, Group 5, was composed of samples collected in deep wells with higher concentrations of magnesium and calcium, indicating the dissolution of calcite and dolomite. The third bicarbonate group, Group 2, was represented by deep wells where the fluoride content can reach as much as 5.35 mg/L. In this group, fluorite was sub-saturated, calcite was saturated and dolomite showed supersaturation, and this could have result from mixtures of waters from different aquifers, Group G1 and G5. The fourth group, Group 1, was composed of water samples from the deeper aquifer and had sodium chloride-sulfate characteristics, high fluoride values (from 1.5 to 6.6 mg/L) and calcite and dolomite super saturation.

The  $\text{Ca}/\text{HCO}_3$  and  $\text{Ca}/\text{SO}_4$  ratios from the different hydrochemical groups indicated the superposing chemical processes, as carbonate dissolution and common ion effect by dissolution of anhydrite, which are important, but unsatisfactory in explaining the values achieved. Though, they may lead to an external sulfurous supply to groundwater, such as the Rio Bonito and the Irati Formations; the ratio  $\text{Na}/\text{Cl}$  also points to the importance of exchange ionic processes in the rock-water interactions.

The correspondence between measured groundwater  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  data and the local meteoric water line (LMWL) indicated that local precipitation is the main recharge source for waters from the investigated aquifer sections. Even groundwater samples with high  $\text{F}^-$  concentrations plot in the intermediate value range of the LMWL.

According to the observed isotopic composition of water, additional recharge sources, such as formation waters or geothermal waters, can be ruled out. The high correlation of sulfate,  $\text{F}^-$  concentrations and the isotopic composition of water points to an external source and a possibility of the mixing of groundwater from other geological formations.

The high fluoride values in the aquifer of the Santa Maria Formation is related, probably, to desorption processes from smectites, emphasized by long residence time and water mixtures of ascending aquifers from Parana Basin and Precambrian rocks containing fluorine minerals. The mixture of deeper aquifers is supported by the occurrence of groundwater with high fluoride concentrations in the fractured volcanic aquifer from Parana Basin, in areas affected by intense faulting.

## **ACKNOWLEDGMENTS**

This project was financially supported by the Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul, Brazil - FAPERGS. The stable isotope study was supported by Capes/ MEC – Brazilian Government (BEX 3375/04-8) in cooperation with UFZ – Environmental Research Centre (Leipzig/Halle, DE).

## **REFERENCES**

Araújo LM, França AB, Potter PE (1995) Aquífero gigante do Mercosul no Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai: mapas hidrogeológicos das formações Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Misiones e Tacuarembó. Universidade Federal do Paraná (UFPR), PETROBRÁS

Ashley RP, Lloyd JW (1978) An example of the use of factor analysis and cluster analysis in groundwater chemistry interpretation. *J. Hydrology* 39: 355-364

Bacar N M (1998) Estudo da qualidade da água de poços artesianos da região do vale do Rio Pardo, com destaque para a concentração de fluoretos, RS, Brasil. Trab. Conclusão (Graduação) Curso Ciências Biológicas, UNISC, Santa Cruz Sul, RS, Brazil [in portuguese]

Bower CA, Hatcher JT (1967) Adsorption of fluoride by soils and minerals. Soil Science 103: 151-154

Campos HCNS (1999) Modelación conceptual y matemática del Acuífero Guarani, Cono Sur. Mapa Hidrogeológico do Aquífero Guarani. Acta Geológica Leopoldensia 23 (4): 3-50

Carrillo-Rivera JJ, Cardona A, Edmunds WM (2002) Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosí basin, Mexico. J. Hydrology 261: 24-47

Carrillo-Rivera JJ, Cardona A, Moss D (1996) Importance of the vertical component of groundwater flow: a hydrogeochemical approach in the valley of San Luis Potosi, Mexico. J. Hydrology 185: 23- 44

Clarck ID, Fritz P (1997) Environmental Isotopes in Hydrology. N. York, Lewis Publ.

Colby ND (1993) The use of 2-way cluster analysis as a tool for delineating trends in hydrogeologic units and development of a conceptual model. Paper presented at the 1993 Groundwater Modeling Conf., Golden, Colorado: IGWMC, Color. Sch. Mines

Davis JC (1986) Statistics and Data Analysis in Geology, 2<sup>nd</sup> ed. N. York, J. Wiley & Sons

Edmunds WM, Smedley PL (2000) Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer. Applied Geochemistry 15: 737- 752

Faccini UF (2000) Estratigrafia do Permo-Triássico do Rio Grande do Sul: Estilos deposicionais versus espaço de acomodação. PhD, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Brazil [in portuguese]

Faccini UF (1989) O Permo-Triássico no Rio Grande do Sul. Uma análise sob o ponto de vista das sequências deposicionais. MS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Brazil [in portuguese]

Fraga CG (1992) Origem de fluoreto em águas subterrâneas dos Sistemas Aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná. 1992. 178 f. PhD, Universidade de São Paulo, Brazil [in portuguese]

Geyh M (2000) Groundwater: saturated and unsaturated zone. In: Mook WG (ed) Environmental isotopes in the hydrological cycle, principles and applications, Vol 4, Unesco, IAEA, International Hydrological Programme (Technical Doc. in Hydrology 39)

Giardin A, Faccini U (2004) Complexidade hidroestratigráfica e estrutural do Sistema Aquífero Guarani: Abordagem metodológica aplicada ao exemplo da área de Santa Maria, RS, Brasil. Revista Águas Subterrâneas 18: 39-54

ISOHIS Database, Isotope Hydrology Information System (2004) International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna. <http://isohis.iaea.org>. Cited May 3, 2005

Invernizzi AL, Oliveira SMB (2004) Hydrochemical characterization of a watershed through factor analysis. *Revista Água Subterrânea* 18: 67-77

Kern M, Pacheco R, Franco N, Machado G, Mexias A, Costa J, Peralba M, Silva C, Barrionuevo S, Kalkreuth W (in press) Geochemical and petrographical characterization of black shales from Irati and Ponta Grossa Formations, Paraná Basin, Brazil. *Int. J. Coal Geology, Special Issue*

Kim K, Jeong GY (2005) Factors influencing natural occurrence of fluoride-rich groundwaters: a case study in the southeastern part of the Korean Peninsula. *Chemosphere* 58: 1399-1408

Lemes MJL, Figueiredo Filho PM, Pires MAF (2003) Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi Guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. *Química. Nova* 26 (1): 13-20

Lisboa NA (1996) Fácies, estratificações hidrogeoquímicas e seus controladores geológicos em unidades hidrogeológicas do Sistema Aquífero Serra Geral, na Bacia do Paraná, Rio Grande do Sul. PhD, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Brazil [in portuguese]

Machado JLF (2005) Compartimentação espacial e arcabouço hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul. PhD, UNISINOS [in portuguese]

Maclear LGA, Adlem M, Libala MB (2003) Trend analysis of fluoride concentrations in surface water and groundwater: 2000 -2003. Coelga Devel. Co, Report 258047/6

Mahlknecht J, Steinich B, León IN (2004) Groundwater chemistry and mass transfers in the Independence aquifer, central Mexico, by using multivariate statistics and mass-balance models. *Environmental Geology* 45 (6): 781- 795

Martinez MM, Silverio da Silva JL (2004) Avaliação da vulnerabilidade das águas subterrâneas Município de Santa Cruz do Sul, RS/Brasil. Paper presented at 13 Congresso Brasileiro Águas Subterrâneas, ABAS, Cuiabá (MT), Cd-rom

Mook WG (2000) Introduction, Theory Methods Review. In: Mook WG (ed) *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications, Vol 1*, Unesco, IAEA, International Hydrological Programme (Technical Doc. in Hydrology 39)

Pacheco FAL (1998) Application of correspondence analysis in the assessment of groundwater chemistry. *Mathematical Geology* 30 (2): 129 161

Paralta E, Ribeiro L (2001) Stochastic modelling and probabilistic risk maps of nitrate pollution in the vicinities of Beja (Alentejo, South Portugal). Paper presented at 3<sup>rd</sup> International Conf. on Future Groundwater Resources at Risk, Lisbon

Ramage L, Roisenberg A, Viero AP (in press) Caracterização hidrogeoquímica do Sistema Aquífero Granular Cenozóico de Porto Alegre – RS. Revista Latino-Americana de Hidrogeologia

Roisenberg C, Viero AP, Roisenberg A, Schwarzbach MS, Morante IC (2003) Caracterização geoquímica e gênese dos principais íons da água subterrânea de Porto Alegre. Revista Brasileira de Recursos Hídricos 8 (4): 137-147

Ros LF, Sommer MG, Tomazelli LJ (1998) Moldes de cristais de gipsita como pseudofósseis no Arenito Botucatu, RS. Pesquisas 25 (2): 21-27

Savenko AV (2001) Interaction between clay minerals and fluoride-containing solutions. Water Resources 28 (3): 274- 277

SES, Secretaria de Estado da Saúde, RS. Saúde Bucal. (2005) Home page: [www.saude.rs.gov.br/das/saude\\_bucal](http://www.saude.rs.gov.br/das/saude_bucal)

Sracek O, Hirata R (2002) Geochemical and stable isotope evolution of the Guarany Aquifer System, State of S. Paulo, Brazil. Hydrogeology Journal 10: 643-655

Suk H, Lee KK (1999) Characterization of a groundwater hydrochemical system through multivariate analysis: clustering groundwater zones. Groundwater 37 (3): 358-366

Usunoff EJ (1990) Rate-limiting steps in the dissolution of fluorite. J. Hydrology 112:319-326

Vidal AC, Kiang CH (2002) Caracterização hidroquímica dos aquíferos da bacia de Taubaté. Revista Brasileira de Geociências 32 (2): 267-276

Wolery TJ (1992) EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility s: Theoretical Manual, Uses's Guide, and related documentation (version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory

**Table I. Rotated Component Matrix**

	Components or factors			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Chloride</b>	<b>.976</b>	.022	.050	.009
<b>Conductivity</b>	<b>.972</b>	.089	.066	.018
<b>Sodium</b>	<b>.972</b>	.128	-.015	-.002
<b>Sulfate</b>	<b>.887</b>	-.050	.011	.005
<b>Fluoride</b>	<b>.871</b>	.068	-.028	.020
<b>Calcium</b>	<b>.738</b>	-.099	.548	.025
<b>Potassium</b>	<b>.591</b>	-.356	.390	.270
<b>Bicarbonate</b>	-.061	<b>.938</b>	.076	.068
<b>pH</b>	.325	<b>.822</b>	-.048	.065
<b>Magnesium</b>	.001	.123	<b>.943</b>	-.014
<b>Iron</b>	.130	.037	-.121	<b>.800</b>
<b>Manganese</b>	-.081	.098	.118	<b>.691</b>

**Table II. Final cluster centers**

	Clusters				
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Regression factor – score 1	<b>3.29511</b>	0.02435	-0.07461	-0.31461	-0.27822
Regression factor – score 2	-0.31291	<b>1.63978</b>	0.18127	-0.50633	0.22765
Regression factor – score 3	0.18120	-0.44226	-0.23731	-0.19770	<b>2.97394</b>
Regression factor – score 4	0.18120	-0.11394	<b>3.89447</b>	-0.20663	-0.08079



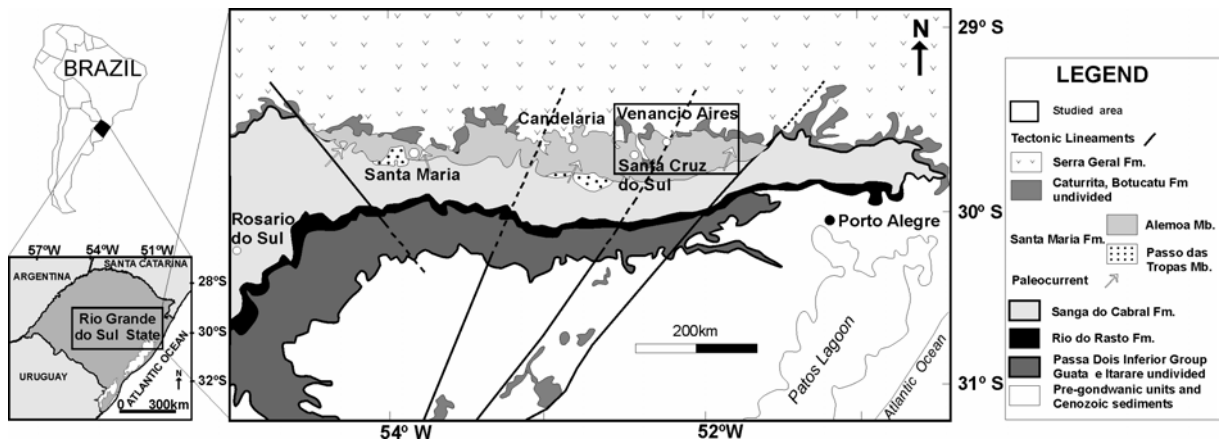
**Table III. Descriptive statistical parameters of the hydrochemical groups**

<b>Parameters</b>	<b>pH</b>	<b>TDS (mg/L)</b>	<b>Alcalinity (mg/L)</b>	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/L)</b>	<b>Cl<sup>-</sup> (mg/L)</b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg/L)</b>	<b>F<sup>-</sup> (mg/L)</b>	<b>Ca<sup>2+</sup> (mg/L)</b>	<b>Mg<sup>2+</sup> (mg/L)</b>	<b>K<sup>+</sup> (mg/L)</b>	<b>Na<sup>+</sup> (mg/L)</b>	<b>Fe<sup>2+</sup> (mg/L)</b>	<b>Mn<sup>2+</sup> (mg/L)</b>
<b>Cluster G1 – number of cases: 15</b>													
<i>mean</i>	7,83	1491,71	56,33	66,58	254,67	372,99	4,69	41,45	1,44	1,61	464,53	0,17	0,02
<i>Median</i>	7,80	1649,00	47,00	57,05	270,00	246,90	5,10	42,90	1,00	1,60	495,00	0,10	0,03
<i>standard deviation</i>	0,39	378,60	24,27	26,45	50,12	231,99	1,51	4,49	0,93	0,24	104,99	0,22	0,01
<i>maximum</i>	8,40	1932,50	116,00	140,40	352,00	805,90	6,60	47,90	4,00	2,00	621,24	0,70	0,03
<i>minimum</i>	7,00	554,00	37,00	44,86	140,00	90,70	1,50	33,70	0,30	1,11	225,00	0,00	0,00
<b>Cluster G2 - number of cases: 44</b>													
<i>mean</i>	8,53	334,22	158,82	174,10	38,24	51,62	0,99	3,61	0,78	0,53	113,43	0,15	0,03
<i>median</i>	8,40	281,00	162,00	172,16	18,90	21,00	0,65	2,85	0,50	0,50	97,00	0,10	0,03
<i>standard deviation</i>	0,81	159,01	37,35	46,48	44,25	69,85	1,21	1,94	0,68	0,26	56,43	0,12	0,03
<i>maximum</i>	9,94	779,30	279,00	279,00	168,00	296,00	5,35	7,00	3,05	1,40	260,00	0,50	0,14
<i>minimum</i>	7,00	43,21	89,49	22,00	4,86	3,50	0,00	1,00	0,14	0,20	6,30	0,00	0,00
<b>Cluster G3 - number of cases: 10</b>													
<i>mean</i>	7,55	361,19	95,00	113,49	34,50	61,09	0,66	8,24	1,05	0,98	83,62	0,93	0,14
<i>median</i>	7,50	273,55	81,00	97,27	13,50	8,00	0,30	7,90	0,50	0,80	67,87	0,85	0,09
<i>standard deviation</i>	0,90	302,61	47,03	55,23	49,86	101,81	0,98	5,12	1,81	0,58	76,96	0,63	0,14
<i>maximum</i>	9,00	1004,00	168,00	201,75	140,00	284,00	3,30	15,00	6,00	2,50	253,00	2,10	0,40
<i>minimum</i>	6,20	96,00	27,00	32,93	3,00	0,70	0,00	2,00	0,00	0,30	9,00	0,10	0,00
<b>Cluster G4 - number of cases: 144</b>													
<i>mean</i>	6,62	191,50	56,75	69,25	15,03	26,72	0,31	5,82	0,72	0,72	41,31	0,10	0,02
<i>median</i>	4,85	204,00	22,00	31,96	3,40	2,56	0,19	25,55	2,93	0,95	37,20	0,06	0,02
<i>standard deviation</i>	0,48	125,43	21,95	26,57	20,73	52,60	0,52	6,64	0,65	0,35	39,50	0,10	0,01
<i>maximum</i>	7,90	832,50	107,00	130,44	115,00	294,20	2,60	42,10	4,00	2,20	250,00	0,50	0,10
<i>minimum</i>	3,10	45,00	0,00	10,27	2,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	5,00	0,00	0,00
<b>Cluster G5 - number of cases: 16</b>													
<i>mean</i>	7,27	228,06	94,90	115,34	29,75	45,79	0,40	26,54	7,23	1,10	42,39	0,15	0,03
<i>median</i>	7,20	164,50	89,00	108,08	5,50	8,88	0,20	21,50	6,74	1,21	12,50	0,10	0,03
<i>standard deviation</i>	0,59	188,79	48,07	56,73	50,00	87,57	0,34	14,34	3,14	0,44	77,15	0,18	0,02
<i>maximum</i>	9,00	823,10	192,00	233,87	170,00	279,00	1,10	60,10	12,00	1,60	310,00	0,70	0,08
<i>minimum</i>	6,60	72,00	0,00	10,27	2,00	5,06	0,00	14,82	3,00	0,20	3,00	0,00	0,00

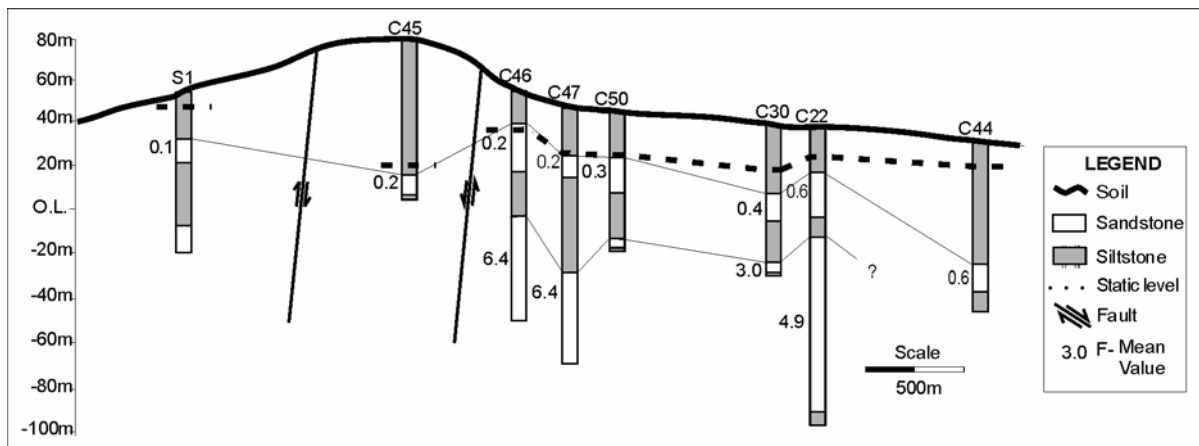
**Table IV. Saturation index of main reactive minerals**

Clusterso	Sample n.	calcite	dolomite	fluorite	anhydrite	halite
<b>Group 1</b>	c52g1	-1,1312	-1,4938	-3,4401	-3,3917	Nc
	c51g1	-0,6798	-1,1469	-0,5095	-2,0334	-5,5829
	c46g1	-0,7803	-1,7973	<b>-0,2242</b>	-2,2533	-5,5083
	c26g1	-0,6716	-1,4145	-0,5895	-1,4935	-5,5173
	c33g1	-0,9007	-2,0931	-1,5673	-1,8803	-5,7485
	c43g1	-1,4063	-2,8379	<b>-0,4821</b>	-1,7154	-5,9696
<b>Group 2</b>	c55g2	<i>0,5144</i>	<i>1,4532</i>	-2,1054	-2,8686	Nc
	c56g2	<b>-0,0391</b>	<b>0,0129</b>	-1,9449	-3,3582	Nc
	c4g2	<i>0,5114</i>	<i>1,9845</i>	-2,9715	-2,6600	-6,0129
	c11g2	<b>0,1976</b>	<i>0,9493</i>	-3,8298	-4,7859	Nc
	c10g2	<b>0,0656</b>	<i>1,2817</i>	-2,0816	-4,2928	-7,3144
	c9g2	<b>0,0594</b>	<i>0,7645</i>	-2,5166	-3,6833	-6,9481
	c7g2	<b>0,0357</b>	<i>1,1041</i>	-2,7893	-3,7359	-6,7199
	c6g2	<b>0,0357</b>	<i>1,1041</i>	-2,7893	-3,6607	-6,7915
	c5g2	<b>0,4946</b>	<i>1,6764</i>	-3,2775	-2,8245	-6,3053
	c3g2	<b>0,1358</b>	<i>1,2115</i>	-5,1978	-4,3313	Nc
	c2g2	<b>0,3076</b>	<i>1,5208</i>	-4,2759	-3,9329	-7,0150
	c12g2	<b>0,4151</b>	<i>1,5986</i>	-2,6353	-3,0174	-7,0486
	c34g2	-0,6981	-0,8677	-3,9144	-3,8066	Nc
	c44g2	<b>-0,3506</b>	<b>-0,3805</b>	-3,3665	-4,3837	Nc
<b>Group 4</b>	c18g4	-2,0918	-3,7568	-2,3714	-2,7911	-7,0410
	c19g4	-1,2881	-2,3249	-2,5990	-4,0449	-7,2040
	c30g4	-1,2361	-2,7005	-2,1243	-2,8787	-7,1180
	c21g4	-2,4527	-5,0848	-1,5283	-2,1015	-6,4476
	c51g4	-0,6798	-1,1468	-0,5095	-2,0335	-5,5829
	c49g4	-1,6536	-2,9772	-3,6904	-2,8654	-7,3188
	c22g4	-1,7684	-4,0655	-2,4820	-3,6569	Nc
	c23g4	-1,8476	-3,0631	-4,3677	-4,1565	Nc
	c24g4	-1,6074	-2,5033	-3,2049	-3,7786	Nc
	c27g4	-1,8425	-3,3693	-3,5963	-4,0219	Nc
	c20g4	-2,4871	-4,5748	-3,2145	-3,4483	Nc
	c31g4	-1,7530	-2,9832	-3,9350	-4,8533	Nc
	c33ag4	-1,9821	-3,1413	-4,6252	-4,0612	Nc
	c36g4	-1,9708	-3,0124	-4,9435	-4,1552	Nc
	c37g4	-1,6911	-3,4725	-4,4587	-4,0400	Nc
	c39g4	-3,6330	-6,7830	-4,9685	-5,0590	Nc
	c40g4	-2,0355	-3,7422	-3,3571	-4,2068	Nc
	c46g4	-4,3919	-6,6580	-5,2776	-5,6572	Nc
c47g4	-2,4408	-3,7682	-3,8154	-4,4681	Nc	
c50g4	-2,8006	-5,0597	-3,6814	-4,2844	Nc	
<b>Group 5</b>	c3g5	<b>-0,3713</b>	<b>0,2102</b>	-3,3985	-3,5609	Nc
	c4g5	-1,2238	-1,3809	-3,3367	Nc	Nc
	c5g5	<b>-0,2928</b>	<b>0,2872</b>	-3,7806	Nc	Nc
	c53g5	<b>-0,2084</b>	<b>-0,1241</b>	-2,6256	-2,7359	-6,7977
	c23g5	-1,4038	-2,3926	-3,3131	-2,2274	-7,0332

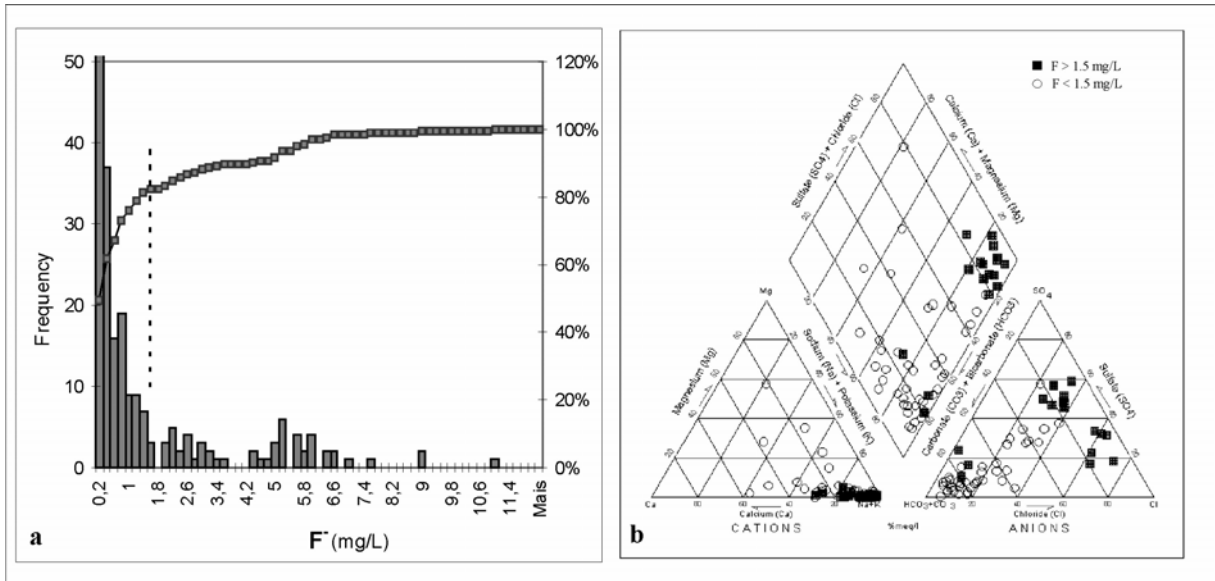
Legend: Nc: not calculated; bold:- saturated; italics – oversaturated



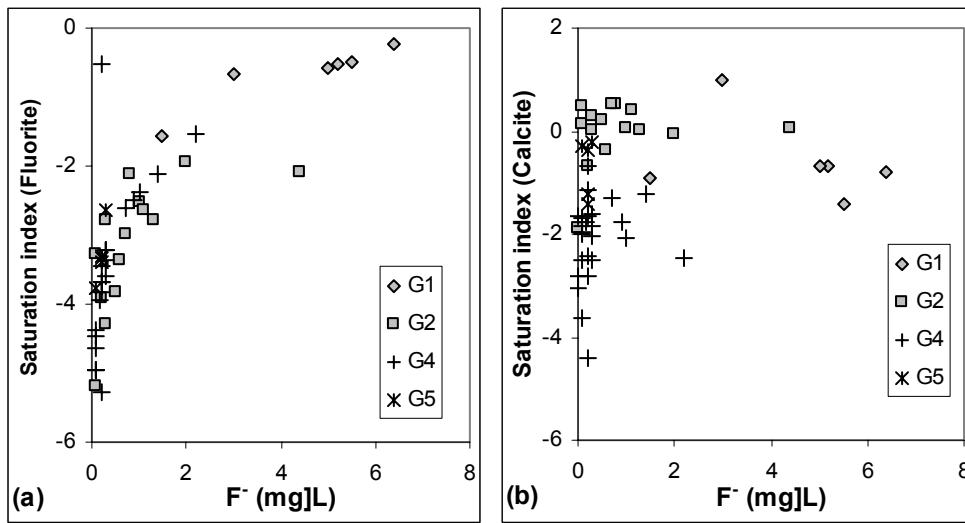
**Figure I. Studied area and regional geological map of the central region of the State of Rio Grande do Sul, Southern Brazil (Faccini 2000, modified)**



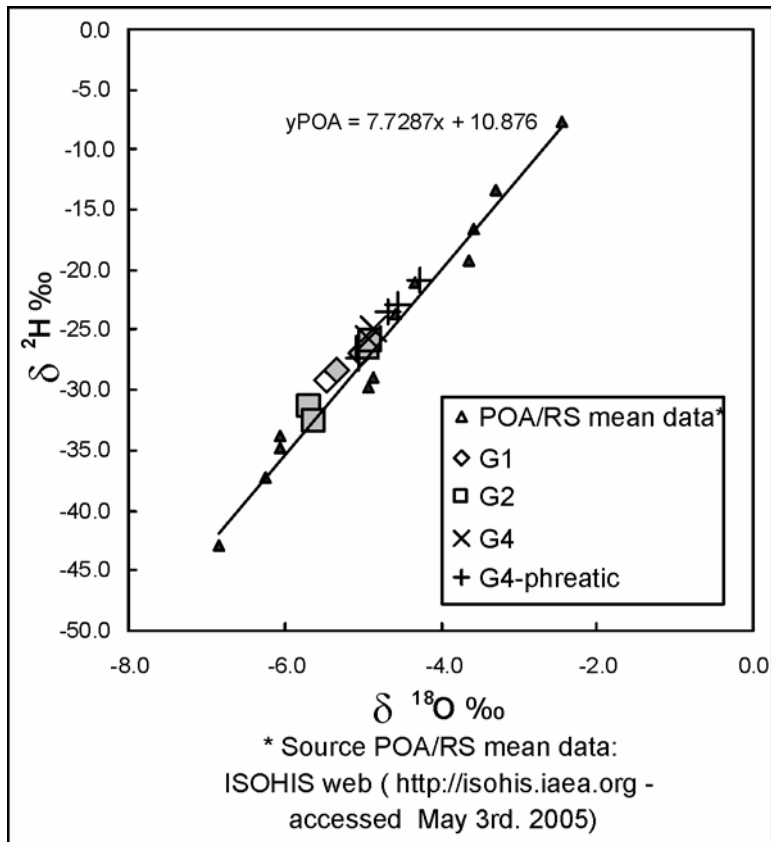
**Figure II. Hydrogeological section of the Santa Maria Formation through the Venancio Aires city, RS, Southern Brazil**



**Figure III a, III b. a. Simple and accumulated histogram of the fluoride anion. b. Piper diagram of groundwater of the Santa Maria Formation**



**Figure IV a and IV b. Saturation index versus concentration in the hydrochemical groups**



**Figure V. Oxygen and Hydrogen Stable Isotopes for the Santa Maria Formation aquifer and phreatic aquifer. Rio Grande do Sul, Brazil**

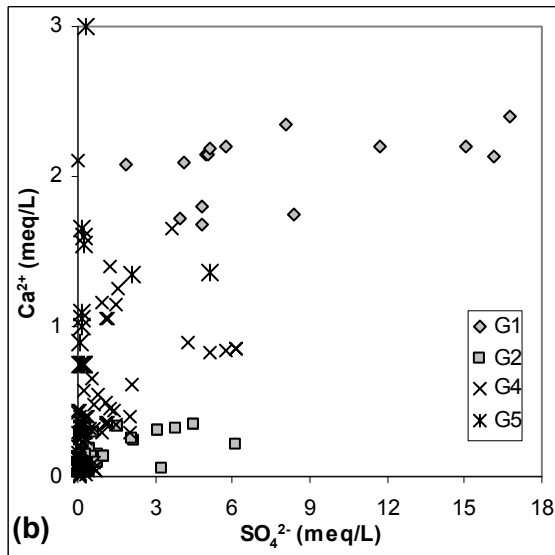
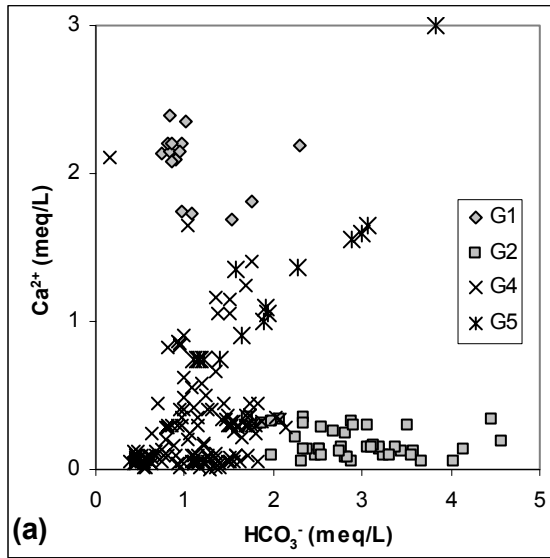


Figure VI a, VI b. Calcium, bicarbonate and sulfate in the hydrochemical groups



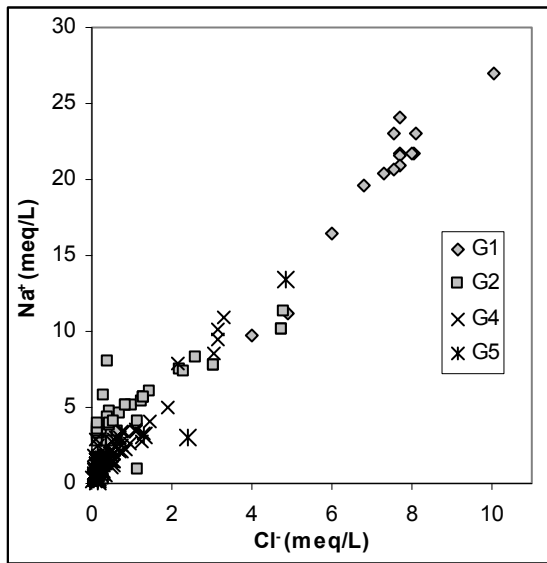


Figure VII. Sodium and chloride diagram in the hydrochemical groups

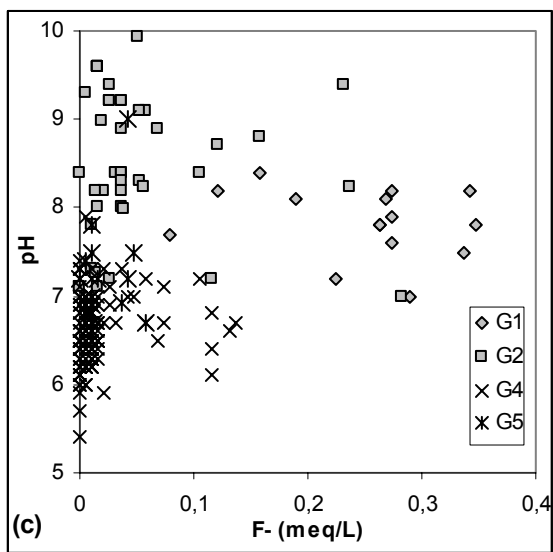
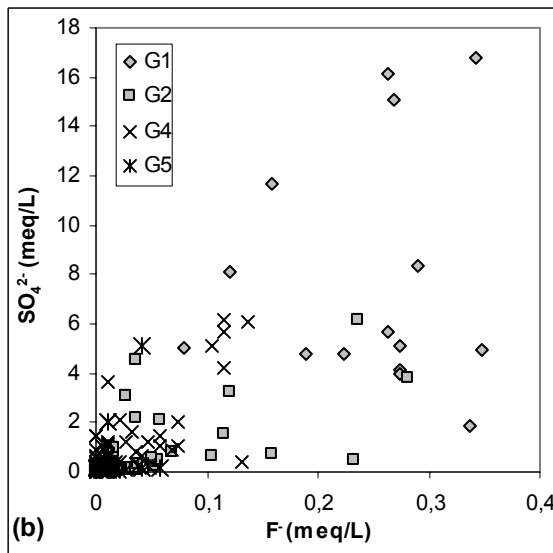
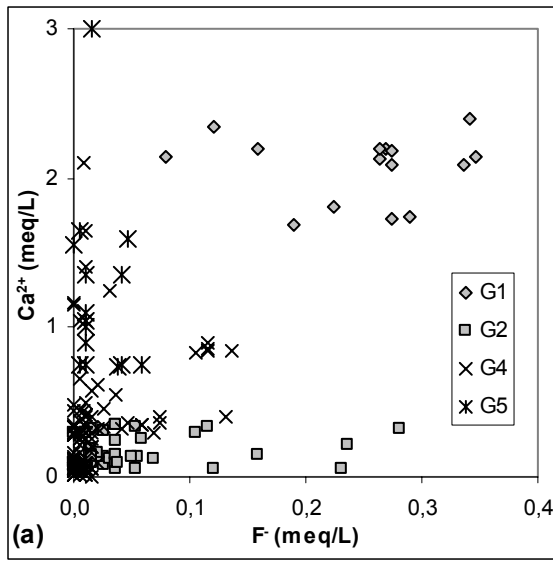
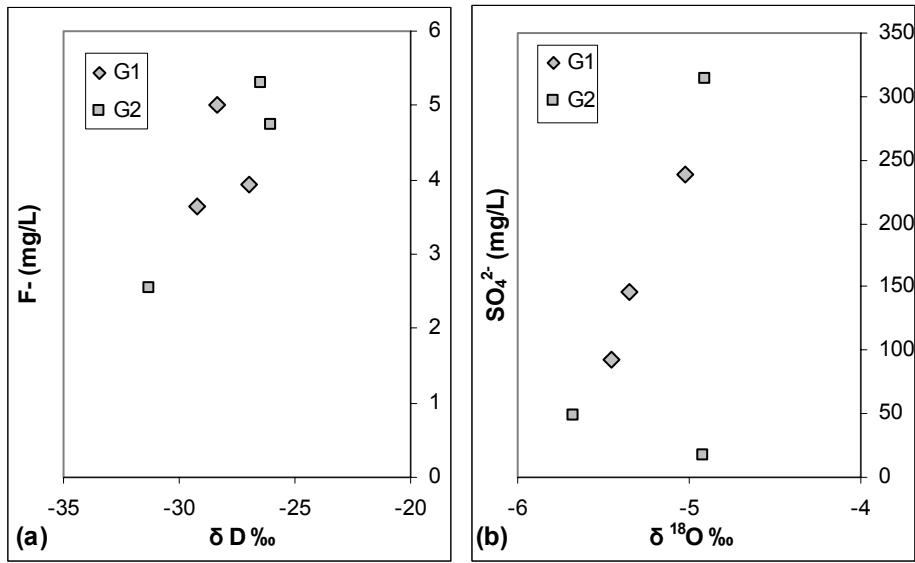


Figure VIII a, VIII b, VIII c. Calcium, sulfate and pH versus fluoride distribution in hydrochemical groups



**Figure IX a, IX b.  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  versus fluoride and sulfate concentrations, groundwater samples with high F<sup>-</sup> content from the aquifer of the Santa Maria Formation**

**TRABALHO nº 3: “Anomalous fluoride concentration in groundwater. Is it natural or pollution? – A stable isotope approach”\***

MARIMON, M.P.C; KNOELLER, K.; ROISENBERG, A.

\* - submetido ao periódico “*Isotopes in Environmental and Health Studies*”



## **Anomalous fluoride concentration in groundwater. Is it natural or pollution? –**

### **A stable isotope approach**

M. P. C. MARIMON<sup>\*, ‡</sup>; K. KNOELLER<sup>+</sup>; A. ROISENBERG<sup>±±</sup>

<sup>‡</sup>Universidade do Estado de Santa Catarina/Florianópolis/SC- Brazil;

**+UFZ-Umweltforschungszentrum, Leipzig-Halle, DE (Centre for  
Environmental Research);**

<sup>±±</sup> - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS - PPGGEO/Porto Alegre/RS – Brazil.

#### ***Abstract***

Fluoride anomalies (up to 11 mg/l) have been detected in groundwater of the central region of Rio Grande do Sul State, Southern Brazil, in a area where fluorosis is endemic. Two hypotheses are investigated concerning the fluoride origin: lithochemical affiliation from regional rock or contamination by fertilizers application. These hypotheses are discussed based on the stable isotope data of water, nitrate, and sulfate, which indicates that the local precipitation is the main groundwater recharge source. The isotopic composition of groundwater sulfate is similar to that of fertilizer sulfate. However, a conclusive assignment of groundwater sulfate to fertilizer origin is not indicated because further possible sulfate sources fall in to the same isotopic range. In contrast, the isotopic composition of dissolved nitrate suggests that there is no direct relationship to the use of NPK fertilizers. Hence, an origin of the high fluoride content in groundwater related to long term rock-water interactions seems likely.

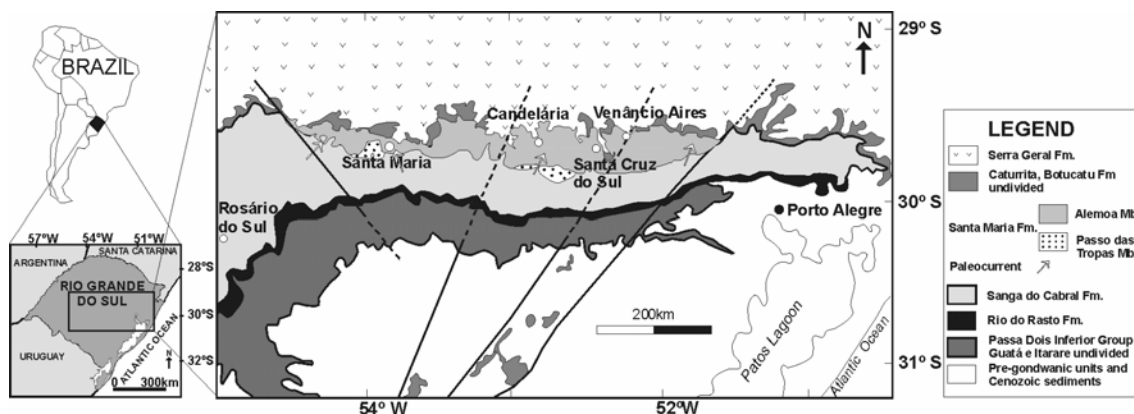
Keywords: fluoride, groundwater, stable isotopes, fertilizer contamination, fluorosis.

## 1. Introduction

Fluoride anomalies in groundwater accompanied by considerable health problems have been detected worldwide, e.g. in China [1] and [2], in India [3] and [4], in Africa [5], and in Israel [6] where in many cases a direct anthropogenic source was identified (e.g. fertilizers; brick and aluminum smelters, sewage piles). It is also accepted that fluoride anomalies in groundwater can be related to a primary source such as water-rock interactions [7]. The drinking water limit for fluoride is 1.5 mg/L [8]. Fluoride in drinking water has a narrow optimum concentration range in relation to human health. While in a moderate concentration range between 0.7 – 1.2 mg/L it prevents dental caries, higher concentrations are responsible for dental and skeletal fluorosis.

In the central region of the State of Rio Grande do Sul, groundwater from the Guarany Aquifer System has been used for public consumption since the late 1950s. The quality of superficial water reservoirs has been lowered due to direct pressure from agricultural practices and the lack of sewage treatment in urban and rural areas. Many cases of fluorosis have been reported where the groundwater contains as much as 11 mg/L of fluoride.

This investigation focuses on the Santa Maria Formation aquifer (figure 1), especially on the section located at Santa Cruz do Sul and Venancio Aires Municipalities/RS.



**FIGURE 1. Location of the study area and geological map [10].**

The area is dominated by agricultural land, especially tobacco farming, and large amounts of fertilizers (NPK) have been applied for more than 40 years. Nowadays the average amount of fertilizer application is ca. 450 kg/ha/year. The source of Brazilian phosphate used for fertilizer production is fluorine-apatite showing an average  $F^-$  content of 3.5% [9]. Hence, the fertilizers may act as an important external source for phosphorus and fluoride in the area with a considerable potential for groundwater contamination.

Former investigations of the Guarany Aquifer System reported high values of  $F^-$  in groundwater of the Botucatu Formation (Jurassic aeolian sandstone) in Paraná state [11] and in São Paulo state [12]. Depletion of  $\delta^{18}O$  and  $\delta D$  is reported [13] in down gradient groundwater. In Rio Grande do Sul State, Southern Brazil, the sandstone of both Botucatu and Santa Maria Formation (Triassic flood plains sediments, dominated by siltstone) constitute the Guarany Aquifer System wherein the fluoride anomalies are observed. In earlier works studying the fractured aquifer associated to the volcanic rocks of Serra Geral Formation [14], the high fluoride waters were related to tectonic structures promoting upward and downward fluid movements. The fluoride anomalies of the Santa Maria Formation are also assigned to the presence of frequent calcareous nodules and dinosaur bones [15].



The main objective of this research is to elucidate the origin of anomalous fluoride abundances. Two different hypotheses are investigated, firstly, the anomalous fluoride values in groundwater come from the regional rock and long term rock-water interactions; secondly, the high fluoride content is introduced into the aquifer system by fertilizer application. In this paper we will focus on the stable isotope data of water, nitrate and sulfate, obtained for groundwater samples from the studied area.

## **2. Methods**

### **2.1 Sampling**

The collection of groundwater samples for stable isotope analyses was conducted in January 2005. Thirteen wells showing detectable nitrate and sulfate concentrations were selected for sampling as follows: 4 monitoring wells in the phreatic aquifer and 9 wells in the confined aquifer with 3 wells showing low and 6 wells showing high  $F^-$  concentrations. The monitoring wells were pumped out 24 hours before the actual sampling. Since the confined aquifer wells are used for water supply, and therefore constantly operating, no pre-pumping was necessary in those cases. During the sampling, pH, temperature, salinity, conductivity and TDS were measured using specific electrodes at the well head. Sampling bottles were soaked in dilute HCl (10%) solution for a week and washed with deionized water prior to sampling. At each sampling location, the bottles were washed again using water sample. Immediately after collection, the water samples were filtrated using 0.45  $\mu\text{m}$  cellulose membrane filter. For chemical parameters, major anion and cation contents, 1 liter of samples were stored in glass bottles. Samples for  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  analyses were immediately transferred to 100 ml polypropylene bottles that were closed tightly after sampling. For

$\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{34}\text{S}$  analyses, the water samples were passed through an anion exchange column (resin AG1, procedure by [16]). All samples were kept refrigerated at 4° C. Fluoride, chloride and phosphate concentrations were measured by spectrophotometric methods. Samples were also analyzed for  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{HCO}_3^-$  using a titration technique, and for  $\text{SO}_4^{2-}$  by turbidimetry.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{SiO}_2$  were determined by atomic absorption spectrometry.

Two samples of NPK fertilizers applied to local tobacco fields were analyzed for N and S stable isotopes. After dissolution of the fertilizer material in deionized water, the solutions were treated as normal water samples for further stable isotope preparation.

## **2.2 Stable Isotopes Analytical Methods**

The stable isotopic composition of groundwater samples was determined by the  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2$  equilibration method ( $^2\text{H}$ ) with an analytical precision of  $\pm 1.0$  ‰ and the  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$  equilibration method ( $^{18}\text{O}$ ) with an analytical precision of  $\pm 0.1$ ‰. The results of the hydrogen and oxygen isotope measurements are expressed as delta notations ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ), relative to the Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW).

After stripping from the anion exchange columns, dissolved sulfate was recovered by precipitation as  $\text{BaSO}_4$  at 70° C after the pH of the solution was adjusted to 2.5. For the preparation of the sulfate from inorganic fertilizers, 10 g of the respective fertilizer material were dissolved in 100 ml deionized water. The solution was filtered and then the sulfate precipitated as  $\text{BaSO}_4$  as explained above. Sulfur isotopic compositions were measured after conversion of  $\text{BaSO}_4$  to  $\text{SO}_2$  using the continuous flow combustion technique coupled with isotope ratio mass spectrometry (delta S, Finnigan MAT). Sulfur isotope measurements were performed with an analytical error

of the measurement of  $\pm 0.3$  ‰ and results are reported in delta notation ( $\delta^{34}\text{S}$ ) as part per thousand (‰) deviation relative to the Vienna Cañon Diablo Troilite (VCDT) standard. Oxygen isotope analysis on barium sulfate samples was carried out by pyrolysis at 1450 C in a TC/EA connected to a delta plus XL mass spectrometer (Finnigan MAT) with an analytical precision of  $\pm 0.5$  ‰. The results of oxygen isotope measurements are expressed in delta notation ( $\delta^{18}\text{O}$ ) as part per thousand (‰) deviation relative to Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW).

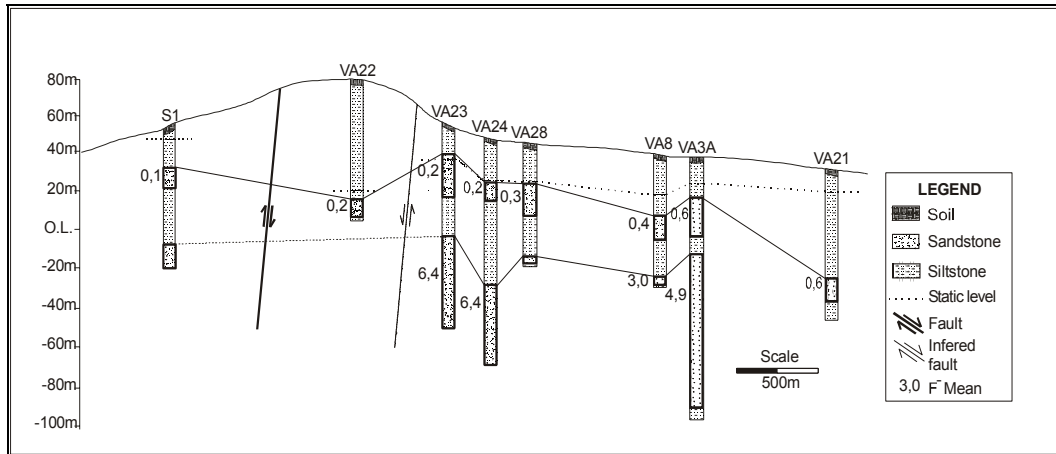
The dissolved groundwater nitrate was completely transferred to  $\text{AgNO}_3$  according to the procedure [16]. For nitrogen isotope analyses,  $\text{AgNO}_3$  samples were combusted in an elemental analyzer connected to a delta plus XP mass spectrometer (Thermo-Finnigan). Nitrogen isotope measurements were performed with an analytical error of the measurement of  $\pm 0.2$  ‰ and results are reported in delta notation ( $\delta^{15}\text{N}$ ) as part per thousand (‰) deviation relative to the standard AIR. For the measurement of the oxygen isotopic composition of the  $\text{AgNO}_3$ , the same procedure was applied as for the  $\delta^{18}\text{O}$  measurement of  $\text{BaSO}_4$  (see above).

While the stable isotope preparation and measurement was conducted at the UFZ isotope laboratory (Halle/Germany), hydrochemical analyses were carried out at the soil laboratory of UFRGS (RS/Brazil).

### **3. Results and Discussion**

The hydrochemical analyses data base for over 690 water samples collected in the Santa Cruz do Sul and Venancio Aires municipalities, representing the confined Santa Maria aquifer, provide information to identify two geochemically different groundwater groups. One group displaying fluoride concentration higher than 1.5 mg/l can be assigned to a Cl- $\text{SO}_4$ -Na bearing type. The other group, with lower

fluoride concentrations represents a  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  bearing type. While the high  $\text{F}^-$  group occurs at a depth range of 90 to 150 meters, the low  $\text{F}^-$  content waters were found between 30 and 70 meters below the surface (figure 2). The phreatic aquifer showed a hydrogeochemical similarity to the low  $\text{F}^-$  group.



**FIGURE 2. Geological cross section of Santa Maria Formation, Venancio Aires city, RS – south Brazil.**

According to the spatial distribution of fluoride in the confined aquifer, four areas in the phreatic aquifer were selected for a monitoring program. This monitoring program included eight (8) monitoring wells. Over a period of two years, the highest fluoride content in the phreatic aquifer was 0.16 mg/l  $\text{F}^-$ . This maximum value, measured during a rainy period before fertilization time, indicated no significant influence of agricultural practices on the fluoride content of the groundwater of the phreatic aquifer in this area. Complete water analyses and additional fluoride determinations in the phreatic and confined aquifers, in fertilizers, rocks, soils and tobacco plant samples were conducted. Soil adsorption and leaching experiments demonstrated that fluoride contributed by NPK fertilization is adsorbed by clay minerals, mainly smectites, which can make up to almost 20% of the soil components.

The data of stable isotopes and anion concentrations relevant for further discussion for the phreatic and confined aquifers are shown in table 1.

**TABLE 1. Stable Isotope data for Santa Maria Formation aquifer, phreatic aquifer and NPK fertilizers. Rio Grande do Sul/Brazil.**

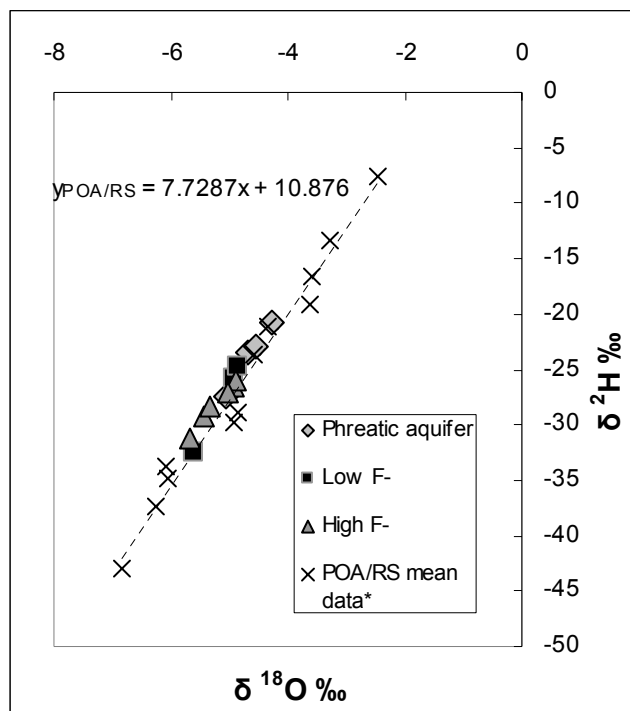
	Sample number	Depth m	$\delta D$ ‰	$\delta^{18}O$ ‰	$\delta^{34}S_{sulphate}$ ‰	$\delta^{18}O_{sulphate}$ ‰	$\delta^{15}N_{nitrate}$ ‰	$\delta^{18}O_{nitrate}$ ‰	$NO_3^-$ (mg/l)	$SO_4^{2-}$ (mg/l)	$Cl^-$ (mg/l)	$F^-$ (mg/l)
Phreatic water	PMT-1	4.45	-23.4	-4.67	9.32	16.6	7.4	15.4	3.2	1.0	0.2	0.00
	PMT-2	3.05	-20.8	-4.26	6.72	18.1	3.0	13.1	12.0	4.0	5.5	0.00
	PMCG-3	3.8	-27.4	-5.05	8.21	18.34	17.0	9.0	12.0	23.0	20.0	0.07
	PMBF-7	4.3	-22.9	-4.56	5.28	-	6.7	8.5	7.1	<1.0	2.7	0.00
Low F- water	C-44	75.0	-32.5	-5.60	7.29	18.1	16.2	7.4	0.4	10.0	5.0	0.01
	C-46	38.0	-25.8	-4.92	7.32	17.88	7.0	5.8	2.9	3.0	3.2	0.04
	PPBF-1	42.0	-24.8	-4.87	3.63	-	9.4	6.7	3.7	<1.0	2.0	0.05
High F- water	SO-23	140.0	-26.5	-4.92	7.31	17.1	-	-	0.4	18.0	91.0	5.30
	SO-24	140.0	-26	-4.90	6.6	18.18	-	-	0.1	314.0	162.0	4.75
	PPCG-2	98.0	-29.2	-5.45	9.11	14.48	10.1	14.8	0.6	92.0	253.0	3.65
	U-217	85.0	-28.4	-5.35	9.14	19.41	-	-	0.2	146.0	255.0	5.00
	H-6	150.0	-27	-5.02	6.45	18.96	-	-	0.1	238.0	146.0	3.95
	U-196	148.0	-31.3	-5.68	8.05	17.6	-	-	0.1	48.0	1.1	2.55
Fertilizer	NPK-1				8.65	20.3	0.7	23.7				
	NPK-2				4.11	19	0.7	47.1				

### 3.1 $\delta^{18}O$ and $\delta D$

Stable isotopes of oxygen and hydrogen are excellent indicators of water origin. The oxygen and hydrogen isotope ratios of water can be treated as physical tracers to study water movement and mixing [18]. The isotopic composition of water is a conservative property unless affected by the mixing of water from different isotopic

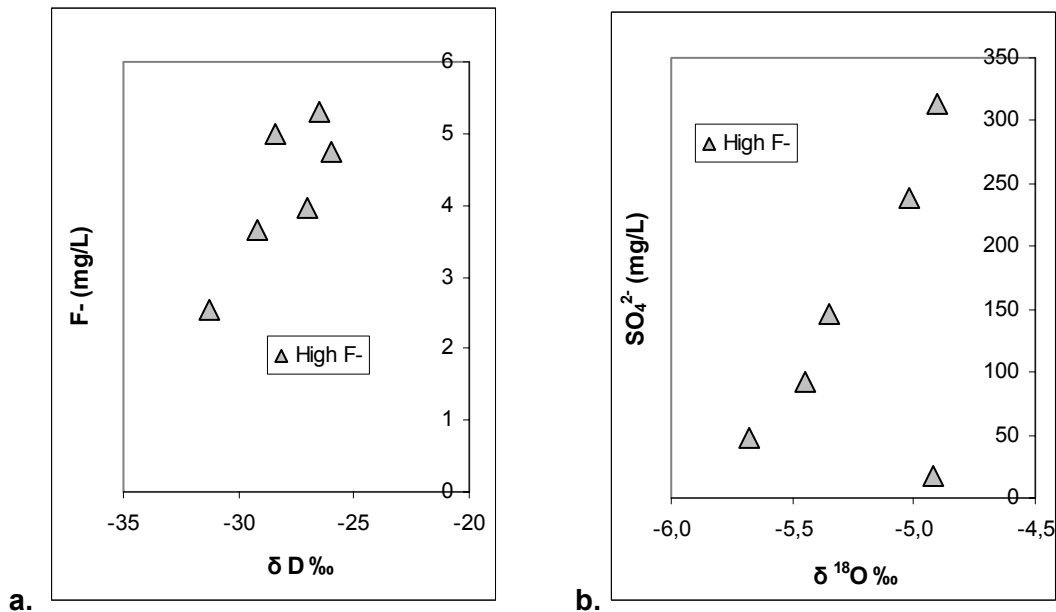
compositions. Usually, the  $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$  maintains a memory of its recharge conditions once reaching the groundwater and may reflect evaporative effects [19].

Figure 3 shows the stable isotope data for water plotted in a  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{D}$  correlation diagram. Furthermore, isotope data from the precipitation sampling station (GNIP [17]), Porto Alegre /RS – Brazil station (POA/RS), located about 100 km east of the studied area, is included in the plot. All samples from the phreatic and confined aquifers are plotted in the medium value range of the local meteoric water line (LMWL). This is the expected behavior for groundwater with meteoric origin when an attenuation of the extreme precipitation values takes place once the recharged water reaches the saturated zone [20].



**FIGURE 3. Oxygen and Hydrogen Stable Isotopes for the Santa Maria Formation aquifers, and phreatic aquifer. Rio Grande do Sul /Brazil. Source of data: Porto Alegre/Rio Grande do Sul/Brazil station, POA/RS mean data (ISOHIS web, <http://isohis.iaea.org>, accessed: May 3rd, 2005).**

Figure 4 shows the correlation between the stable isotope data of water and the fluoride and sulfate concentrations. Those plots only include the samples with high fluoride values since all other samples with low F- content (phreatic and confined aquifers) do not show any correlation between stable water isotopes and anion concentrations. In figure 4 a, b, it is apparent that highest anion concentrations can be assigned to the higher stable isotope values suggesting a mixing of an isotopically lighter water component with lower mineralization and an isotopically enriched water component with higher mineralization.

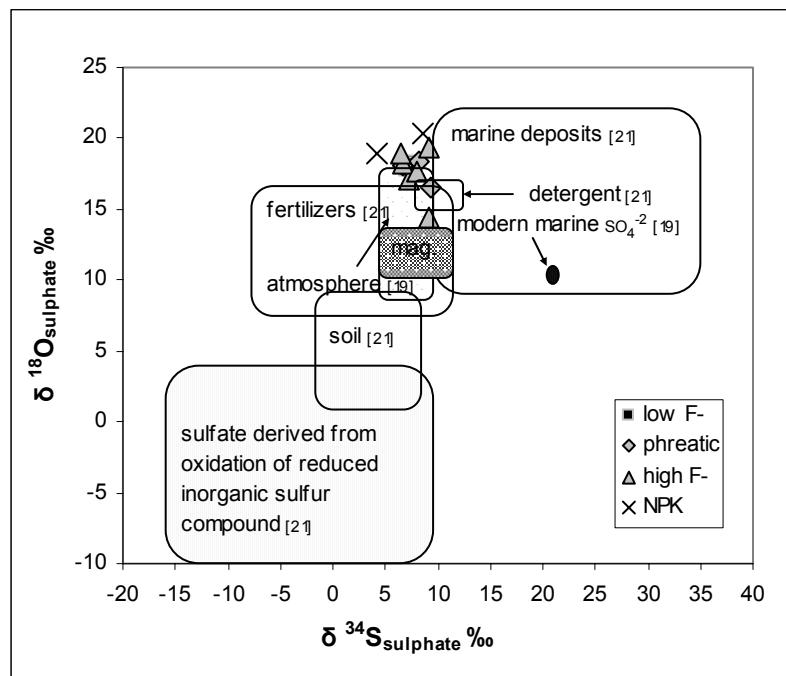


**FIGURE 4 a, b:  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  versus fluoride and sulfate concentrations, groundwater samples with high F<sup>-</sup> content from the Santa Maria Formation aquifers.**

### 3.2 $\delta^{34}S_{sulfate}$ and $\delta^{18}O_{sulfate}$ .

The isotopic composition of dissolved sulfate can delineate various sources of groundwater sulfate. This approach is particularly successful when sulfate and oxygen isotope abundance ratios in the sulfate are determined. Sulfur transformations in

surface and subsurface environments can be well tracked with this isotopic tool. The isotopic composition of sulfate is controlled by three different factors [21]: (1) the isotopic composition of the primary and secondary sulfate sources; (2) isotope exchange reactions; and (3) kinetic isotope effects during sulfur and oxygen transformations. Changes in the isotopic composition of  $\text{SO}_4^{2-}$  during fluid flow in aquifers depend on recharge, flow systems, chemical and microbial conversions and mixing process.



**FIGURE 5. Stable isotopes of sulfate ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}}$ ) for the Santa Maria Formation aquifer, the phreatic aquifer and NPK fertilizers, Rio Grande do Sul/Brazil. Ranges of  $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfate}}$  of various origin dissolved in groundwater [20, 22].**

As shown in figure 5, the isotopic composition of fertilizer samples is very close to the isotopic composition of the groundwater sulfate. At first sight, this would suggest a fertilizer origin of the sulfate. However, similar isotopic composition would result if the groundwater sulfate originated from a mixture of sulfate from atmospheric and marine



sources. Furthermore, the measured isotope values are similar to those reported for sedimentary rocks.

The sulfate ion concentrations in the Santa Maria Formation aquifer significantly correlate with fluoride, chloride, and sodium contents suggesting a geogenic origin of the sulfate.

Trying to track any action of desulfurizing bacteria, the sulfate concentrations were normalized by the respective chloride concentrations [23] and then plotted versus the  $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$  data (figure 6). Water samples with low  $\text{F}^-$  content and from the phreatic aquifer do not show any evidence of bacterial sulfate reduction. However, the observed negative correlation between normalized sulfate concentrations and  $\delta^{34}\text{S}$  values for high  $\text{F}^-$  samples indicates the occurrence of bacterial reduction processes. This effect seems to be most pronounced in the shallow wells of the confined aquifer.

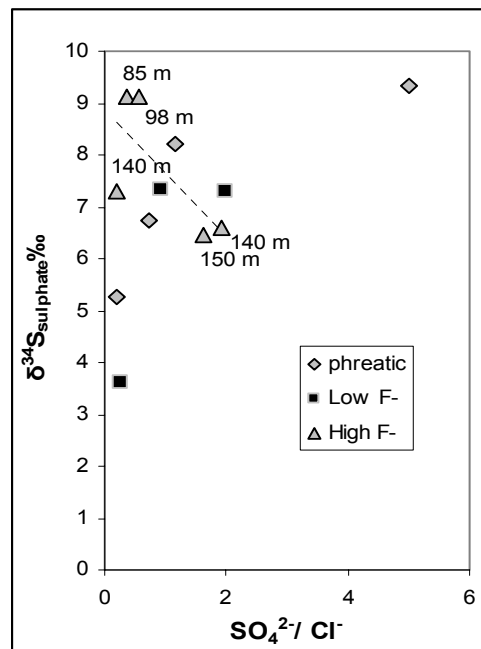
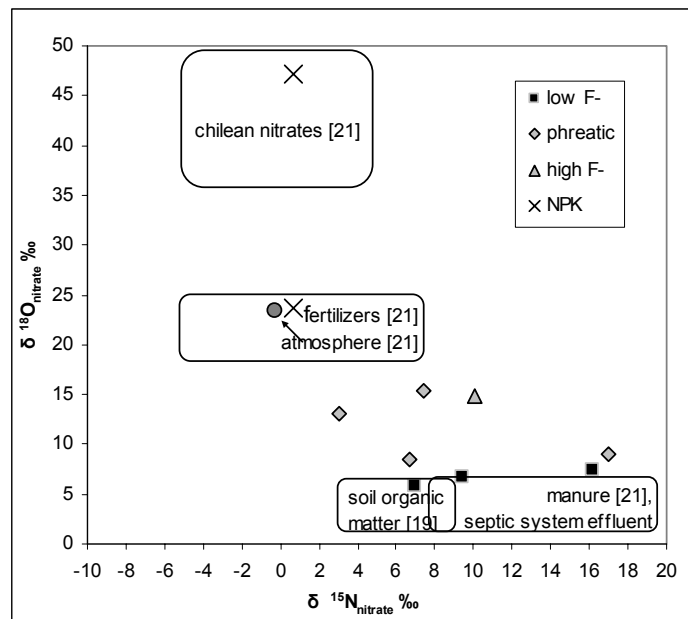


FIGURE 6.  $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$  versus normalized sulfate concentrations.

### 3.3 $\delta^{15}\text{N}_{\text{nitrate}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrate}}$

Nitrate is a chemical species that essentially originates from the land surface and is eventually removed from groundwater by denitrification. The sources of nitrate in groundwater can be classified as diffusive (synthetic and organic fertilizers) and point sources (septic systems, sewerage lagoons and manure piles). Both sources are associated to agricultural practices in rural area populations [24].

The isotopic composition of nitrate in low F<sup>-</sup> groundwater samples from the Santa Maria Formation (with one exception, the high F<sup>-</sup> group has very low nitrate concentrations) and from the phreatic aquifer plots in a range typical for soil nitrate (figure 7).



**FIGURE 7. Stable Isotopes of nitrate,  $\delta^{15}N_{nitrate}$  and  $\delta^{18}O_{nitrate}$  for the Santa Maria Formation aquifer, phreatic aquifer and NPK fertilizers, Rio Grande do Sul/Brazil. Ranges of  $\delta^{15}N_{nitrate}$  e  $\delta^{18}O_{nitrate}$  of various origin dissolved in groundwater [20, 22].**

According to their isotopic composition, two samples can be related to an atmospheric origin. The fertilizer nitrate shows a significantly different stable isotope composition than the nitrate in the water samples which supports the assumption that

fertilization does not have a considerable impact on the groundwater chemistry. No positive correlation is evident between  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  (figure 7). This indicates an only minor importance of denitrifying processes.

#### **4. Summary and conclusions**

The correspondence between measured groundwater  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  data and the local meteoric water line (LMWL) indicates that local precipitation is the main recharge source for waters from the investigated aquifer sections. Even groundwater samples with high  $\text{F}^-$  concentrations plot in the intermediate value range of the LMWL. According to the observed isotopic composition of water, additional recharge sources, such as formation waters or geothermal waters, can be ruled out.

According to its isotopic composition, dissolved groundwater sulfate may be derived from fertilizer application, from a mixture of atmospheric and marine sources, or from sedimentary rocks. Hence, no clear assignment of groundwater sulfate to a certain sulfate source is possible. Furthermore, sulfate from the phreatic aquifer, the sulfate in the low  $\text{F}^-$  samples, and the sulfate in the high  $\text{F}^-$  samples cannot be differentiated by their stable isotope values. Nevertheless, the sulfate isotope data do not support the assumption of a sole evaporitic or volcanic source for the dissolved groundwater sulfate.

Indicated by its isotopic composition, dissolved groundwater nitrate can be assigned to a soil or atmospheric origin. Missing correlation between  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  reveals the minor importance of denitrification.

In contrast to the uncertain conclusion derived from the isotopic composition of sulfate, the significant differences in the isotopic compositions of nitrate in groundwater samples and fertilizers clearly indicate that the fertilizer application does not affect the

groundwater chemistry. Hence, fertilizers have to be ruled out as an anthropogenic source of the high F<sup>-</sup> concentrations. This suggests that high F<sup>-</sup> contents are related to long term water-rock interactions in the confined aquifer.

## 5. Acknowledgments

This project was financially supported partly by the FAPERGS - Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul, Brazil (no. 00/2300.5). The specific stable isotope study was supported by Capes/ MEC – Brazilian Government (BEX 3375/04-8) in cooperation with UFZ – Environmental Research Centre (Leipzig/Halle, DE).

## 6. References

- [1] N.F. Lin; J. Tang; J.M. Bian. Geochemical environment and health problems in China. *Environmental Geochemical and Health*, **26**, 81-88 (2004).
- [2] W. Genxu; C. Guodong. Fluoride distribution in water and the governing factors of environment in arid north-west China. *J. Arid Environments*, **49**, 601-614 (2001).
- [3] V. V. Kumar; C.S.T. Sai; P.L.K.M. Rao; C.S. Rao. 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).
- [4] P.S. Datta; D. L. Deb; S.K. Tyagi. Stable Isotope (<sup>18</sup>O) investigations on the process controlling fluoride contamination of groundwater. *J. Contaminant Hydrology*, **24**, 85-96 (1996).
- [5] W.K.N. Moturi; M.P. Tole; T.C. Davies. 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).

- [6] U. Kafri; A. Arad; L. Halicz. Fluorine Occurrence in Groundwater in Israel and its significance. *J. Hydrology*, **106**, 109-129 (1989).
- [7] D.K. Nordstrom; J.W. Ball; R.J. Donahoe; D. Whittemore. Groundwater chemistry and water-rock interaction at Stripa. *Geoch. Cosmochim Acta*, **53**, 1727-1740 (1989).
- [8] WHO (World Health Organization), *Fluorides*. Environmental Health Criteria 227, 274 p.p. United Nations Environmental Programme, International Labour Organization, World Health Organization, Geneva (2002).
- [9] M.C.M. Toledo; V. P. A. Pereira, Variabilidade de Composição da Apatita Associada a Carbonatitos. *Revista Instituto Geológico*, **22** (1/2): 27-64 (2001).
- [10] U.F. Faccini, *Estratigrafia do Permo-Triássico do Rio Grande do Sul: Estilos deposicionais versus Espaço de Acomodação*. 332 pp., Doctoral Thesis. Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, UFRGS. Porto Alegre (2000).
- [11] C.G. Fraga, *Origem de Fluoreto em Águas Subterrâneas dos Sistemas Aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná*. Doctoral Thesis. Instituto de Geociências, Curso de Pós-graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, USP. São Paulo (1992).
- [12] R.B.G. Silva; A.A. Kimmelman; A.C. Rebouças, Estudo hidrogeoquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu – resultados parciais para a região norte da bacia do Paraná. Simpósio Regional Geologia, 5. São Paulo. *Atas*, **2**, 489-502 (1985).
- [13] O. Sracek; R. Hirata. Geochemical and Stable Isotopic evolution of the Guarany Aquifer System in the State of São Paulo, Brazil. *Hydrogeology J.*, **10**, 643-655 (2002).
- [14] N.A. Lisboa, *Fácies, estratificações hidrogeoquímicas e seus controladores geológicos, em unidade hidrogeológicas do Sistema Aquífero Serra Geral, na Bacia do Paraná, Rio Grande do Sul*. 135 pp., Doctoral Thesis. Instituto de Geociências. Curso de Pós-Graduação em Geociências, UFRGS, Porto Alegre (1996).
- [15] J.L. Silvério da Silva, *Estudo dos processos de silicificação e calcificação em rochas sedimentares mesozóicas do Rio Grande do Sul, Brasil*. 156 pp., Doctoral Thesis. Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, UFRGS, Porto Alegre (1997).
- [16] S.R. Silva; C. Kendall; D.H. Wilkinson; A.C. Ziegler; C.C.Y. Chang; R.J. Avanzino, A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. *J. Hydrology*, **228**, 22-36 (2000).

- [17] IAEA – International Atomic Energy Agency. *Isotope Hydrology Information System, the ISOHIS Database*, <http://isohis.iaea.org>, (2004). Assessed on: May 3, 2005.
- [18] I. Clark; P. Fritz. *Environmental Isotopes in Hydrology*, 328 p., Lewis Publ., New York (1997).
- [19] W.G. Mook, Introduction, Theory Methods Review. In *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications*, W.G. Mook (Ed.), Vol 1, Unesco, IAEA, IHP – International Hydrological Programme, (Technical Documents in Hydrology-39), Paris (2000).
- [20] M. Geyh, Groundwater: Saturated and Unsaturated zone. In *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications*, W.G. Mook (Ed.), Vol 4, Unesco, IAEA, IHP – International Hydrological Programme (Technical Documents in Hydrology-39), Paris (2000).
- [21] H.R. Krouse; B. Sulphur and Oxygen Isotopes in Sulphate. In *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, P. Cook; A.L. Herczeg (Eds.). 529 p., Kluwer Acad. Publ, Boston (2001).
- [22] L. Vitoria; N. Otero; A. Soler; A. Canals. Fertilizer Characterization: Isotopic Data (N,S,O,C, and Sr). *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3254-3262 (2004).
- [23] A.L. Herczeg; W.M. Edmunds, Inorganic Ions as Tracers. In *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, P. Cook; A.L. Herczeg (Eds.). 529 p., Kluwer Acad. Publ, Boston (2001).
- [24] C. Kendall; R. Aravena. Nitrate Isotopes in Groundwaters Systems. In *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, P. Cook; A.L. Herczeg (Eds.). 529 p., Kluwer Acad. Publ, Boston (2001).

# **ANEXOS**

# **ANEXO 1**

## **TABELAS DE RESULTADOS ANALÍTICOS**

- 1** Resultados de Análises de Solos
- 2** Resultados Analíticos de Fertilizantes NPK
- 3** Análises em Águas Subterrâneas por ICP-MS
- 4** Resultados de Isótopos Estáveis das águas subterrâneas da Formação Santa Maria e fertilizantes NPK



**TABELA 1****Resultados de Análises de Solos**

Nº Amostras	Prof.	F	argila %	pH	índ.SMP	P	K	M.O. %	Al t	Ca t	Mg t	Al+H	CTC	% Sat CTC		Fe	Na
														bases	Al		
PMBF 07-01	0,8	120	25	5,1	4,8	3,7	125	2	3,5	1	0,5	10,5	12,3	15	28,3	1,6	2
PMBF 07-02	1,2	216	46	4,8	4,5	1,2	178	1,4	5,5	1	0,5	13,8	15,8	12	34,9	1,3	1
PMBF 07-03	1,7	232	40	4,9	4,6	1,1	119	0,7	4,4	1	0,2	12,6	14,1	11	31,2	0,9	1
PMBF 07-04	2,6	170	26	4,7	5,4	1,6	36	0,3	2,1	1	0,3	6,1	7,5	19	27,9	0,5	2
PMBF 07-05	3,3	278															
PMBF 08-01	1	202	36	4,9	4,6	1,4	81	0,9	4,6	0,6	0,4	12,6	13,8	9	33,3	1,3	5
PMBF 08-02	1,4	205	32	4,9	4,7	0,7	82	0,6	4,8	0,4	0,3	11,5	12,4	7	38,6	0,8	4
PMBF 08-03	1,9	218	26	4,8	5	1,1	73	0,4	3,7	0,6	0,4	8,8	10	12	37,1	0,8	4
PMCG 03-01	0,5	298	34	5,2	4,4	2	87	1,6	4,8	3,5	1	15,1	19,8	24	24,2	0,27	29
PMCG 03-02	1	620															
PMCG 03-03	1,3	686	38	5,1	4	1,8	65	1,7	14,6	7,8	2,2	21,7	31,8	32	45,8	0,17	65
PMCG 03-04	1,9	693	38	5,9	5,5	1,9	61	0,7	0	28,8	6	5,6	40,6	86	0	0,05	87
PMCG 04-01	0,4	268	25	5,2	4,4	2	50	1,9	5	4,8	1,2	15,1	21,2	29	23,5	0,27	137
PMCG 04-02	0,9	491	47	5,1	4,1	1,1	51	1,4	8,5	8,2	1,8	19,8	29,9	34	28,4	0,14	73
PMCG 04-03	1,4	456	56	5,2	4,1	2,4	74	0,7	10,6	18	4,2	19,8	42,2	53	25,1	0,11	77
PMEN 05-01	0,4	113	21	5	4,6	1,6	20	0,6	3,8	1	0,1	12,6	13,8	8	27,6	0,07	4
PMEN 05-02	1,3	232	28	5,1	4,1	1,3	45	1,3	8,5	1,8	0,4	19,8	22,1	10	38,4	0,02	12
PMEN 05-03	1,7	318	26	5,4	4	1	43	0,1	9,6	8,4	2,1	21,7	32,3	33	29,7	0,02	34
PMEN 05-04	2	553															
PMEN 06-01	0,1	184	13	5,1	5,7	0,7	9	0,7	1,1	0,5	0,1	4,7	5,3	12	20,8	0,11	4
PMEN 06-02	0,5	145															
PMEN 06-03	1,1	193	26	5,6	4,9	0,9	17	0,3	0	2,7	0,5	9,6	12,9	25	0	0,05	62
PMEN 06-04	2,3	123	15	5,8	6,6	1,1	20	0,5	0	3,5	0,9	2,1	6,5	68	0	0,04	85
PMEN 06-05	2,8	456															
PMEN 06-06	3,1	480															
PMT 01-01	0,8	71,9	13	5,5	6,4	1,5	21	1	0	0,5	0,4	2,5	3,4	28	0	0,08	2
PMT 01-02	1,7	244	40	5,4	5,3	1	18	0,9	1,8	6	1,3	6,7	14,1	52	12,8	0,14	18
PMT 01-03	2,8	349															
PMT 01-04	3,4	388	22	5,4	6	0,9	29	0,3	0,3	3,3	1	3,6	7,9	55	3,8	0,08	6
PMT 02-01	0,5	146	21	5	5,4	5,1	66	1,1	1,2	1,6	0,3	6,1	8,2	25	14,6	0,15	7
PMT 02-02	1,6	260	40	4,8	4,4	1,4	38	0,7	4,1	2,1	0,4	15,1	17,7	15	23,2	0,12	16
PMT 02-03	2,9	380	51	5,5	5,6	1,9	82	0,2	0	25,2	6,5	5,1	37	86	0	0,04	53

LEGENDA: Al; Ca; Mg; Al+H; CTC em cmol/dm<sup>3</sup>P; K; Na em mg/dm<sup>3</sup>Fe em g/dm<sup>3</sup>

F em ug /g

Al t; Ca t; Mg t - trocável

**TABELA 2**  
**Resultados Analíticos para Fertilizantes NPK**

	<b>Óxidos (em %)</b>											LOI	TOT/C	TOT/S	Soma
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
<b>NPK1</b>	1,12	0,73	0,66	0,88	5,43	0,52	25,52	0,02	17,79	0,01	0,002	46,9	0,49	6,52	99,59
<b>NPK2</b>	1,15	0,53	0,38	0,3	5,4	0,97	20,68	0,12	23,61	0,02	0,006	46,5	0,26	4,32	99,67
<b>NPK3</b>	0,88	0,29	0,28	0,45	15,31	0,61	10	0,01	15,05	0,01	0,004	50	0,36	5,22	92,89

0.2 g. amostra fusão LiBO<sup>2</sup> - análise por ICP-ES; LOI - por perda ao fogo; Total/C e Total/S por Leco

	<b>Elementos-traço (em ppm, ppb só quando indicado)</b>														
	Pb	Cu	Zn	Ni	Cd	Hg	Sb	Mo	As	Bi	Ag	Au ppb	Hg	Tl	Se
<b>NPK1</b>															
<b>NPK2</b>	1,7	10,3	58	7,5	2,1	0,02	0,7	3,9	4,1	,1-	0,2	1,9	0,02	0,2	0,7
<b>NPK3</b>	1,1	8,6	37	4,6	3,4	0,03	0,2	1,3	1,8	,1-	0,1	3	0,03	0,3	5,1
	8,5	27,5	312	17	7,8	0,09	1,6	2,2	5,2	,1-	0,5	,5-	0,09	0,1	1,3

0.5 g amostra lixiviada com 3 mL HCl-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (2-2-2), 1 hora em 95°C, diluído a 10 mL, análise por ICP-MS

	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y
<b>NPK-01</b>																	
<b>NPK-02</b>	103,3	1	1,4	0,3	1,4	,5-	4,9	13,4	1-	187,5	,1-	3	53,1	50	0,2	20,4	40,1
<b>NPK-03</b>	10,2	1	0,9	0,1	2	,5-	10	43	1-	301,6	0,5	13	8,8	61	0,1	18,7	112,4
	54,9	1	0,9	0,1	1,2	,5-	,5-	6	1-	381,5	,1-	2,2	59,9	69	0,5	13,9	90,9

0.2 g. amostra fusão LiBO<sup>2</sup> - análise por ICP-MS

	Cr	Ni	Sc	F
<b>NPK1</b>	7	20	4	8608
<b>NPK2</b>	20	20-	3	11902
<b>NPK3</b>	14	20-	4	9785

F- fusão e análise por EIS;Cr, Ni e Sc - 0.2 g. amostra fusão LiBO<sub>2</sub> - análise por ICP-ES

	<b>Elementos Terras Raras (em ppm)</b>													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>NPK1</b>	19,1	27,3	3,82	17,2	3,1	0,85	3,47	0,56	3,3	0,75	2,47	0,39	2,62	0,48
<b>NPK2</b>	119,2	259,3	29,91	125,3	22,4	7	23,07	3,19	15,61	2,84	7,44	0,96	5,08	0,66
<b>NPK3</b>	34,4	21,5	5,97	27,9	5,4	1,43	6,79	1,12	6,61	1,69	5,39	0,84	5,23	0,92

0.2 g. amostra fusão LiBO<sup>2</sup> - análise por ICP-MS

TABELA 3 . Análises de Elementos-traço em Águas Subterrâneas por ICP-MS (em **negrito** concentrações abaixo do limite de detecção) e Isótopos Estáveis de Carbono e Oxigênio

Amostra	Ag (ppb)	Al (ppb)	As (ppb)	Au (ppb)	B (ppb)	Ba (ppb)	Be (ppb)	Bi (ppb)	Br (ppb)	Ca (ppb)	Cd (ppb)	Ce (ppb)	Cl (ppm)	Co (ppb)	Cr (ppb)	Cs (ppb)	Cu (ppb)	Dy (ppb)	Er (ppb)	Eu (ppb)
C44	< <b>,05</b>	6,00	3,5	<,05	177	4,94	<,05	< <b>,05</b>	46	2912	<,05	<,01	6	<,02	9,1	<,01	1	<,01	<,01	<,01
C46	< <b>,05</b>	5,00	<,5	0,06	<20	17,89	<,05	< <b>,05</b>	70	1714	0,06	0,02	3	<,02	<,5	<,01	0,3	<,01	<,01	<,01
PPBF1	< <b>,05</b>	1,00	<,5	<,05	<20	16,32	0,2	< <b>,05</b>	42	969	<,05	<,01	3	0,06	<,5	0,01	0,1	<,01	<,01	<,01
U196	< <b>,05</b>	13,00	18,1	<,05	419	1,49	<,05	< <b>,05</b>	23	1495	<,05	<,01	4	<,02	7,7	<,01	1,2	<,01	<,01	<,01
U217	< <b>,05</b>	5,00	1,3	<,05	425	19,9	<,05	< <b>,05</b>	795	14711	<,05	<,01	310	<,02	6,2	0,02	2,5	<,01	<,01	<,01
PPCG2	< <b>,05</b>	2,00	1,6	<,05	231	185	<,05	< <b>,05</b>	352	31250	<,05	<,01	125	<,02	8,2	0,02	1,3	<,01	<,01	<,01
SO23	< <b>,05</b>	3,00	2,4	<,05	563	1,2	<,05	< <b>,05</b>	217	9355	<,05	<,01	87	<,02	5,6	0,01	1,7	<,01	<,01	<,01
SO24	< <b>,05</b>	4,00	1,1	<,05	438	1,34	<,05	< <b>,05</b>	388	7165	<,05	<,01	162	<,02	4,9	0,02	2,3	<,01	<,01	<,01
H6	< <b>,05</b>	8,00	1,5	<,05	489	0,83	<,05	< <b>,05</b>	353	6231	<,05	<,01	139	<,02	5,3	0,01	1,8	<,01	<,01	<,01
PMT1	< <b>,05</b>	16,00	<,5	<,05	<20	59,29	0,29	< <b>,05</b>	48	4815	0,12	0,06	2	0,83	<,5	0,01	0,4	0,01	<,01	<,01
PMT2	< <b>,05</b>	185,00	<,5	<,05	<20	193,75	0,82	< <b>,05</b>	105	10295	0,17	1,41	7	2,03	<,5	0,03	6,8	0,08	0,05	0,03
PMCG3	< <b>,05</b>	3,00	<,5	<,05	<20	203,79	0,11	< <b>,05</b>	192	19111	0,08	0,14	16	0,07	<,5	0,01	0,8	0,02	0,01	0,01
PMBF7	< <b>,05</b>	57,00	<,5	<,05	<20	109,39	0,53	< <b>,05</b>	57	4879	0,15	0,33	3	2,32	<,5	0,02	10	0,02	0,01	0,01

Amostra	Fe (ppb)	Ga (ppb)	Gd (ppb)	Ge (ppb)	Hf (ppb)	Hg (ppb)	Ho (ppb)	In (ppb)	Ir (ppb)	K (ppb)	La (ppb)	Li (ppb)	Lu (ppb)	Mg (ppb)	Mn (ppb)	Mo (ppb)	Na (ppb)	Nb (ppb)	Nd (ppb)	Ni (ppb)
C44	< <b>10</b>	<,05	<,01	0,44	<,02	<,1	<,01	< <b>,01</b>	0,28	228	<,01	37,2	<,01	<50	<,05	0,1	81654	0,02	<,01	<,2
C46	< <b>10</b>	<,05	<,01	0,07	<,02	<b>0,1</b>	<,01	< <b>,01</b>	<,05	600	<,01	5	<,01	379	0,19	<,1	14261	<,01	<,01	<,2
PPBF1	< <b>10</b>	<,05	<,01	0,06	<,02	<,1	<,01	< <b>,01</b>	<,05	724	<,01	2,7	<,01	381	0,99	<,1	10853	<,01	<,01	<,2
U196	< <b>10</b>	0,48	<,01	0,4	<,02	<,1	<,01	< <b>,01</b>	0,52	270	<,01	33,5	<,01	<50	0,07	1,7	83578	0,02	<,01	<,2
U217	< <b>10</b>	0,07	<,01	0,3	<,02	<,1	<,01	< <b>,01</b>	0,28	735	<,01	188,2	<,01	803	0,67	6,5	299438	0,03	<,01	<,2
PPCG2	< <b>10</b>	<,05	<,01	0,26	<,02	<,1	<,01	< <b>,01</b>	0,13	852	<,01	88,5	<,01	2957	<,05	2,5	150855	0,04	0,01	<,2
SO23	< <b>10</b>	0,18	<,01	0,35	<,02	<b>0,1</b>	<,01	< <b>,01</b>	0,19	506	<,01	103,1	<,01	389	0,21	5,8	175239	0,02	<,01	<,2
SO24	< <b>10</b>	0,09	<,01	0,3	<,02	<,1	<,01	< <b>,01</b>	1,44	507	<,01	147,7	<,01	362	0,11	7	284612	0,06	<,01	<,2
H6	< <b>10</b>	0,13	<,01	0,35	<,02	<,1	<,01	< <b>,01</b>	0,42	477	<,01	123,2	<,01	273	<,05	5,4	236625	0,03	<,01	<,2
PMT1	< <b>10</b>	<,05	0,01	<,05	<,02	<,1	<,01	< <b>,01</b>	<,05	753	0,02	2,4	<,01	1320	13,31	<,1	3253	<,01	0,03	0,7
PMT2	< <b>10</b>	<,05	0,1	<,05	0,02	<,1	0,02	< <b>,01</b>	<,05	730	0,6	3,8	0,01	2283	108,46	<,1	11560	0,01	0,54	1,4
PMCG3	< <b>10</b>	<,05	0,03	<,05	<,02	<,1	<,01	< <b>,01</b>	<,05	811	0,06	3	<,01	3089	9,34	<,1	23228	<,01	0,11	0,8
PMBF7	< <b>10</b>	<,05	0,03	<,05	<,02	<,1	<,01	< <b>,01</b>	<,05	635	0,15	1,5	<,01	3191	69,5	<,1	3479	<,01	0,12	1,2

TABELA 3

Análises em Águas Subterrâneas por ICP-MS (em negrito concentrações abaixo do limite de detecção) e

## Isótopos Estáveis de Carbono e Oxigênio

Amostra	Os (ppb)	P (ppb)	Pb (ppb)	Pd (ppb)	Pr (ppb)	Pt (ppb)	Rb (ppb)	Re (ppb)	Rh (ppb)	Ru (ppb)	S (ppm)	Sb (ppb)	Sc (ppb)	Se (ppb)	Si (ppb)	Sm (ppb)	Sn (ppb)	Sr (ppb)	Ta (ppb)	Tb (ppb)
C44	<, <b>05</b>	63	<,1	<,2	<,01	<,01	0,25	<,01	0,01	<,05	2	<,05	<1	2,7	10448	<,02	<,05	29,31	<,02	<,01
C46	<,05	<20	0,1	<,2	<,01	<,01	0,71	<,01	<,01	<,05	<1	<,05	<1	<,5	34930	<,02	<,05	18,12	<,02	<,01
PPBF1	<,05	<20	<,1	<,2	<,01	<,01	1,53	<,01	<,01	<,05	<1	<,05	<1	<,5	29084	<,02	<,05	14,06	<,02	<,01
U196	<,05	<20	<,1	<,2	<,01	<,01	0,3	<,01	0,02	<,05	8	<,05	<1	3,4	8290	<,02	<,05	13,88	0,03	<,01
U217	<,05	<20	<,1	<,2	<,01	<,01	0,71	<,01	0,01	<,05	41	<,05	<1	3,8	7605	<,02	<,05	226,28	0,02	<,01
PPCG2	<,05	<20	<,1	<,2	<,01	<,01	0,81	<,01	<,01	<,05	15	<,05	<1	1,7	15521	<,02	<,05	416,03	0,02	<,01
SO23	<,05	<20	<,1	<,2	<,01	<,01	0,54	<,01	0,01	<,05	55	<,05	<1	1,2	7783	<,02	<,05	144,27	<,02	<,01
SO24	<,05	<20	<,1	<,2	<,01	<,01	0,55	<,01	0,04	<,05	89	<,05	<1	1,9	6752	<,02	<,05	138,94	0,03	<,01
H6	<,05	<20	<,1	<,2	<,01	<,01	0,48	<,01	0,02	<,05	71	<,05	<1	1,8	7302	<,02	<,05	109,56	<,02	<,01
PMT1	<,05	<20	0,4	<,2	0,01	<,01	1,82	<,01	<,01	<,05	<1	<,05	<1	<,5	8725	<,02	<,05	35,88	<,02	<,01
PMT2	<,05	<20	1,5	<,2	0,13	<,01	2,06	<,01	<,01	<,05	1	<,05	<1	0,6	7740	0,09	<,05	82,33	<,02	<,01
PMCG3	<,05	<20	0,1	<,2	0,02	<,01	2,47	<,01	<,01	<,05	6	<,05	<1	1	13874	0,02	<,05	160,5	<,02	<,01
PMBF7	<,05	<20	3,5	<,2	0,03	<,01	1,89	<,01	<,01	<,05	<1	<,05	<1	<,5	5376	0,02	<,05	74,34	<,02	<,01

Amostra	Te (ppb)	Th (ppb)	Ti (ppb)	Tl (ppb)	Tm (ppb)	U (ppb)	V (ppb)	W (ppb)	Y (ppb)	Yb (ppb)	Zn (ppb)	Zr (ppb)	$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$	$\delta^{13}\text{C} \text{‰}$
C44	<,05	<,05	<10	<,01	<,01	7,01	11,4	0,33	<,01	<,01	0,8	<,02	-5,60	-11,7
C46	<,05	<,05	<10	<,01	<,01	0,04	0,4	<,02	0,01	<,01	1,4	<,02	-4,92	-11,6
PPBF1	<,05	<,05	<10	0,01	<,01	<,02	0,2	<,02	<,01	<,01	0,7	<,02	-4,87	-11,9
U196	<,05	<,05	<10	<,01	<,01	13,15	61	2,86	<,01	<,01	0,6	<,02	-5,68	-11,6
U217	<,05	<,05	<10	<,01	<,01	0,4	1,7	0,57	0,01	<,01	0,8	<,02	-5,35	-11,4
PPCG2	<,05	<,05	<10	<,01	<,01	5,44	4,6	0,38	0,02	<,01	<,5	<,02	-5,45	-11,2
SO23	<,05	<,05	<10	<,01	<,01	3,45	6,2	1,31	<,01	<,01	8	<,02	-4,92	-8,8
SO24	<,05	<,05	<10	<,01	<,01	0,58	1,4	1,2	<,01	<,01	20,8	<,02	-4,90	-8,9
H6	<,05	<,05	<10	<,01	<,01	1,96	3,1	0,84	<,01	<,01	3,3	<,02	-5,02	-9,3
PMT1	<,05	<,05	<10	0,01	<,01	0,06	<,2	<,02	0,03	<,01	2,8	<,02	-4,67	-12,5
PMT2	<,05	<,05	<10	0,06	0,01	0,02	0,2	<,02	0,49	0,04	19,4	<,02	-4,26	-11,6
PMCG3	<,05	<,05	<10	0,04	<,01	<,02	0,5	<,02	0,1	0,01	11,3	<,02	-5,05	-5,6
PMBF7	<,05	<,05	<10	0,04	<,01	<,02	<,2	<,02	0,12	0,01	23,8	<,02	-4,56	n.d.

**TABELA 4**  
**Resultados de Isótopos Estáveis das águas subterrâneas da Formação Santa Maria e fertilizantes NPK**

	<i>sample number</i>	<i>Depth m</i>	$\delta D$ ‰	$\delta^{18}O$ ‰	$\delta^{34}S_{sulphate}$ ‰	$\delta^{18}O_{sulphate}$ ‰	$\delta^{15}N_{nitrate}$ ‰	$\delta^{18}O_{nitrate}$ ‰	$\delta^{13}C$ ‰
<i>Aqüífero Fretático</i>	<b>pmt1</b>	4.45	-23.4	-4.67	9.32	16.6	7.4	15.4	-12.5
	<b>pmt2</b>	3.05	-20.8	-4.26	6.72	18.1	3.0	13.1	-11.6
	<b>pmcg3</b>	3.8	-27.4	-5.05	8.21	18.34	17.0	9.0	-5.6
	<b>pmbf7</b>	4.3	-22.9	-4.56	5.28	-	6.7	8.5	
<i>Aqüífero baixo flúor</i>	<b>c44</b>	75.0	-32.5	-5.60	7.29	18.1	16.2	7.4	-11.7
	<b>c46</b>	38.0	-25.8	-4.92	7.32	17.88	7.0	5.8	-11.6
	<b>ppbf1</b>	42.0	-24.8	-4.87	3.63	-	9.4	6.7	-11.9
<i>Aqüífero alto flúor</i>	<b>so23</b>	140.0	-26.5	-4.92	7.31	17.1	-	-	-8.8
	<b>so24</b>	140.0	-26	-4.90	6.6	18.18	-	-	-8.9
	<b>ppcg2</b>	98.0	-29.2	-5.45	9.11	14.48	10.1	14.8	-11.2
	<b>u217</b>	85.0	-28.4	-5.35	9.14	19.41	-	-	-11.4
	<b>h6</b>	150.0	-27	-5.02	6.45	18.96	-	-	-9.3
	<b>u196</b>	148.0	-31.3	-5.68	8.05	17.6	-	-	-11.6
<i>Fertilizante</i>	<b>NPK1</b>				8.65	20.3	0.7	23.7	
	<b>NPK2</b>				4.11	19	0.7	47.1	

## **ANEXO 2**

### **TABELAS DO CADASTRO DE POÇOS – ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS**

- 1** Cadastro de Poços Tubulares da CORSAN – dados químicos
- 2** Cadastro de Poços CORSAN – características físicas da água
- 3** Cadastro de Poços Tubulares UNISC
- 4** Cadastro de Poços Tubulares HIDROGEO
- 5** Cadastro de Poços Tubulares SOPS
- 6** Cadastro de Poços Tubulares SIAGAS
- 7** Cadastro de Poços Tubulares Adicionais



Nº do poço	Nº Corsan	Cidade	Data da coleta de água dia/mês/ano	pH	Alcalinidade Total (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Alcalin. a Fenolf. (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Dureza (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Íons (mg/l)												M. O. (mg/l O <sub>2</sub> )	Fe2O3+Al2O3 (mg/l R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Sílica (mg/l SiO <sub>2</sub> )
								HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>+++</sup>	Fe <sup>++</sup>	Mn <sup>++</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			
C20	G 26 VA 2	Venâncio Aires	8/3/1958	5,9	42	-	6	51	0	3,7	3,6	0	8,2	17,4	0,55	0,1	0	6,4	1,8	-	42	
			21/2/1961	6,3	36	-	1	44	0	6,4	2,8	0,15	4,2	51,1	0	2,3	0,03	2,9	0,8	-	55,4	
			23/7/1962	6,5	42	-	20	51	0	4	0,9	0,05	1,2	51	1,3	0,5	0	3,9	1,2	-	60,8	
			6/10/1967	6,3	53	-	17	65	0	7,6	0,7	0	14,6	-	-	0,5	0	0	3,6	1,1	-	44,6
			9/11/1967	7,2	42	-	14	51	0	5,5	0,3	-	10,5	-	-	0,3	0,3	0	7,4	1,4	-	61
			13/3/1969	6,5	51	-	8	62	0	6,7	1,2	0,2	13	-	-	-	0,1	0	0,5	1,2	6,1	53,4
			23/5/1978	6,7	50	-	20	61	0	8	0,7	0,5	19	-	-	0,6	0,1	0,03	9	0,5	1,3	47
			15/10/1985	6,3	60	-	36	73	0	11,6	1,2	0,3	17	0,5	25	-	0,1	0,03	9,7	0,2	1,2	45
			10/11/1986	6	68	-	67	83	0	23,2	2,4	0	4	1,4	35	-	0,1	0,03	43,6	0,5	3,3	44,8
			C21	G 401 VA 3	Venâncio Aires	30/1/1970	6,5	40	-	0	49	0	-	-	0	8	-	-	-	0,1	0	-
15/10/1985	6,4	47				-	42	57	0	16,8	0,5	2,2	76	0,4	183	-	0,2	0,03	274	0,4	3	39,3
3/11/1986	6,7	47				-	44	57	0	17	1	2,6	107	0,8	196	-	0,1	0,03	293	0,8	3	39,5
14/8/1989	6,8	50				-	50	61	0	18	0,7	2,2	115	1,1	250	-	0,1	0,03	203,2	0,5	9,4	38,4
15/1/1992	6,1	46				-	47	56	0	17,2	0,7	2,2	111	1,6	233	-	0,3	0,03	294,2	0,4	-	33,2
18/5/1976	6,3	-				-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	-	-	6	0,25	-	-	-	-
2/6/1976	6,7	22				-	83	27	0	-	-	3,2	263	-	-	-	2,3	0,35	-	1,8	-	-
19/6/1976	7,5	39				-	90	47	0	35,8	0,8	1,5	360	4	200	3,6	0,5	0,05	242,6	0,9	7,8	45
30/6/1976	7,7	48				-	98	58	0	-	-	5,8	265	-	-	-	0,5	-	-	1,3	-	-
2/7/1976	7,3	43				-	76	52	0	-	-	5,6	227	-	-	-	0,1	-	-	0,9	-	-
C22	G 655 VA 3a	Venâncio Aires	2/8/1976	6,9	69	-	33	84	0	8,2	0,1	0,9	16	0	22	2,5	1,8	0,08	8,5	1,2	7,1	67
			21/8/1976	6,8	45	-	11	55	0	11,6	0,24	0,3	5	1,5	20	0,08	0,1	0	2,5	0,8	0,3	62,9
			14/3/1978	7,6	47	-	81	57	0	30,4	1	4,9	225	-	-	16,1	0,3	0,07	179,8	1,3	30,4	53,6
			8/4/1978	6,5	51	-	38	62	0	14,8	1,4	1,9	105	-	-	3,4	0,7	0,07	92,7	0,8	7,5	56,3
			28/4/1978	7,7	45	-	94	55	0	36	1,7	2,5	258	-	-	12,8	0,1	0,03	292,9	1,5	20,6	37,2
			26/5/1978	8,4	43	2	90	51	1	36,9	1,2	2,4	326	-	-	2,5	0,3	0,15	293	1,4	5,2	31,5
			18/5/1988	7,2	41	0	47	50	0	16,6	1,8	2	110	1,1	217	-	0,2	0,03	246,8	0,4	1,3	39,3
			18/2/1970	6,5	60	-	16	73	0	6,2	0,4	0	10	-	19,2	-	0	0	5,2	1	1,9	58,4
			16/5/1978	6,5	62	-	15	76	0	5,6	0,7	0,7	4	-	-	2,5	0,1	0,03	8	0,5	4,9	60,3
			15/10/1985	6,5	74	-	21	90	0	7,2	0,7	0,2	11	0	27	-	0,1	0,03	2,9	0,2	1	44,2
10/11/1986	6,6	78	-	18	95	0	6,6	0,8	0	8	0,6	29	-	0,1	0,03	2,8	2,5	1,3	51			
18/5/1988	7,1	71	-	21	87	0	6,8	1,5	0	8	0,6	29	-	0,2	0,03	4,3	0,3	2,1	53,3			
14/8/1989	6,8	84	-	22	102	0	7,4	1,3	0,1	10	0,7	36	-	0,1	0,03	3	0,5	0,8	48,4			
3/5/1993	6,6	72	-	23	88	0	8,8	0,7	0,1	7	0,8	33	-	0,1	0,03	2,3	0,4	-	42,9			
13/6/1994	6,5	68	-	37	83	0	13,2	0,9	0,1	18	0,9	41	-	0,1	0	25,2	0,3	-	40			
21/6/1995	6,8	75	-	58	91	0	21	0,8	0,1	27	1	48	-	0,3	0,03	51,7	0,4	-	49,5			
2/7/1996	6,9	69	-	58	84	0	21	1	0,2	30	0,9	52	-	0,1	0	56,2	0,6	-	-			
26/8/1997	6,5	75	-	62	91	0	23	0,9	0	34	1,3	60	-	0	0,03	71,2	0,3	-	-			
25/8/1998	6,7	85	-	70	104	0	25	2	0,6	20	1,7	66	-	0	0,03	76,3	0,8	-	-			
6/4/1999	6,7	76	-	27	93	0	6	3	0,2	44	1,2	65	-	0	0,03	95,9	0,3	-	-			
13/3/2000	6,6	88	-	78	107	0	28	2	0,2	45	1,5	77	-	0	0,03	58,4	0,7	-	-			
1/3/2001	6,8	79	-	80	96	0	27	3	0,2	46	1,6	74	-	0	0,03	99,1	0,5	-	-			
29/8/2001	6,7	52	-	86	63	0	33	1	0,2	67	-	116	-	0	0,01	175	0,5	-	-			
C24	G 661 VA 4a	Venâncio Aires	14/9/1976	6,9	65	-	18	79	0	12,8	2,7	0,3	5	0	-	0,5	0,1	2,7	4,4	1,2	1,1	61,9
			25/9/1976	6,9	72	-	15	88	0	5,6	0,9	0,25	5	0	-	0,8	0,1	0,03	4,4	0,9	1,7	22,2
			2/10/1976	6,5	73	-	15	89	0	5,6	0,2	0,2	4	0,5	-	0,03	0,1	0,03	5,1	0,5	0,2	55
			7/10/1976	6,9	70	-	15	85	0	5,6	1,2	0,24	5	0,5	-	0,3	0,1	0,07	9,4	3,7	0,7	55,2
C25	G 488 VA 5	Venâncio Aires	14/9/1973	7,3	50	-	5	61	0	5,2	5,2	0	5	0	27	0,5	0	0	3,4	1	0,9	58,1
C26	G 612 VA 6	Venâncio Aires	24/9/1975	8,1	45	-	115	54	0	16,9	0,2	6	290	1	564	2,8	0,8	-	-	4,2	-	-
			25/10/1975	7,7	41	-	100	50	0	7,5	0,4	5,9	270	6	550	7,8	0,1	0,9	210,7	1,2	14,9	87,2
			31/12/1975	7,5	41	-	97	50	0	8,6	0,3	6	298	12	-	2,8	0,1	0	265,8	1,2	5,5	43
			18/2/1976	7,7	41	-	124	50	0	42,1	0,9	5,2	327	-	-	15	0,1	0	210,8	1,6	28,6	48,3
			5/5/1978	8,3	41	-	113	49	0	42,9	1,2	7,5	294	-	-	6,5	0,1	0,03	216	1,1	12,4	20,4
			23/5/1978	8,1	42	-	102	51	0	40	2,9	2,8	324	-	-	0,8	0,1	0,07	255,6	0,8	1,8	45
			26/11/1979	7,9	38	-	107	46	0	-	-	9	318	-	-	-	0,1	0,03	-	0,5	-	-
			26/12/1979	8,2	42	1	102	50	0	-	-	11	293	-	-	-	0,1	0,03	-	0,6	-	-
11/1/1980	8,2	37	-	113	44	0	-	-	7	312	-	-	-	0,1	0,03	-	0,9	-	-			



Nº do poço	Nº Corsan	Cidade	Data da coleta de água dia/mês/ano	pH	Alcalinidade Total (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Alcalin. a Fenolf. (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Dureza (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Íons (mg/l)												M. O. (mg/l O <sub>2</sub> )	Fe2O3+Al2O3 (mg/l R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Sílica (mg/l SiO <sub>2</sub> )
								HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>+++</sup>	Fe <sup>++</sup>	Mn <sup>++</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			
			28/1/1980	8,1	42		121	51	0			2,6	316				0,1	0,03		0,2		
			13/2/1980	8,2	118	0	115	142	1			4,5	312				0,1	0,03		1,4		
			28/2/1980	8,2	41		109	49	0			5,2	308				0,1	0,003		0,6		
			15/10/1985	7,6	42		116	51	0	45,1	1,3	2,2	274	1	490		0,1	0,03	6,8	0,5	2,9	10,1
			3/11/1986	8,2	42	0	123	50	0	47,9	1,3	6,5	281	1,6	500		0	0,03	805,9	1	8,2	9,6
			18/5/1988	7,8	37		113	45	0	42,6	1,7	5	270	1,8	500		0,1	0,03	773,6	0,6	17,1	9,1
			14/8/1989	8,2	46		121	55	0	41,9	4	5,2	280	1,8	500		0,1	0,03	197,7	0,9	16,2	9,1
			15/10/1992	7,8	42	-	112	51	0	42,9	0,7	6,6	270	1,9	495		0,2	0,03	236,7	0,6		7,7
			21/6/1995	8,1	49	-	113	59	0	44	0,3	5,1	270	1,6	554		0,1	0	724	0,9		5,2
			2/7/1996	7,8	41	-	113	50	0	44	1	5	283	1,4	530		0,1	0	274	0,5	274	
			26/8/1997	8,4	44	5	116	52	1	44	1	3	264		530		0	0,03	562	0,7		
			6/4/1999	8,2	52	4	121	62	0	47	1	2,3	256	1,8	470		0	0,03	389	0,7		
C27	G 616 VA 7	Venâncio Aires	31/10/1975	7,1	57	-	9	69	0	4,7	0,4	0,3	10	2,5	27	0	0	6,1	1	2,1		64,5
			20/11/1975	6,7	50	-		61	0	3,7	0,9	0,3	10	5	35	0,7	0	4,5	0,4	2,8		58,8
			16/5/1978	6,3	50		2	61	0	1,6	0,5	0,7	9			0,03	0,1	0,03	2,3	0,5	0,2	51
			15/10/1985	6,2	54		7	66	0	2	0	0,2	18	0,3	33		0,2	0,03	6,5	0,1	0,3	51,6
			10/11/1986	6,5	63		6	77	0	2	0,6	0	7	0,6	35		0,1	0,03	8,4	0,6	1,4	49,8
			14/8/1989	6,5	63		7	77	0	1,6	0,5	0	20	0,7	46		0,1	0,03	11,7	0,6	2,4	45,8
C28	G 802 VA 7a	Venâncio Aires	13/2/1980	8,1	57	-	10	69	0	3,2	0,8	0,2	15	-	-	1,2	0,1	0,25	4	0,8	2,4	60,6
			28/2/1980	6,4	52	-	11	63	0	4	0,2	0,3	15	-	-	1	0,1	0,03	5	0,3	2	56,6
C29	G 1395 VA 7b	Venâncio Aires	9/10/1987									0,3	18						23,2			
			17/10/1987									9										
			3/12/1987	6,3	61	-	8	74	0	3,2	0	0	20	0,8	34	-	0,1	0,03	7,9	1,1	3,4	37,8
C30	G 712 VA 8	Venâncio Aires	18/5/1976	6,3								0,6					6	0,25				
			2/6/1976	6,7	22		83	27	0			3,2	263				2,3	0,35		1,8		
			30/6/1976	7,7	48		98	58	0			5,8	265									
			2/7/1976	7,3	43		76	52	0			5,6	227				0,1	0		0,9		
			2/8/1976	6,9	69		33	84	0	8,2	0,1	0,9	16	0	22	2,5	1,8	0,08	8,5	1,2	7,1	67
			7/10/1977	7,9	104	-	23	126	0	8,8	0,7	1,2	35	1	30	1,9	0	0	58,2	0,7	3,5	46,2
			8/11/1977	8	115	-	19	139	1	6,4	0,9	0,6	49	0,5	100	2,9	0	0,07	83,4	0,7	5,5	28,4
			23/5/1978	7,2	98		29	119	0	10,4	0,5	0,5	9			1,5	0,1	0,07	6,2	0,7	3	49
			15/10/1985	7,2	104		19	127	0	6,8	0,2	2,2	40	0,3	94		0,3	0,03	73,4	0,3	0,7	21,6
			3/11/1986	6,7	78		16	95	0	5,2	0,8	0,3	20	0,5	26		0	0,03	15,9	0,5	2,8	54,5
			18/5/1988	7,3	77		18	94	0	6,4	1	0,4	10	0,6	42		0	0,03	20,8	0,6	0,6	47,9
			14/8/1989	7	93		18	113	0	6,4	0,5	0,8	17	0,6	63		0,1	0,03	31,2	0,4	2,2	28,2
			15/1/1992	6,5	90	-	16	110	0	6	0,2	1,3	21	0,9	71		0,2	0,03	43,2	0,3		36,3
			3/5/1993	7,1	87	-	19	106	0	7,2	0,5	1,4	27	0,6	80		0,1	0,03	50,5	0,4		36
			13/6/1994	7	87	-	18	106	0	7,3	0,1	0,9	28	0,6	79		0,1	0	57	0,1		35,8
			21/6/1995	7,2	101	-	18	123	0	7	0,1	1,1	25	0,6	69		0	0,03	52,2	0,6		32,2
			2/7/1996	6,8	90	-	20	110	0	7	0,2	1,2	24	0,5	73		0,1	0	45,5	0,6		
			26/8/1997	7,2	88	-	19	107	0	8	0,2	0,9	20	0,7	62		0	0,03	41,1	0,3		
			25/8/1998	7,1	103	-	22	126	0	7	0,8	0,1	28	0,9	77		0	0,03	52,3	0,5		
			6/4/1999	7,3	98	-	21	119	0	8	0,2	1,4	32	0,6	86		0	0,03	67	0,7		
C31	G 1241 VA 8a	Venâncio Aires	21/8/1986	6,8	87	-	26	106	0	8,8	1,2	0,15	4	0,7	31	-	0,2	0,03	0,5	0,4	0,7	45,8
C32	G 811 VA 9	Venâncio Aires	10/5/1980	7,6	62	-	15	75	0	5,6	1	-	10	-	-	23	1,4	0,07	5,9	2,1	45,4	-
			25/5/1980	7	55	-	6	67	0	1,2	0,5	0,3	16	-	-	0,7	0,1	0,03	2,5	0,2	1,4	53,8
			15/10/1985	6,6	64		3	78	0	0	0,5	0,3	7	0,2	27		0,2	0,03	4,4	0,2	0,4	52,3
			10/11/1986	6,8	68		1	83	0	0,4	0,2	0	4	0,2	29		0,1	0,03	4	0,4	1,2	43,5
			18/5/1988	7,2	57		4	69	0	0,8	1	0	5	0,2	28		0,1	0,03	5,4	0,6	1,8	56
			14/8/1989	6,7	74		3	90	0	1,2	0,2	0,1	5	0,2	39		0,1	0,03	4,6	0,5	1,4	47,7
			3/5/1993	6,6	59		2	72	0	0,4	0,5	0,1	7	0,2	35		0,1	0,03	4,7	0,4		45,4
			13/6/1994	6,5	62	-	2	76	0	0,8	0	0,2	8	0,2	35		0,1	0	3	0,3		47,5
			4/9/1997	6,6	70	-	2	85	0	0,4	0,3	0	10	0,3	37		0	0,03		0,3		
C33	G 835 VA 10	Venâncio Aires	19/6/1976	7,5	39		90	47	0	35,8	0,8	1,5	360	4	200	3,6	0,5	0,05	242,6	0,9	7,8	45
			18/7/1980	6,9	82	-	15	100	0	4,4	1,2	0,1	9	-	-	2,7	0,5	0,03	6,8	1,2	5,9	61,8
			25/8/1980	7,8	85	-	22	103	0	7,6	0,5	0,7	31	-	-	2,6	0,3	0,25	73,3	0,2	5,3	56,5

Nº do poço	Nº Corsan	Cidade	Data da coleta de água dia/mês/ano	pH	Alcalinidade Total (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Alcalin. a Fenolf. (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Dureza (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Íons (mg/l)												M. O. (mg/l O <sub>2</sub> )	Fe2O3+Al2O3 (mg/l R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Sílica (mg/l SiO <sub>2</sub> )
								HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>+++</sup>	Fe <sup>++</sup>	Mn <sup>++</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			
			17/11/1980	7,9	116	-	36	140	1	43,7	2,4	5,2	352	-	-	3,3	0,1	0,03	246,9	0,9	6,3	10
			9/12/1980	8,5	47	4	118	56	1	44,1	2	4,4	285	-	-	11,9	0,3	0,03	208,4	1	22,8	27
			21/12/1980	8,1	77	-	89	93	1	33,7	1,7	3,6	210	-	-	9,4	0,7	0,03	231,5	1	18,7	30,4
C34	G 885 VA 11	Venâncio Aires	15/12/1981	8,2	168	5	21	202	2	8,4	0,2	0,3	16	-	81	12,5	0,7	0,15	7,6	1,4	24,5	90,2
			24/1/1982	8,4	180	6	17	214	3	6	0,5	0	14	-	75,8	7,5	0,1	0,03	3,5	0,4	14,3	26,6
			15/10/1985	7,1	144	-	17	175	0	6,4	0,2	0,3	23	0,2	73	-	0,3	0,03	13,4	0,2	1,1	37,5
			3/11/1986	7,2	120	-	8	146	0	2,8	0,8	0,5	11	0,3	54	-	0	0,03	9,6	0,4	0,7	43,2
			18/5/1988	7,8	128	-	16	155	0	5,8	0,8	0,2	18	0,4	65	-	0,1	0,03	9,7	0,4	5	40,1
			14/8/1989	7,3	145	-	18	177	0	6	0,7	0,2	22	0,5	78	-	0,1	0,03	9	0,6	2,4	18
C35	G 897 VA 12	Venâncio Aires	20/3/1982	7,1	127	-	5	155	0	2	0,2	0	9	-	65(est)	0,2	0,1	0,03	7,6	0,5	0,5	41,2
C36	G 905 VA 13	Venâncio Aires	8/5/1982	7,2	80	-	6	97	0	2	0,7	0,1	6	-	42	2,1	0,1	0,03	11,2	1,1	4,2	46,3
			4/6/1982	7	71	-	5	87	0	2,4	0,2	0,2	7	-	37	0	0	0,03	5,9	0,6	0,1	55,4
			10/11/1986	7,3	79	-	5	96	0	2	0,5	0	4	0,3	30	-	0,1	0,03	3,1	1,6	1,7	42,8
			18/5/1988	7,4	68	-	9	83	0	2,2	1,3	0	7	0,3	30	-	0,2	0,03	3,9	0,5	2,7	55
			14/8/1989	7	76	-	5	93	0	1,6	0,2	0,1	4	0,3	31	-	0,1	0,03	2	0,4	2,2	21
			3/5/1993	6,9	69	-	6	84	0	1,2	1	0,1	4	0,3	35	-	0,1	0,03	2,5	0,3	-	42,9
			13/6/1994	6,8	68	-	5	83	0	1,6	0,2	0,2	4	0,3	35	-	0,1	0	2,5	0,3	-	46,9
			21/6/1995	7	82	-	7	100	0	2	0	0,1	3	0,3	34	-	1	0,03	3,3	0,6	-	46,2
			2/7/1996	7	76	-	5	93	0	1	0,1	0,2	4	0,3	36	-	0,1	0	-	0,5	-	-
			26/8/1997	7	79	-	4	96	0	2	0,4	0	5	0,3	36	-	0	0,03	-	1	-	-
			25/8/1998	7	86	-	8	105	0	2	0,6	0	6	0,5	37	-	0	0,03	-	0,4	-	-
			6/4/1999	7	78	-	4	95	0	1	0,4	0,1	5	0,2	35	-	0	0	-	0,2	-	-
			13/3/2000	7	91	-	4	111	0	1	0,4	0,1	5	0,3	41	-	0	0,03	-	0,6	-	-
			1/3/2001	7,3	81	-	7	99	0	1	1	0,2	5	0,4	39	-	0	0,03	-	0,4	-	-
			29/8/2001	7,7	76	-	2	92	0	1	0,4	0,2	6	-	42	-	0	0	-	0,6	-	-
C37	G 1100 VA 14	Venâncio Aires	11/8/1985	6,9	107	-	15	130	0	5,6	0,5	0	12	0,4	41	-	0,1	0,03	2,1	0,4	0,3	41
			3/11/1986	6,9	104	-	17	127	0	6,8	0,5	0,5	10	0,7	42	-	0,1	0,03	4,4	0,5	0,3	42,7
			18/5/1988	7,3	80	-	19	97	0	5,6	1,2	0	8	0,5	36	-	0,1	0,03	6,4	0,4	0,4	46,2
			14/8/1989	7	85	-	15	104	0	6	0,2	0,1	9	0,5	38	-	0,1	0,03	4,8	0,4	0,8	18,5
			3/5/1993	6,9	73	-	18	89	0	6,8	0,7	0,2	8	0,6	39	-	0,1	0,03	7	0,6	-	44,9
			13/6/1994	6,6	74	-	17	90	0	5,9	0,4	0,2	8	0,6	36	-	0,1	0	5,1	0,4	-	37,5
			21/6/1995	7	86	-	18	105	0	6	0,1	0,1	8	0,5	34	-	0,1	0	6,3	0,6	-	43,3
			2/7/1996	6,9	77	-	16	94	0	6	0,2	0,2	8	0,5	37	-	0,1	0	-	0,4	-	-
			26/8/1997	6,8	80	-	16	98	0	6	1	0	8	0,6	35	-	0	0,03	-	0,2	-	-
			25/8/1998	6,8	90	-	19	110	0	5	1	0,2	10	0,9	38	-	0	0,03	-	0,4	-	-
			6/4/1999	7	86	-	18	105	0	6	0,8	0,1	6	0,5	33	-	0	0,03	-	0,2	-	-
			13/3/2000	7,9	88	-	17	107	0	6	0,6	0,1	8	0,7	36	-	0	0,03	-	0,5	-	-
			1/3/2001	7	85	-	19	104	0	6	1	0,1	8	0,8	36	-	0	0,03	-	0,4	-	-
			29/8/2001	6,8	83	-	18	101	0	7	0,4	0,2	8	-	38	-	0	0	-	0,6	-	-
C38	G 1101 VA 15	Venâncio Aires	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	446,2
C39	G 1110 VA 16	Venâncio Aires	15/7/1985	6,7	29	-	21	35	0	6,4	0,9	0,3	2	0,6	14	-	4,5	0,15	0	0,6	67,2	773,8
			18/7/1985	6,9	61	-	88(calc)	74	0	31,6	2,2	0,3	5	1,1	23	-	27	0,45	0,2	1,6	210,4	49,2
			2/8/1985	6,2	22	-	2	27	0	1,2	0	0,1	4	0,4	10	-	0,1	0,03	0,1	0,5	1,3	38,3
			10/11/1986	6,2	27	-	2	33	0	0,4	0,5	0	4	0,5	11	-	0	0,03	2,1	0,5	0,8	49,2
			18/5/1988	6,6	22	-	5	27	0	0,8	1,2	0	4	0,5	10	-	0,1	0,03	3,9	0,4	1,5	19,6
			14/8/1989	6,3	28	-	3	34	0	1,6	0,2	0,1	3	0,6	12	-	0,1	0,03	1,4	0,3	1	42,3
			3/5/1993	6,1	22	-	6	27	0	1,6	0,2	0	3	0,8	15	-	0,1	0,1	1,6	0,2	-	32,5
			13/6/1994	6	22	-	4	27	0	1,3	0,2	0,1	3	0,7	14	-	0,1	0	0,9	0,1	-	42
			21/6/1995	6,5	30	-	4	37	0	1	0,1	0	2	0,8	14	-	0,2	0,03	2,2	0,4	-	-
			2/7/1996	6,5	30	-	4	37	0	1	0,1	0,1	6	0,7	15	-	0,1	0	-	0,5	-	-
			26/8/1997	6,1	30	-	4	37	0	2	0,3	0	3	0,9	14	-	0	0,03	-	0,4	-	45,4
C40	G 1138 VA 17	Venâncio Aires	12/11/1985	6,7	65	-	21	79	0	8	0,7	0,3	4	0,3	19	-	0,3	0,03	2,3	0,5	2,5	-
C41	G 1181 VA 18	Venâncio Aires	3/1/1986	5,6	2	-	11	2	0	-	-	0,3	3	-	-	1,9	0,15	-	-	0,6	-	53,6
C42	G 1196 VA 19	Venâncio Aires	26/3/1986	7,2	72	-	37	88	0	14,4	0,5	3,3	114	2,5	180	-	2,1	0,03	210	0,5	14,6	-
			-	7,9	-	-	-	-	-	-	-	6	299	-	-	-	5	0,15	-	-	-	93,6
			6/7/1986	6,8	75	-	39	91	0	12,2	2,2	-	61	-	-	-	2,4	0,03	141,8	1,2	28,8	25,7



Nº do poço	Nº Corsan	Cidade	Data da coleta de água	pH	Alcalinidade Total (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Alcalin. a Fenolf. (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Dureza (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Íons (mg/l)												M. O. (mg/l O <sub>2</sub> )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/l R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(mg/l SiO <sub>2</sub> )
								HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>+++</sup>	Fe <sup>++</sup>	Mn <sup>++</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			
			3/5/1993	6,6	39		17	48	0	5,6	1	0,1	5	0,9	18		0,1	0,03	3	0,2		38,8
			13/6/1994	6,4	40		18	49	0	5,9	0,8	0,1	4	0,9	17		0,2	0	1,2	0,2		39
			21/6/1995	6,6	53		19	65	0	5	1	0,1	5	0,9	16		0	0,05	3,2	0,3		
			2/7/1996	6,4	43		20	52	0	6	1	0,2	7	0,8	19		0,1	0		0,4		
			26/8/1997	6,5	46		21	56	0	6	2	0	6	1	18		0	0		0,3		
			25/8/1998	6,5	49		22	60	0	6	2	0,3	10	1,5	19		0	0,03		0,4		
			6/4/1999	6,6	49		26	60	0	7	2	0	6	0,9	19		0	0,03		0,2		
			13/3/2000	6,5	58		23	71	0	6	2	0,1	7	1,1	22		0	0,03		0,4		
			29/8/2001	7,2	50		24	61	0	8	1	0,2	9		26		0	0		0,7		
			28/2/2002	6,6	47		26	57	0	8	2	2,5	13		30		0	0		0,1		
			11/9/2002	7,3	54		32	66	0	11	1	0,7	25		49		0	0		0,8		-
C51	G 1625 VA 29	Venâncio Aires	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-	0,1	0,03	-	-	-	15,4
			19/10/1989	7,6	54		96	66	0	34,5	2,4	5,2	238	1,7	450		0,1	0,03	190,5	1,8	6,2	30,3
C52	G 1681 VA 30	Venâncio Aires	4/12/1989	7,1	90		57	110	0	16,6	4	0,2	6	1,3	29		2,3	0,03	8,6	1	5,5	-
			2/1/1990	8	173		372	209	1	143,1	4,1	3	210	3,5	420		12,8	0,03	595,2	15	-	-
			11/1/1990	7,5	86		107	105	0	34,9	5,1	1,2	60	3,3	110		7,6	0,03	163,5	1,5	-	69
C53	G 1701 VA 31	Venâncio Aires	15/3/1990	7,2	192		168	234	0	60,1	4,8	0,3	84	1,6	71		0,7	0,03	15,1	1,1	-	53,5
			22/4/1990	6,5	54		6	66	0	1,2	0,2	0,3	6	0,2	32		0,1	0,03	2,1	0,5	-	44,4
			3/5/1993	6,9	46		2	56		0,8	0,5	0,1	4	0,3	27		0,1	0,03	3,5	0,2		49
			13/6/1994	6,5	47		1	57		0,4	0,2	0,2	5	0,3	28		0,1	0	4,8	0,3		52,3
			21/6/1995	6,7	55		5	67		0,8	0,1	0,1	9	0,4	31		0,1	0,03	9,7	0,3		
			2/7/1996	6,6	49		3	60		1	0,1	0,2	11	0,3	35		0,1	0		0,5		
			26/8/1997	6,5	55		2	67		0,8	0	0	13	0,4	37		0	0,03		0,3		
			25/8/1998	6,6	57		5	70		1	0,3	0	18	0,7	41		0	0,03		0,4		
			6/4/1999	6,7	57		6	70		2	0,2	0,1	7	0,4	19		0	0,03		0,2		
			13/3/2000	6,4	70		4	85		0,8	0,5	0,2	22	0,5	51		0	0,03		0,6		
			1/3/2001	6,5	63		2	77		1	0	0,2	19	0,6	45		0	0,03		0,5		Sílica
			29/8/2001	7	55		5	67		2	0,5	0,2	18		50		0	0		0,5		-
C54	G VA 32	Venâncio Aires	6/12/1995	-	-		-	-	-	-	-	4,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			8/12/1995	-	-		-	-	-	-	-	5,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			18/12/1995	8,5	80	6	37	95	1	15	0	1,1	140	1,1	253		1,7	0	284	0,7	-	-
C55	G VA 33	Venâncio Aires	25/3/1996	8,1	255		80	307	2	28	3	0,8	3	1,4	100		2,6	0,05	22,7	1		-
C56	G VA 34	Venâncio Aires	6/8/1996	8,4	199	5	56	237	3	19	2	0,9	29	1,1	8,7		5,2	0,03	23	1	-	-
			9/8/1996	8,4	157	8	17	187	2	6	0,3	2	15	0,5	88		0,3	0	29,8	0,5	-	-
			28/8/1996	8,8	163	10	10	187	6	3	0,6	3	16	0,3	90		0,1	0,03	35,6	0,8	-	39,7
C57	G 1462 PLN 1	Venâncio Aires	25/8/1988	6,4	69		66	84	0	14	7,3	0	5	0,8	10		0,3	0	1	0,3	1,1	

**TABELA 2**  
**Cadastro CORSAN - Características físicas da água**

N° do poço	N°do Poço	Cidade	Data da coleta de água	Cor	Cor (A.F.)	Turbidez	Turbidez (A.F.)	S.T.	R.F.	R.V.	Cond. Espec.
			dia/mês/ano	(mg/L Pt)	(mg/l Pt)	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l St)	(mg/l)	(mg/l)	(umho/cm)
C1	G 11164 SCZ1	Sta Cruz do Sul	8/5/1986	500	340	200	140	1040,6	881	159,6	930,6
			10/7/2001	2		1,1		117			106,7
C2	G 1250 SCZ 1a	Sta Cruz do Sul	15/9/1986	3	-	1,8	-	382,4	258,1	124,3	280,5
C3	G 1165 SCZ 2	Sta Cruz do Sul	2/5/1986	25	15	13	8	274,6	191,4	83,2	333,3
			26/6/1986	3	-	0,6	-	249,1	208,6	40,5	348,7
			2/6/1987	14000	1600	5600	600	3249	2815	434	240,9
			8/2/1988	3		0,2					
			27/4/1989	3		2,6	1,5	125,6	96,5	29,1	165
			6/11/2000	0	-	0,3	-	122			158,6
			9/1/2001	2	-	1	-	122			154,3
			17/1/2002	2	-	1,8	-	123			158,1
			30/7/2002	0	-	1,4	-	130			151,5
C4	G 1251 SCZ 3	Sta Cruz do Sul	29/9/1986	3		1,6		384,6	264,4	120,2	559,9
			24/10/1986	3	-	0,4	-	779,3	746,3	33	1070,3
			7/3/1988	3		0,5		1799,4	1298	501,4	2068
			17/2/2000	0	-	0,5	-	146			215
			6/11/2000	0	-	0,3	-	161			211
			10/7/2001	0	-	0,2	-	171			217
C5	G 1252 SCZ 4	Sta Cruz do Sul	17/10/1986	7	3	7,4	3,5	605,7	524,3	81,4	793,1
			8/2/1988	105	70	70	35				
			22/2/1988	3		0,2		823,1	786,8	36,3	1185,8
			6/11/2000	0	-	0,3	-	204			301
			9/1/2001	0	-	0,7	-	210			307
			16/1/2002	2	-	0,3	-	168			296
C6	G 1253 SCZ 5	Sta Cruz do Sul	29/9/1986	3	-	1,6	-	384,6	264,4	120,2	559,9
C7	G 1262 SCZ 6	Sta Cruz do Sul	4/10/1986	3	-	1,4	-	386,2	287,4	98,8	545,6
C8	G1298 SCZ 7	Sta Cruz do Sul	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C9	G 1504 SCZ 8	Sta Cruz do Sul	9/7/1989	7	5	6	3,6	359,7	300,2	59,5	521,4
C10	G 1523 SCZ 10	Sta Cruz do Sul	29/6/1989	3	-	16	-	297,2	233,4	63,8	433,4
C11	G 1613 SCZ 11	Sta Cruz do Sul	16/8/1989	175	125	410	140	1524,6	1407,6	117	330
			21/10/1989	7	7	8,2	6,5	273,1	230,1	43	374

N° do poço	N°do Poço	Cidade	Data da coleta de água	Cor	Cor (A.F.)	Turbidez	Turbidez (A.F.)	S.T.	R.F.	R.V.	Cond. Espec.
			dia/mês/ano	(mg/L Pt)	(mg/l Pt)	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l St)	(mg/l)	(mg/l)	(umho/cm)
C12	G 2055 SCZ 12	Sta Cruz do Sul	1/4/1992	45	34	34	19	329,4	251,8	77,6	360,8
			4/5/1992	17	17	6,6	5,7	523,5	455,1	68,4	765,6
			14/5/1992	17	17	7,5	5,7	534,7	477	57,7	788,7
C13	COR SCZ 14	Sta Cruz do Sul	-	-	-	-	-	-	-	-	
C14	COR SCZ 15	Sta Cruz do Sul	27/1/1998	2	-	2,3 NTU	-	149	-	-	159,7
C15	PM SC 1	Sta Cruz do Sul	12/2/2000	2	-	1,7 NTU	-	100	-	-	151,4
C16	PM SC 2	Sta Cruz do Sul	15/2/2000	0	-	0,5	-	189	-	-	288
C17	PM SC 3	Sta Cruz do Sul	17/2/2000	0	-	0,5	-	146	-	-	215
C18	G 21 VA 1	Venâncio Aires	21/2/1961	2	-	1,2	0,5	145,8	123	22,8	-
			23/7/1962	2	-	0,7	-	136	106,4	29,6	-
			6/10/1967	5	-	0,9	-	134,3	104,7	29,6	-
			4/11/1967	1	-	1	-	133	71	62	-
			15/10/1985	3							
			3/11/1986	3		0,2		174,5	128	46,5	153
			18/5/1988	3		0,2		225,1	180,3	44,8	261,8
			14/8/1989	3		0,2		297	267,5	29,5	409,2
			3/5/1993	3		0,2		280,5	248,1	32,4	421,3
			15/1/1992	3	-	0,2	-	287,3	255,3	32	421,3
			13/6/1994	3	-	0,2	-	319,8	287	32,8	459,8
			21/6/1995	3	-	0,1	-	257	235	22	354
			2/7/1996	3	-	0,3	-	297			414
4/9/1997	0	-	0,5	-	338			502			
C19	G 719 VA 1a	Venâncio Aires	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C20	G 26 VA 2	Venâncio Aires	8/3/1958	3	-	0,8	-	120,6	-	-	-
			21/2/1961	7	-	7,5	2	110,6	97,6	13	-
			23/7/1962	2	-	1,2	-	129,4	96,6	32,8	-
			6/10/1967	5	-	0,4	-	134,4	106,4	28	-
			9/11/1967	5	-	0,8	-	135	68	67	-
			13/3/1969	3	-	0	-	157,5	82	75,5	-
			23/5/1978	3		0,2		142,2	112,7	29,5	
			15/10/1985	3		0,3		164	123,6	40,4	186,8
10/11/1986	3		0,2		251,3	186,5	67,8	312,4			

C21	G 401 VA 3	Venâncio Aires	30/1/1970	7	-	1,7	1,5	87,8	61	26,8	-
N° do poço	N°do Poço	Cidade	Data da coleta de água	Cor	Cor (A.F.)	Turbidez	Turbidez (A.F.)	S.T.	R.F.	R.V.	Cond. Espec.
			dia/mês/ano	(mg/L Pt)	(mg/l Pt)	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l St)	(mg/l)	(mg/l)	(umho/cm)
			15/10/1985	3		0,3		605	568	37	1001
			3/11/1986	3		0,8		754	688,9	65,1	1023
			14/8/1989	3		0,2		747,4	732,1	15,3	1126
			15/1/1992	3	-	0,4	-	785,7	752,6	33,1	1211
C22	G 655 VA 3a	Venâncio Aires	18/5/1976	-	-	220	-	-	-	-	-
			2/6/1976	80	3	18	1	-	-	-	-
			19/6/1976	7	-	7,2	-	1478,8	1460,1	18,7	-
			30/6/1976	13	3	16	2,1	-	-	-	-
			2/7/1976	3	-	1,4	-	-	-	-	-
			2/8/1976	23	13	15	5,7	212,5	171,3	41,2	-
			21/8/1976	3	-	0,9	-	133	106,4	26,6	-
			14/3/1978	13	3	7,5	2,9	1332,9	1306,5	26,4	-
G 655 VA 3a	Venâncio Aires	8/4/1978	13	7	5,7	2	640	625,5	14,5	-	
		28/4/1978	3	-	0,7	-	1550	1523	27	-	
		26/5/1978	3		0,8		1624	1604,1	19,9		
		18/5/1988	3		0,5		832,5	776,5	56	1068,1	
		18/2/1970	7	-	2,7	2,4	120,1	109,7	10,4	-	
C23	G 402 VA 4	Venâncio Aires	16/5/1978	3		0,5		132	112,3	19,3	
			15/10/1985	3		0,2		155,9	114,9	41	161,7
			10/11/1986	3		0,2		183,8	123,2	60,6	158,4
			18/5/1988	3		0,5		182,6	126,3	56,3	146,2
			14/8/1989	3		0,2		165,9	135	30,9	170
			3/5/1993	3	-	0,4	-	202	140,8	61,2	185,6
			13/6/1994	3	-	0,4	-	197,4	167,3	30,1	260,7
			21/6/1995	3	-	0,9	-	261	243	18	340
			2/7/1996	3	-	0,4	-	281			331
			26/8/1997	0	-	0,5	-	302			397
			25/8/1998	0	-	0,8	-	311			426
			6/4/1999	0	-	0,3	-	331			470
			13/3/2000	2	-	0,5	-	364			496
			1/3/2001	0	-	0,4	-	345			524

			29/8/2001	0	-	0,2	-	452			691
C24	G 661 VA 4a	Venâncio Aires	14/9/1976	7	-	3,4	-	-	129	26,6	-

N° do poço	N°do Poço	Cidade	Data da coleta de água	Cor	Cor (A.F.)	Turbidez	Turbidez (A.F.)	S.T.	R.F.	R.V.	Cond. Espec.
			dia/mês/ano	(mg/L Pt)	(mg/l Pt)	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l St)	(mg/l)	(mg/l)	(umho/cm)
			25/9/1976	7	-	4,5	-	188,8	157,4	31,4	-
			2/10/1976	3	-	0,5	-	158,5	129,8	28,7	-
			7/10/1976	3	-	0,4	-	153,2	127,7	25,5	-
C25	G 488 VA 5	Venâncio Aires	14/9/1973	0	-	0	-	118,4	96	22,4	-
C26	G 612 VA 6	Venâncio Aires	24/9/1975	7	3	5	1,5	1729	1700,1	28,9	-
			25/10/1975	3	-	2	-	1702,1	1665,9	36,2	-
			31/12/1975	2	-	0,3	-	1584	1555,8	30,2	-
			18/2/1976	3		0,7		1712,8	1694,3	18,5	
			5/5/1978	3		1,5		1686,1	1656,6	29,5	
			23/5/1978	3		0,3		1350,4	1332,4	18	
			26/11/1979	3		0,4					
			26/12/1979	3		0,3					
			11/1/1980	3		0,2					
			28/1/1980	3		0,3					
			13/2/1980	3		0,3					
			28/2/1980	3		0,4					
			15/10/1985	3		0,2		2250,9	1680,2	570,7	2497
			3/11/1986	3		0,1		1747,7	1566,9	180,8	2143,9
			18/5/1988	3		0,2		1793	1719,5	73,5	2541
			14/8/1989	3		0,1		1684	1654,9	29,1	2431
			15/10/1992	0	-	0,1	-	1710,7	1686,6	24,1	2607
			21/6/1995	3	-	0,2	-	1698	1673	25	2480
			2/7/1996	3	-	0,4	-	1639			2475
			26/8/1997	0	-	0,5	-	1711			2464
			6/4/1999	2	-	0,3	-	1649			2343
C27	G 616 VA 7	Venâncio Aires	31/10/1975	17	12	8,9	8,2	151,3	131,9	19,4	-
			20/11/1975	3	-	0,6	-	135,8	112,9	22,9	-
			16/5/1978	3		0,2		297	263,4	33,6	
			15/10/1985	3		0,2		170,7	130,4	40,3	167,5
			10/11/1986	3		0,2		157,3	115,5	41,8	174



			14/8/1989	3		0,2		188,8	156,9	31,9	202,4
C28	G 802 VA 7a	Venâncio Aires	13/2/1980	3	-	4,4	3,5	152,3	123,6	28,7	-
			28/2/1980	3	-	1	-	148,2	128,6	19,9	-

N° do poço	N°do Poço	Cidade	Data da coleta de água	Cor	Cor (A.F.)	Turbidez	Turbidez (A.F.)	S.T.	R.F.	R.V.	Cond. Espec.
			dia/mês/ano	(mg/L Pt)	(mg/l Pt)	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l St)	(mg/l)	(mg/l)	(umho/cm)
C29	G 1395 VA 7b	Venâncio Aires	9/10/1987								
			17/10/1987								
			3/12/1987	3	-	1,8	-	180,7	134,3	46,4	177,1
C30	G 712 VA 8	Venâncio Aires	18/5/1976				220				
			2/6/1976	80	3	18	1				
			30/6/1976	3		2,1					
			2/7/1976	3		1,4					
			2/8/1976	23	13	15		212,5	171,3	41,2	
			7/10/1977	3	-	0,7	-	307,8	284,5	23,3	-
			8/11/1977	3	-	1,2	-	358,5	342,2	16,3	-
			23/5/1978	5		2		166,2	137,5	28,7	
			15/10/1985	3		0,2		334,6	293,8	40,8	481,8
			3/11/1986	3		0,1		169,7	112,6	57,1	132,8
			18/5/1988	3		0,2		213,6	147	66,6	189,4
			14/8/1989	3		0,2		221,9	179,8	42,1	273,9
			15/1/1992	0	-	0,2	-	250,4	208,1	42,3	345,4
			3/5/1993	3	-	0,1	-	268	219,7	48,3	396
			13/6/1994	3	-	0,2	-	296,4	236,4	59,5	381,7
			21/6/1995	3	-	0,2	-	264	250	14	363
			2/7/1996	3	-	0,4	-				358
			26/8/1997	0	-	0,5	-	234			315
25/8/1998	0	-	0,7	-	278			366			
6/4/1999	2	-	0,4	-	284			416			
C31	G 1241 VA 8a	Venâncio Aires	21/8/1986	3	-	1,3	-	167,4	101,3	66,1	195
C32	G 811 VA 9	Venâncio Aires	10/5/1980	150	75	146	116	462,2	411,7	40,5	-
			25/5/1980	3	-	4,5	3,4	122	98	24	-
			15/10/1985	3		0,4		150,3	112,3	38	128,2
			10/11/1986	3		0,5		146,8	111,5	35,3	129,9
			18/5/1988	3		0,4		156,3	108,7	47,6	113,1

			14/8/1989	3		0,3		145,1	118,7	26,4	129,4
			3/5/1993	3		0,3		152,3	119,2	33,1	149,5
			13/6/1994	3	-	0,4	-	166,3	132,4	33,9	145,9
			4/9/1997	0	-	0,8	-	164			176,2

N° do poço	N°do Poço	Cidade	Data da coleta de água	Cor	Cor (A.F.)	Turbidez	Turbidez (A.F.)	S.T.	R.F.	R.V.	Cond. Espec.
			dia/mês/ano	(mg/L Pt)	(mg/l Pt)	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l St)	(mg/l)	(mg/l)	(umho/cm)
C33	G 835 VA 10	Venâncio Aires	19/6/1976	7		7,2		1478,8	1460,1	18,7	
			18/7/1980	7	3	14	11	152,5	121,5	31	-
			25/8/1980	15	7	16	12	272,5	234	38,5	-
			15/10/1980	45	13	29	1,3	1194,7	1157,7	37	-
			17/11/1980	3	-	1,8	-	1932,5	1887	45,5	-
			9/12/1980	7	3	9,4	1,1	2185,8	1535,5	650,3	-
			21/12/1980	13	3	10	3,3	1115,7	1075,5	40,2	-
C34	G 885 VA 11	Venâncio Aires	15/12/1981	50	20	62	28	465,3	390	75	-
			24/1/1982	3	-	1	-	247,6	214,3	26,6	356
			15/10/1985	3		0,8		274	184,2	82,8	355,3
			3/11/1986	3		0,3		211,8	144,7	67,1	256,3
			18/5/1988	3		0,3		247,4	168,9	78,5	277,2
			14/8/1989	3		0,2		254,4	200	54,4	331,1
C35	G 897 VA 12	Venâncio Aires	20/3/1982	3	-	0,7	-	200,5	165	35,5	211,3
C36	G 905 VA 13	Venâncio Aires	8/5/1982	20	17	14	13	237,4	199,9	37,5	-
			4/6/1982	3	-	1,3	-	138,7	111,1	27,6	-
			10/11/1986	3		0,3		146,7	107,7	39	139,5
			18/5/1988	3		0,5		153,5	102,6	50,9	127,6
			14/8/1989	3		0,3		143,5	113,9	29,6	138,8
			3/5/1993	3		0,3		149,1	115,9	33,2	150,9
			13/6/1994	3	-	0,3	-	152,6	120,1	32,5	143,2
			21/6/1995	3	-	0,2	-	144	126	18	148,4
			2/7/1996	3	-	0,5	-	162			153,9
			26/8/1997	0	-	0,5	-	154			163
			25/8/1998	0	-	1,2	-	154			159,3
			6/4/1999	2	-	0,6	-	149			160,9
			13/3/2000	2	-	0,7	-	161			168,3
1/3/2001	0	-	0,5	-	160			180,5			

			29/8/2001	0	-	0,6	-	154			183,5
C37	G 1100 VA 14	Venâncio Aires	11/8/1985	3	-	0,3	-	200,1	132,5	67,6	228,8
			3/11/1986	3		0,2		211,5	152	59,5	217,2
			18/5/1988	3		0,3		167,1	114	53,1	198,5
			14/8/1989	3		0,2		165,8	130,8	35	180,4

N° do poço	N°do Poço	Cidade	Data da coleta de água	Cor	Cor (A.F.)	Turbidez	Turbidez (A.F.)	S.T.	R.F.	R.V.	Cond. Espec.
			dia/mês/ano	(mg/L Pt)	(mg/l Pt)	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l St)	(mg/l)	(mg/l)	(umho/cm)
			3/5/1993	3		0,1		162,3	124,3	38	192,3
			13/6/1994	3	-	0,2	-	179,6	138,4	41,2	183,2
			21/6/1995	3	-	0,2	-	176	141	35	179,9
			2/7/1996	3	-	0,3	-	171			182,5
			26/8/1997	0	-	0,6	-	161			183
			25/8/1998	0	-	1	-	160			177,1
			6/4/1999	2	-	0,4	-	157			192,2
			13/3/2000	0	-	0,5	-	151			186,2
			1/3/2001	0	-	0,2	-	165			197,7
			29/8/2001	0	-	0,1	-	160			204
C38	G 1101 VA 15	Venâncio Aires	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C39	G 1110 VA 16	Venâncio Aires	15/7/1985	150	80	225	162	834	769,6	64,4	72,9
			18/7/1985	1750	1500	1290	1131	3371,8	3202,8	169	128,7
			2/8/1985	3	-	2,8	2,6	100,5	74,3	26,2	59
			10/11/1986	3		0,1		83,5	60	23,5	60
			18/5/1988	3		0,2		117,3	77,1	40,2	60,8
			14/8/1989	3		0,1		108,3	89	19,3	66
			3/5/1993	3		0,2		98,1	69,2	28,9	69,7
			13/6/1994	3	-	0,2	-	98,1	79,1	19	71,3
			21/6/1995	3	-	0,1	-	101	86	15	72,2
			2/7/1996	3	-	0,3	-	100			73,4
			26/8/1997	0	-	0,3	-	101			0,4
C40	G 1138 VA 17	Venâncio Aires	12/11/1985	15	7	8	4,1	184,8	104,7	80,1	118,5
C41	G 1181 VA 18	Venâncio Aires	3/1/1986	-	-	-	-	-	-	-	43,6
C42	G 1196 VA 19	Venâncio Aires	26/3/1986	25	7	30	7,8	761,8	665,4	96,4	929,5
			-	225	15	260	19	-	-	-	-
			6/7/1986	85	55	81	43	565,2	495,1	70,1	709,5

C43	G 1281 VA 20	Venâncio Aires	30/10/1986	7	3	9,2	1,1	936,7	784	152,7	1321,1
			7/11/1986	150	35	174	40	558,6	486,4	72,2	176,8
C44	G 1306 VA 21	Venâncio Aires	9/12/1986	1300	700	2800	2200	865,6	808,4	57,2	303,6
			18/5/1988	3		0,4		241,5	174,9	66,6	327,8
			14/8/1989	3		0,1		232,3	196,7	35,6	316
			26/8/1997	0	-	0,8	-	227			325

N° do poço	N°do Poço	Cidade	Data da coleta de água	Cor	Cor (A.F.)	Turbidez	Turbidez (A.F.)	S.T.	R.F.	R.V.	Cond. Espec.
			dia/mês/ano	(mg/L Pt)	(mg/l Pt)	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l St)	(mg/l)	(mg/l)	(umho/cm)
			25/8/1998	0	-	0,9	-	223			316
			6/4/1999	2	-	0,5	-	264			327
			13/3/2000	0	-	0,4	-	235			326
			28/2/2002	0	-	0,1	-	227			358
C45	G 1314 VA 22	Venâncio Aires	6/3/1987	1750	1250	720	700	1028	902,5	125,5	82,4
			10/3/1987	2600	1400	5300	4200	14861	14007	854	107,8
			26/3/1987	39	39	39	34	147,2	109,3	37,9	57
			18/5/1988	3		0,3		103,2	72,6	30,6	52,6
			14/8/1989	3		0,1		92	77,1	14,9	57,5
			15/1/1992	0	-	0,1	-	105,2	81,1	24,1	67,8
			3/5/1993	3		0,2		94,1	71	23,1	69,7
			13/6/1994	3	-	0,6	-	96,8	79,7	17,1	67,5
			21/6/1995	3	-	0,2	-	96	77	19	65,6
			2/7/1996	3	-	0,3	-	103			76,1
			26/8/1997	0	-	0,6	-	99			73,9
			C46	G 1333 VA 23	Venâncio Aires	21/5/1987	17	13	9	7,8	158,9
21/5/1987	13	13				5,5	5,5	182,5	146,9	35,6	193,8
-	350	150				680	480	1648,4	1508,8	139,6	79,5
13/6/1987	3	-				0,6	-	1596,5	1530,5	66	2520
13/9/1987	3	-				1,9	-	117,1	88	29,1	73,5
14/8/1989	3					0,2		110,5	93,7	16,8	71
15/1/1992	3	-				0,2	-	113,9	95,8	18,1	74,7
3/5/1993	3	-				0,3	-	114,5	84,5	30	74,9
13/6/1994	3	-				0,3	-	118,7	98,9	19,8	73,8
21/6/1995	3	-				0,3	-	111	94	17	72,4
2/7/1996	3	-				0,4	-	110			75,2

			26/8/1997	0	-	0,7	-	115			75,2
			25/8/1998	0	-	0,8	-	112			74,2
			13/3/2000	0	-	0,5	-	121			78,7
C47	G 1347 VA 24	Venâncio Aires	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			18/6/1987	3	-	3,2	0,3	187,1	157,5	29,6	74,9
			7/7/1987	26	13	37	9	-	-	-	2299
			24/7/1987	3	-	0,6	-	339,7	281,9	57,8	440

N° do poço	N°do Poço	Cidade	Data da coleta de água	Cor	Cor (A.F.)	Turbidez	Turbidez (A.F.)	S.T.	R.F.	R.V.	Cond. Espec.
			dia/mês/ano	(mg/L Pt)	(mg/l Pt)	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l St)	(mg/l)	(mg/l)	(umho/cm)
			14/8/1989	3		0,2		98,2	78,8	19,4	67,5
			15/1/1992	3	-	0,1	-	103,8	90,4	13,4	70,7
			3/5/1993	3		0,4		106,5	94,4	12,1	73,7
			13/6/1994	3	-	0,2	-	114,7	93,6	21,1	77,9
			21/6/1995	3	-	0,7	-	107	87	20	79,3
			2/7/1996	3	-	0,2	-	107			84,3
			26/8/1997	0	-	0,4	-	102			87,9
C48	G 1358 VA 25	Venâncio Aires	31/7/1987	3	-	0,9	-	178,4	138,1	40,3	212
			18/5/1988	3		0,2		209,2	185,9	23,3	227,7
C49	G 1382 VA 26	Venâncio Aires	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			28/11/1987	3	-	2,5	2,1	255,5	219,6	35,9	302,5
			14/8/1989	3		1,5		281,6	243,8	37,8	374
C50	G 1439 VA 28	Venâncio Aires	10/3/1988								
			17/3/1988	200	30	180	35	-	-	-	509,3
			15/4/1988	3	-	0,3	-	140,8	103,8	37	111,1
			14/8/1989	3		0,2		121,8	97,6	24,2	89,4
			3/5/1993	3	-	0,1	-	124,8	87,8	37	107
			13/6/1994	3	-	0,3	-	132,9	105,2	27,7	108,9
			21/6/1995	3	-	0,1	-	130	110	20	112,7
			2/7/1996	3	-	0,2	-	128			131,1
			26/8/1997	0	-	0,6	-	133			124,6
			25/8/1998	0	-	1,1	-	125			120,8
			6/4/1999	2	-	0,5	-	146			121,7
			13/3/2000	0	-	0,6	-	143			137,3
			29/8/2001	0	-	0,2	-	145			164

			28/2/2002	0	-	0,2	-	154			198,3
			11/9/2002	2	-	0,2	-	216			296
C51	G 1625 VA 29	Venâncio Aires	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			19/10/1989	3	-	0,6	-	1413,1	1392	21,1	2376
C52	G 1681 VA 30	Venâncio Aires	4/12/1989	280	75	330	40	262,5	227,6	34,9	188,1
			2/1/1990	10000	1625	14000	1875	31991	30089	1902	1985
			11/1/1990	260	140	330	250	1262,4	1180	82,4	717,2
C53	G 1701 VA 31	Venâncio Aires	15/3/1990	120	13	54	8,8	492,3	436,3	56	636,9

N° do poço	N°do Poço	Cidade	Data da coleta de água	Cor	Cor (A.F.)	Turbidez	Turbidez (A.F.)	S.T.	R.F.	R.V.	Cond. Espec.
			dia/mês/ano	(mg/L Pt)	(mg/l Pt)	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l SiO <sub>2</sub> )	(mg/l St)	(mg/l)	(mg/l)	(umho/cm)
			22/4/1990	3	-	2,1	1,6	134,9	114,1	20,8	116,7
			3/5/1993	3		0,4		131,8	105,3	26,5	116,7
			13/6/1994	3		0,6		159,2	130,6	28,6	115,6
			21/6/1995	3		0,3		174	132	42	138,2
			2/7/1996	3		0,5		179			163,7
			26/8/1997	0		1		168			170,9
			25/8/1998	0		1,8		170			183,8
			6/4/1999	2		0,9		189			206
			13/3/2000	2		0,9		212			261
			1/3/2001	0		0,6		191			231
			29/8/2001	0		0,4		181			228
C54	G VA 32	Venâncio Aires	6/12/1995	-	-	-	-	-	-	-	-
			8/12/1995	-	-	-	-	-	-	-	-
			18/12/1995	50	20	43	18	1004	-	-	1199
C55	G VA 33	Venâncio Aires	25/3/1996	75	17	162	19	565			515
C56	G VA 34	Venâncio Aires	6/8/1996	100	35	42	14	319	-	-	471
			9/8/1996	3	-	5,8	3,4	224	-	-	406
			28/8/1996	0	-	2	1,6	288	-	-	429
C57	G 1462 PLN 1	Venâncio Aires	25/8/1988	3	-	0,2	-	177,1	90,7	86,4	-

**TABELA 3**  
**Cadastro de Poços Tubulares UNISC**

Cidade	Endereço	Nº Poço	Nº Unisc	Coordenadas		Cota (m)	Bicarbonato	Carbonato	Condut. mmho/cm	Dureza mg/l CaCO <sub>3</sub>	Íons (mg/l)			pH	Turb. (NTU)	Prof. (m)
				ng/l HCO <sub>3</sub>	(mg/l CO <sub>3</sub> )		Cl <sup>-</sup>	Fe <sup>++</sup>			F <sup>-</sup>					
				E (m)	N (m)											
S. Cruz Sul	Gaúcho Diesel	U1	1SC	359323	6714643	46	135	13.5	0.582	0	15.8	0	10,8	8.7	0	
S. Cruz Sul	Pinus Parque Hotel	U2	2SC	361744	6715934	100	103.5	0	0.202	58.9	1.4	0.01	0,4	7.1	1	
S. Cruz Sul	Filler	U3	3SC	360188	6714108	42	232.9	0	0.629	27.2	38.3	0	2,7	8	0	
S. Cruz Sul	Filler	U4	4SC	360243	6714069	42	189	6.8	0.584	12	20.1	0	4,1	8.4	0	
S. Cruz Sul	Concresul	U5	5SC	359862	6713983	40	141.8	0	0.677	164.6	85.7	0.808	0	6.2	1	
S. Cruz Sul	TVA	U6	6SC	360378	6713313	53	247.5	0	0.543	0	19.6	2.287	1,6	8	0	
S. Cruz Sul	Nacional Macro	U7	7SC	360211	6711870	40	195.8	0	0.463	21.8	27.8	1.071	0,3	7.9	1	
S. Cruz Sul	Emp. Primavera –	U8	8SC	359876	6711883	38	238.5	0	0.522	58.9	18.2	0.024	0,2	8	0	
S. Cruz Sul	Redimix	U9	9SC	359815	6711774	37	239.6	0	0.557	36	33.5	0	0,3	7.9	0	
S. Cruz Sul	Ecolav	U10	10SC	359936	6711941	39	151.9	36	0.55	0	45.9	0	1,1	9	1	
S. Cruz Sul	Spengler	U11	11SC	360351	6711836	40	211.5	11.2	0.464	4.4	14.8	0.011	0,6	8.4	1	
S. Cruz Sul	Smercado Ebert –	U12	12SC	360241	6711656	39	20.2	0	0.084	8.7	3.8	0.087	0,5	7.3	2	
S. Cruz Sul	Posto Atlantic/ Steffen	U13	13SC	360090	6711634	38	186.8	20.2	0.386	0	6.2	0.382	0,2	8.6	6	
S. Cruz Sul	Pitt – ao lado dos filtros	U14	14SC	359906	6710819	42	100.1	74.2	0.349	0	6.2	0	0,6	9.4	0	
S. Cruz Sul	Pitt – ao lado do	U15	15SC	359864	6710932	40	130.5	42.8	0.358	0	7.6	0.027	0,8	9.1	1	
S. Cruz Sul	Pitt – frente à direita	U16	16SC	359747	6710724	42	118.1	51.8	0.364	0	6.7	0.005	0,9	9	1	
S. Cruz Sul	Concreto Vogt	U17	17SC	360290	6708122	60	182.2	0	0.431	24.7	25.4	0.033	0	8.1	0	
S. Cruz Sul	Concreto Vogt	U18	18SC	360239	6708160	63	199.1	0	0.5	76.9	36.4	0	0	7.7	0	
S. Cruz Sul	Lacesa S/A	U19	19SC	361281	6707705	-	118.1	42.8	0.306	0	3.4	0.006	0,2	9.2	1	
S. Cruz Sul	Xalingo S/A	U20	20SC	361685	6707856	-	119.2	42.8	0.317	0	5.7	0.062	0	9.1	0	
S. Cruz Sul	CTG Laço Velho	U21	21SC	363996	6701282	-	14.6	42.8	0.105	0	2.4	0	0	9.3	2	
S. Cruz Sul	Faz. Udo Kannenberg	U22	22SC	364015	6703231	-	75.4	0	0.203	32.7	6.7	0.149	0	7.7	1	
S. Cruz Sul	Kannenberg – CIA	U23	23SC	364188	6703753	-	93.4	0	0.18	12.6	1.6	0	0,19	7.4	1	
S. Cruz Sul	Kannenberg – Estrada	U24	24SC	364696	6703341	-	112.5	0	0.231	25.3	1.4	0.568	0,26	8	3	
S. Cruz Sul	Motel Mon Cherry	U25	25SC	364051	6703964	-	84.4	0	0.165	11.5	1.4	0.176	0	7	1	
S. Cruz Sul	Cisan – Depósito de	U26	26SC	363590	6704515	-	265.5	0	0.504	125.3	8.6	0.423	0	7.8	0	
S. Cruz Sul	Souza Cruz – Distrito	U27	27SC	364201	6705045	-	102.4	0	0.212	10.5	3.8	0.259	0	7.4	0	
S. Cruz Sul	Souza Cruz – Distrito	U28	28SC	364436	6704873	-	118.1	0	0.246	13.4	5.7	0.19	0	7.3	0	
S. Cruz Sul	Posto Giba – Distrito	U29	29SC	362978	6705106	-	122.6	0	0.225	6.5	1.9	0.191	0	8.2	0	
S. Cruz Sul	Dimon – Distrito	U30	30SC	362679	6705967	-	130.7	26.4	0.284	6.1	5.7	0.153	0,06	8.8	0	

Cidade	Endereço	Nº Poço	Nº Unisc	Coordenadas		Cota (m)	Bicarbonato (mg/l HCO <sub>3</sub> )	Carbonato (mg/l CO <sub>3</sub> )	Condut. (mmho/cm)	Dureza (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Íons (mg/l)			pH	Turb. (NTU)	Prof. (m)
				E (m)	N (m)						Cl <sup>-</sup>	Fe <sup>++</sup>	F <sup>-</sup>			
S. Cruz Sul	Dimon – Guarita dos	U31	31SC	362956	6706100	-	92.3	61.5	0.482	8.8	36.4	0.068	0,05	9.2	0	
S. Cruz Sul	Dimon – Fundos à	U32	32SC	362951	6705673	-	92.3	61.5	0.482	8.8	36.4	0.068	0,05	9.2	0	
S. Cruz Sul	Dimon – Frente à	U33	33SC	362712	6705631	-	105.4	50.5	0.486	9	36.8	0.016	0,02	9.3	0	
S. Cruz Sul	TC Catedral – Distrito	U34	34SC	362362	6706698	-	28.1	0	0.098	27.5	4.3	0.213	0,59	7	1	
S. Cruz Sul	Pioneer Sementes	U35	35SC	362362	6707087	-	120.8	81.3	0.383	7.6	4.1	0	0,11	9.5	0	
S. Cruz Sul	Universal Leaf Tabacos	U36	36SC	362167	6707083	-	95.6	83.5	0.41	2.8	17.2	0	0	9.5	0	
S. Cruz Sul	Universal Leaf Tabacos	U37	37SC	362120	6707198	-	139.5	50.5	0.339	3.4	7.6	0.061	0	9.1	0	
S. Cruz Sul	Universal Leaf Tabacos	U38	38SC	362169	6707229	-	287.8	0	0.51	74.4	9.1	272.1	0	6.7	240	
S. Cruz Sul	Universal Leaf Tabacos	U39	39SC	362734	6707078	-	96.7	87.9	0.327	2	5.2	0	0	9.5	0	
S. Cruz Sul	Universal Leaf Tabacos	U40	40SC	362808	6707097	-	237.4	0	0.455	54.2	36.8	0.466	0,33	7.2	2	
S. Cruz Sul	Armada – Frente ofic.	U41	41SC	361736	6708651	-	194.6	27	0.364	6.2	10.5	0	0,32	8.7	0	
S. Cruz Sul	Posto Castelo	U42	42SC	362142	6707757	-	129.4	51.8	0.343	2.7	4.3	0	0	9.2	0	
S. Cruz Sul	Mercur – Divisão	U43	43SC	362210	6708210	52	185.6	0	0.388	19.6	6.2	0.034	0,14	7.3	0	
S. Cruz Sul	Churrascaria Industrial	U44	44SC	362117	6702539	-	27	0	0.094	3.5	3.4	0.035	0	7	0	
S. Cruz Sul	Churrascaria Industrial	U45	45SC	362175	6708608	42	31.5	0	0.101	10.6	5.7	0.111	0	7.2	2	
S. Cruz Sul	8º Batalhão de	U46	46SC	362100	6710439	70	203.2	0	0.373	10.7	12.4	0	0	8.3	0	
S. Cruz Sul	Hospital Ana Nery	U47	47SC	361938	6709500	70	152.7	0	0.323	16.1	15.8	0	0	7.8	0	
S. Cruz Sul	Posto Três Coqueiros –	U48	48SC	362176	6709266	45	141.1	0	0.353	7	15.8	0.03	0	8	0	
S. Cruz Sul	Alípio Frantz – Av.	U49	49SC	362190	6709039	35	151.6	0	0.323	19	13.9	0	0	7.5	0	
S. Cruz Sul	Souza Cruz – Unid	U50	50SC	362263	6706054	-	102.4	43.3	0.267	8.2	5.7	0	0,03	9.3	0	
S. Cruz Sul	Souza Cruz – Unidade	U51	51SC	362300	6706558	-	158.6	31.5	0.324	6.6	5.7	0	1,6	8.5	0	
S. Cruz Sul	Sítio Bela Flor – Dona	U52	52SC	361578	6706457	-	153.8	0	0.272	7.2	3.4	0.198	0	7.4	2	
S. Cruz Sul	Restaura Jeans –	U53	53SC	361285	6706121	-	183.4	87.9	0.348	8.2	7.6	0	0	9.4	0	
S. Cruz Sul	Telmo Kirst – Linha	U54	54SC	369181	6712443	220	3.3	0	0.038	5.4	3.6	0.05	0	5.6	0	
S. Cruz Sul	Usina de Reciclagem de	U55	55SC	359606	6706160	-	161.5	59.3	0.32	6.6	9.1	0	0	9.2	0	
S. Cruz Sul	Arcal Indústria –	U56	56SC	361885	6708424	43	63	0	0.167	41.8	5.7	0.128	0	6.8	2	
S. Cruz Sul	Meridional Tabacos –	U57	57SC	361775	6708048	45	142.8	70.3	0.399	3.4	10.9	0	0,08	9.3	0	
S. Cruz Sul	Meridional Tabacos –	U58	58SC	361779	6708041	45	69.2	118.6	0.35	2.9	7.2	0	0,05	9.7	0	
S. Cruz Sul	Meridional Tabacos –	U59	59SC	361837	6708210	45	40.4	0	0.082	23.7	2.4	0	0	6.6	1	
S. Cruz Sul	Meridional Tabacos –	U60	60SC	361846	6708228	45	196.6	0	0.413	29.6	16	4.665	0,05	6.6	4	
S. Cruz Sul	Refeições ao ponto –	U61	61SC	361927	6707604	-	94.5	90.1	0.533	6.6	37.8	0.082	0,06	9.6	1	
S. Cruz Sul	Trevisan Engenharia –	U62	62SC	362513	6709171	40	121.9	0	0.405	34.2	20.2	2.151	0,05	6.8	1	



Cidade	Endereço	Nº Poço	Nº Unisc	Coordenadas		Cota (m)	Bicarbonat (mg/l HCO <sub>3</sub> )	Carbonat (mg/l CO <sub>3</sub> )	Conduct. (mmho/cm)	Dureza (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Íons (mg/l)			pH	Turb. (NTU)	Prof. (m)
				E (m)	N (m)						Cl <sup>-</sup>	Fe <sup>++</sup>	F <sup>-</sup>			
S. Cruz Sul	Frigorífico Excelsior –	U63	63SC	362647	6709052	30	228.5	0	0.488	70.4	25.4	0.016	0,07	7.4	1	
S. Cruz Sul	Frigorífico Excelsior –	U64	64SC	362683	6708967	41	161.5	0	0.569	65.1	78.2	4.133	0,06	7.7	4	
S. Cruz Sul	Frigorífico Excelsior –	U65	65SC	362733	6708966	41	170.3	0	0.43	31.5	31.6	0.056	0,06	7.2	0	
S. Cruz Sul	Sesi – Arroio Grande	U66	66SC	363723	6709150	60	232.9	33	0.562	90.1	18.6	0.04	0,08	8.7	0	
S. Cruz Sul	Edmundo Stülp –	U67	67SC	363488	6708103	80	203.2	0	0.587	9	81.2	0.012	0,06	8	0	
S. Cruz Sul	Sede Social Aliança –	U68	68SC	364724	6708686	96	157.1	46.1	0.437	40.5	8.8	0.062	0,11	9.1	1	
S. Cruz Sul	Célio Kipper – L <sup>a</sup> São	U69	69SC	366360	6708560	140	140.6	0	0.259	43.8	4.1	1.518	0,08	7.7	3	
S. Cruz Sul	Utravarp - L <sup>a</sup> São João	U70	70SC	364496	6707493	-	80.2	74.7	0.284	2.8	2.6	0.06	0,06	9.4	0	
S. Cruz Sul	André Schweickardt –	U71	71SC	365248	6711884	227	26.4	0	0.075	16.4	3.6	0.032	0	6.2	0	
S. Cruz Sul	Estação da CRT –	U72	72SC	365222	671 I(x)2	-	65.9	0	0.132	38.6	3.6	0.066	0	6.9	1	
S. Cruz Sul	Gelson Rodrigues -	U73	73SC	365367	6711062	240	112	0	0.25	70.3	11.9	0.328	0	7.4	5	
S. Cruz Sul	Antônio Nascimento -	U74	74SC	365303	6711385	240	38.2	0	0.075	18.5	6.7	0	0	6.3	0	
S. Cruz Sul	Milton Schweickardt -	U75	75SC	365568	6711960	242	24.6	0	0.116	27.3	7.2	0	0	6.9	1	
S. Cruz Sul	Rubem Kipper - Linha	U76	76SC	365270	6711830	225	54	0	0.126	24.4	43	0	0,06	6.5	1	
S. Cruz Sul	Sede Social CRT -	U77	77SC	366263	6713112	178	31.8	0	0.082	21	5.2	0	0	7.3	0	
S. Cruz Sul	AABB – Trevo L <sup>a</sup> João	U78	78SC	364551	6711745	198	19.7	0	0.078	16.5	6.2	0	0	6.3	0	
S. Cruz Sul	Hélio Hackenhaar -	U79	79SC	367071	6711337	231	30.5	0	0.125	28.2	6.7	0	0	6.8	0	
S. Cruz Sul	Nelson Hackenhaar -	U80	80SC	369423	6712121	240	3.3	0	0.147	36.6	16.6	0	0	5.3	0	
S. Cruz Sul	Egon Wermaver – L <sup>a</sup>	U81	81SC	369288	6712204	228	11	0	0.036	7.5	3.6	0	0	6	0	
S. Cruz Sul	Olíbio Düppen - Linha	U82	82SC	369160	6712009	224	11	0	0.036	4.6	5.2	0	0	6.2	0	
S. Cruz Sul	Beno Walter - Linha	U83	83SC	370750	6712486	183	39.4	0	0.21	50.7	13.9	0.142	0,02	6.4	1	
S. Cruz Sul	Luiz Fwlach - Linha	U84	84SC	370420	6712774	-	29.6	0	0.082	15.5	5.7	0	0	6.4	0	
S. Cruz Sul	Wilfrid Trardach –	U85	85SC	366860	6714443	150	75.8	0	0.167	47	4.3	0.646	0	7.6	17	
S. Cruz Sul	Natura Motel - Linha	U86	86SC	366562	6714225	192	73.9	0	0.156	35.6	3.4	0	0,03	7.4	0	
S. Cruz Sul	Flávio Kohmann -	U87	87SC	366623	6713249	214	4.4	0	0.044	6.7	6.2	0.059	0	5.3	0	
S. Cruz Sul	Pedro Schwengber -	U88	88SC	366529	6712861	200	19.1	0	0.049	6	10	0.135	0	6.4	4	
S. Cruz Sul	Casa da Souza Cruz -	U89	89SC	365172	6712788	246	28.6	0	0.064	17.8	9.1	0.015	0	6.3	0	
S. Cruz Sul	AABB - Linha João	U90	90SC	364663	6713197	220	66	0	0.177	46.1	14.8	0	0	7.2	0	
S. Cruz Sul	Wilson Hoeltz - Linha	U91	91SC	364200	6713106	220	61.1	0	0.12	42.9	3.4	0.003	0,59	6.9	1	
S. Cruz Sul	Iserhardt - Linha João	U92	92SC	364236	6713071	220	50.6	0	0.088	30.6	2.3	0.368	0,59	6.5	8	
S. Cruz Sul	Carlos Brandt – Linha	U93	93SC	363955	6712765	206	138.4	0	0.228	84.9	4.3	0.273	0,68	7.8	1	
S. Cruz Sul	Carlos Brandt – Linha	U94	94SC	363924	6713054	203	139.5	0	0.223	77.7	3.8	0.077	0,67	7.9	0	

Cidade	Endereço	Nº Poço	Nº Unisc	Coordenadas		Cota (m)	Bicarbonat (mg/l HCO <sub>3</sub> )	Carbonat (mg/l CO <sub>3</sub> )	Condut. (mmho/cm)	Dureza (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Íons (mg/l)			pH	Turb. (NTU)	Prof. (m)
				E (m)	N (m)						Cl <sup>-</sup>	Fe <sup>++</sup>	F <sup>-</sup>			
S. Cruz Sul	Anthony Lewis - Linha	U95	95SC	363972	6713390	193	128.2	0	0.208	54.8	3.8	0.105	0,71	7.8	2	
S. Cruz Sul	Alan Wookko - Linha	U96	96SC	363861	6713116	188	145.1	0	0.272	94.8	13.9	0.183	0,69	7.8	1	
S. Cruz Sul	John Rodrigo - Linha	U97	97SC	363534	6713074	180	194.6	13.5	0.355	5.7	11.5	0	0,27	8	0	
S. Cruz Sul	Marten Hienistra -	U98	98SC	363442	6713056	165	172.1	0	0.28	51.5	4.8	0.064	0,97	7.6	2	
S. Cruz Sul	Coop. Agrícola – Linha	U99	99SC	364085	6715994	200	89.6	0	0.181	58.7	9.6	0.011	0	7.3	0	
S. Cruz Sul	Posto Pflug – Centro	U100	100SC	362258	6712624	65	157.5	0	0.089	6.2	26.3	0.917	0,04	7.6	3	
S. Cruz Sul	Eduardo Jeanneret –	U101	101SC	362953	6711721	180	90.6	0	0.179	62	5.7	0	0	7.2	0	
S. Cruz Sul	Cláudio Spengler -	U102	102SC	363153	6711641	184	73.9	0	0.148	44.5	4.3	0.084	0	7.9	6	
S. Cruz Sul	Armin Lederer -	U103	103SC	363058	6711624	186	50.2	0	0.112	31.6	4.8	0.201	0	6.7	3	
S. Cruz Sul	Carlos Vendrúsculo –	U104	104SC	363145	6711909	140	85.5	0	0.177	71	8.1	0	0,82	7.4	1	
S. Cruz Sul	Hotel Antônio's	U105	105SC	361462	6711289	60	164.5	0	0.353	22.2	10.5	0.083	0,02	8.4	1	
S. Cruz Sul	Philipp Morris –	U106	106SC	361339	6711316	60	171.4	19.7	0.348	8.8	9.1	0.013	0,04	8.6	0	
S. Cruz Sul	Philipp Morris –	U107	107SC	361251	6711140	60	93.6	74.9	0.303	2.9	5.7	0.024	0	9.4	0	
S. Cruz Sul	Abastecedora TW	U108	108SC	361135	6711252	60	183.2	13.8	0.393	9.3	10.5	0	0,21	8.7	1	
S. Cruz Sul	Acquacenter –	U109	109SC	362136	6711955	70	171.4	21.7	0.35	5.1	6.2	0	0,04	8.6	1	
S. Cruz Sul	Metalúrgica Mohr –	U110	110SC	362243	6712086	70	128.2	11.2	0.205	6.5	4.8	0.174	0,13	8.2	0	
S. Cruz Sul	Expresso Gaúcho	U111	111SC	362134	6712395	60	151.7	23.6	0.353	4	6.2	0.001	0,51	9.1	0	
S. Cruz Sul	Mercur – Divisão	U112	112SC	362520	6712342	77	142.8	35.5	0.323	3.9	6.2	0.064	0,37	8.9	0	
S. Cruz Sul	Colégio Mauá	U113	113SC	362678	6712611	65	237.4	0	0.566	63.1	40.7	0	1,86	7.7	0	
S. Cruz Sul	Residencial Dona	U114	114SC	362710	6712531	70	166.5	17.7	0.361	3.8	8.1	0	1,43	8.8	0	
S. Cruz Sul	Residencial Antares	U115	115SC	362553	6712792	63	184.5	31.5	0.358	4.5	8.1	0	0,98	8.7	0	
S. Cruz Sul	Anton Alles Ltda	U116	116SC	362186	6712885	57	155.6	0	0.342	8.2	8.6	0	0,98	8.1	0	
S. Cruz Sul	Anton Alles Ltda –	U117	117SC	362195	6712933	53	104.6	60.8	0.265	6.6	7.7	0	0,24	9.3	0	
S. Cruz Sul	Isidoro Anton – Rio	U118	118SC	362225	6712324	63	152.7	9.8	0.317	3.9	5.3	0.007	0,27	8.7	0	
S. Cruz Sul	Maria Arend – Rio	U119	119SC	362234	6712537	63	166.5	19.7	0.383	9.2	12.9	0.034	0,74	8.8	1	
S. Cruz Sul	Esporte Clube Santa	U120	120SC	362448	6712568	70	36.4	0	0.09	18.7	4.8	0.036	0	7.2	2	
S. Cruz Sul	Hélio Alles – Gaspar	U121	121SC	362219	6712745	63	174.4	9.8	0.405	9.6	13.9	0	1,41	8.6	1	
S. Cruz Sul	Sauna – Avenida dos	U122	122SC	361904	6712787	50	160.6	19.7	0.414	8.6	16.8	0	1,1	8.7	1	
S. Cruz Sul	Parthenon Aquarius Flat	U123	123SC	361793	6712483	50	158.6	25.6	0.378	4.9	7.2	0	0,68	8.8	0	
S. Cruz Sul	Restaurante Bierhaus	U124	124SC	361689	6712484	50	152.7	0	0.369	12.4	28.7	0.037	1,1	8	1	
S. Cruz Sul	Couros Koppe	U125	125SC	361113	6712912	40	158.6	37.4	0.51	6	23.4	0	2,28	9.1	0	
S. Cruz Sul	Auto Posto 2001 Ltda	U126	126SC	361019	6712847	40	188.1	13.8	0.543	18.4	34.5	0.003	0,32	8.5	1	

Cidade	Endereço	Nº Poço	Nº Unisc	Coordenadas		Cota (m)	Bicarbonato (mg/l HCO <sub>3</sub> )	Carbonato (mg/l CO <sub>3</sub> )	Condut. (mmho/cm)	Dureza (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Íons (mg/l)			pH	Turb. (NTU)	Prof. (m)
				E (m)	N (m)						Cl <sup>-</sup>	Fe <sup>++</sup>	F <sup>-</sup>			
S. Cruz Sul	Condomínio Costa	U127	127SC	361403	6714206	127	137.9	7.9	0.276	59.4	4.8	0	1	8.3	0	
S. Cruz Sul	José Pappen	U128	128SC	362764	6711461	123	165.5	0	0.312	51.1	8.1	0.037	0,29	7.4	0	
S. Cruz Sul	Stadtbus – Garagem	U129	129SC	361045	6712919	40	247.2	15.8	0.69	40.7	66	0.014	1,08	8.6	0	
S. Cruz Sul	Marmoraria Santa Cruz	U130	130SC	361020	6713037	40	210.8	3.9	0.477	6.2	20.6	0	1,48	8.6	0	
S. Cruz Sul	Esporte Clube Avenida	U131	131SC	360586	6712974	40	266.9	0	0.555	38	30.2	0.026	1,1	7.7	0	
S. Cruz Sul	Philipp Morris –	U132	132SC	361549	6712107	60	152.7	31.5	0.355	6.2	15.3	0.051	0,24	9	1	
S. Cruz Sul	Backes Lambert	U133	133SC	361232	6711797	56	83.7	0	0.18	29.9	10	0.047	0,3	7.8	0	
S. Cruz Sul	Souza Cruz – Centro	U134	134SC	361333	6710895	62	171.4	21.8	0.356	7.5	6.7	0.054	0,3	8.8	1	
S. Cruz Sul	UNISC – Centro	U135	135SC	361460	6712779	45	112.3	63	0.388	3.4	17.7	0.042	1,28	9.5	0	
S. Cruz Sul	Parque da Ocktoberfest	U136	136SC	361708	6712479	50	18	0	0.081	29.3	4.3	0.038	0,94	6.8	1	
S. Cruz Sul	Metalurgia Mohr –	U137	137SC	362935	6713211	70	184.3	22.5	0.344	5.7	13.9	0	0,17	8.6	0	
S. Cruz Sul	Colégio Sagrado	U138	138SC	362001	6711447	77	18.7	0	0.067	17.8	3.8	0.181	1,01	6.3	1	
S. Cruz Sul	Hospital Santa Cruz	U139	139SC	361785	6711167	75	157.6	23.6	0.328	2.1	10.5	0	0,1	8.6	0	
S. Cruz Sul	Posto Texaco – A.	U140	140SC	361887	6711177	75	762.4	13.8	0.333	7	9.6	0	0,2	8.6	0	
S. Cruz Sul	Leonardo Kochler	U141	141SC	360575	6708238	70	156.6	5.9	0.303	5.8	7.7	0.007	0,13	8.6	1	
S. Cruz Sul	CMI – Indústria	U142	142SC	360008	6709573	110	100.5	0	0.189	2.9	5.3	0.022	0	7.5	0	
S. Cruz Sul	Praia dos Folgados	U143	143SC	358158	6712824	35	67.5	0	0.141	19	5.7	0.188	0,07	6.6	2	
S. Cruz Sul	Transportadora	U144	144SC	360557	6713105	40	330.9	0	0.711	94	44.5	0.056	0,4	8.2	1	
S. Cruz Sul	Milton Vogt – Rua José	U145	145SC	362484	6713302	50	212.6	0	0.371	96	14.4	0	0,88	7.7	0	
S. Cruz Sul	Nilo Frantz – Rua José	U146	146SC	362485	6713284	50	202.9	0	0.374	48.9	9.1	0	1,1	7.9	0	
S. Cruz Sul	Sociedade Ginástica	U147	147SC	361971	6711861	68	188.1	9.8	0.433	36.9	26.8	0.015	0,4	8.6	0	
S. Cruz Sul	Edifício Monte Carlo	U148	148SC	361975	6710938	83	167.4	11.8	0.34	3.3	10	0.163	0,1	8.7	0	
S. Cruz Sul	Padaria Pritsch	U149	149SC	361923	6710748	83	173.4	9.8	0.346	3.8	9.6	0.017	0,14	8.7	0	
S. Cruz Sul	Geraldo Dallagnese	U150	150SC	361974	6710774	83	138.9	9.8	0.335	24.7	22.5	0.051	0,68	8.2	2	
S. Cruz Sul	Klemm e Cia – Ao lado	U151	151SC	361557	6710759	70	169.4	11.8	0.345	3.3	8.6	0.03	0,08	8.7	0	
S. Cruz Sul	Klemm e Cia – Ao lado	U152	152SC	361640	6710807	70	167.4	13.8	0.343	3.1	9.1	0.006	0,07	8.7	1	
S. Cruz Sul	Floricultura Berger	U153	153SC	360897	6711070	62	209.8	13.8	0.43	16.3	10	0.044	0,3	8.5	0	
S. Cruz Sul	Floricultura Berger –	U154	154SC	360821	6711039	62	241.3	15.8	0.523	37.6	16.8	0.039	0,2	8.6	2	
S. Cruz Sul	Tabacos Boetcher e	U155	155SC	361525	6708312	40	205.9	0	0.382	127.6	19.1	0.083	0,59	6.8	2	
S. Cruz Sul	CTIL – Distrito	U156	156SC	361682	6707940	-	117	33.8	0.245	6.9	3.4	0.011	0,63	8.8	1	
S. Cruz Sul	Phillip Morris Gráfica –	U157	157SC	362070	6706842	-	142.8	40.5	0.307	2.6	5.7	0	0,63	9.2	0	
S. Cruz Sul	Condomínio	U158	158SC	361689	6709433	75	125.1	0	0.23	6	7.7	0	0,55	7.9	1	

Cidade	Endereço	Nº Poço	Nº Unisc	Coordenadas		Cota (m)	Bicarbonat (mg/l HCO <sub>3</sub> )	Carbonat (mg/l CO <sub>3</sub> )	Condut. (mmho/cm)	Dureza (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Íons (mg/l)			pH	Turb. (NTU)	Prof. (m)
				E (m)	N (m)						Cl <sup>-</sup>	Fe <sup>++</sup>	F <sup>-</sup>			
S. Cruz Sul	Posto Batalhão –	U159	159SC	361817	6710299	70	201.9	0	0.37	41.6	12	0	0,73	8	2	
S. Cruz Sul	Multiloja Ltda	U160	160SC	361727	6710429	75	367.9	40.5	1.056	20.8	160.3	6.892	1	8.7	64	
S. Cruz Sul	Soder Hotel – Centro	U161	161SC	361909	6711334	70	164.5	13.8	0.351	5.5	9.1	0	0,28	8.7	0	
S. Cruz Sul	UNISC – Ao lado da	U162	162SC	360785	6714019	62	150.8	63	0.44	3.3	11	0.161	2,38	8.8	0	
S. Cruz Sul	UNISC – Ao lado da	U163	163SC	361003	6713861	53	165.4	60.8	0.423	5.9	9.6	0.462	1,55	8.8	2	
S. Cruz Sul	Célia Bredorf	U164	164SC	362148	6713662	70	112.5	0	0.173	69.8	2.9	0.2	0,72	7.5	5	
S. Cruz Sul	Ivo Guterres de	U165	165SC	362157	6712249	63	596.2	0	0.888	220.9	25.8	1.341	0,46	7.5	1	
S. Cruz Sul	Iarte Adam	U166	166SC	362967	6712030	120	200	0	0.389	30.4	10.5	0	0,68	7.5	1	
S. Cruz Sul	Günter Schuttemberg	U167	167SC	362878	6712065	110	303.8	0	0.493	189.4	13.9	0	0,74	7.8	1	
S. Cruz Sul	Arlindo Müllich	U168	168SC	362887	6712033	117	21.4	0	0.089	247	4.3	0.173	1	7.1	2	
S. Cruz Sul	Oldemar Fries	U169	169SC	362855	6712050	114	92.25	0	0.159	12.6	4.8	0	0,15	7.1	0	
S. Cruz Sul	John Army Parnow	U170	170SC	362978	6711926	135	173.2	0	0.291	122.2	5.3	0.057	0,62	9.2	1	
S. Cruz Sul	Mecânica Frantz –	U171	171SC	362333	6709114	35	161.5	0	0.327	114.9	14.4	0.042	0	7.8	1	
S. Cruz Sul	Etvinho Frantz – Arroio	U172	172SC	362278	6709128	37	105.4	0	0.284	9	19.1	0.015	0	7.9	0	
S. Cruz Sul	Leonido Grüner –	U173	173SC	362334	6709043	30	152.7	0	0.363	15.8	121.1	0.05	0	8	1	
S. Cruz Sul	Padaria Sehn – Vila	U174	174SC	360053	6711001	40	194	9.8	0.389	19.8	11.5	0	0,2	8.6	0	
S. Cruz Sul	Francisco Kliemann	U175	175SC	362282	6711771	75	191.2	18	0.361	19.8	11.5	6.543	0,69	8.4	36	
S. Cruz Sul	Clube União – Sede	U176	176SC	362944	6714029	206	39.4	0	0.099	37.3	4.8	0.396	1	6.9	3	
S. Cruz Sul	Jardim Europa	U177	177SC	363031	6714617	184	47.3	0	0.094	33.4	1.9	0.096	0,6	6.9	2	
S. Cruz Sul	Linha Seival – Próximo	U178	178SC	373577	6721532	80	128	21.7	0.356	6.3	7.7	0.006	3,61	8.8	1	
S. Cruz Sul	Winibaldo Schster –	U179	179SC	373414	6718860	57	210.8	0	0.386	81.5	8.8	0.603	0	7.8	2	
S. Cruz Sul	Cerro Alegre Alto	U180	180SC	369226	6708645	240	32.6	0	0.07	19.2	6.2	0.076	0,07	6.1	3	
S. Cruz Sul	Sociedade Hídrica –	U181	181SC	365980	6715751	224	99	0	0.161	51.6	6.2	0	0,13	7	1	
S. Cruz Sul	Motel La Maison	U182	182SC	361207	6715669	91	40.5	0	0.092	13.7	9.6	0.283	0,02	6.6	5	
S. Cruz Sul	Beno Krause – Rua	U183	183SC	360345	6711065	40	247.5	18	0.471	22.9	12	0.007	0,76	8.5	1	
S. Cruz Sul	Milton Dreher – Rua	U184	184SC	361562	6712863	45	18	0	0.067	23.2	3.8	0.052	0,9	6.5	2	
S. Cruz Sul	Trevo de Monte	U185	185SC	364839	6718486	220	172.1	0	0.307	85.8	29.7	0.032	0,31	7.5	0	
S. Cruz Sul	Waldemar E. Theisen –	U186	186SC	364839	6709415	115	157.5	0	0.089	6.2	26.3	0.917	0,04	7.6	3	
Ven. Aires	Rede Hídrica Santa	U187	1VA	385294	6732461	-	144	0	0.259	83.9	1.4	0.118	0,12	7.9	0	42
Ven. Aires	Rede Hídrica Santa	U188	2VA	384742	6733727	119	97.9	0	0.202	90	3.4	0.302	0	7.4	0	
Ven. Aires	Rede Hídrica Santa	U189	3VA	384046	6735109	120	167.6	0	0.311	116.7	5.3	0.249	0	7.4	1	97
Ven. Aires	Rede Hídrica Linha	U190	4VA	381494	6732946	136	182.4	0	0.323	118.8	6.7	0	0	7.2	0	86

Cidade	Endereço	N° Poço	N° Unisc	Coordenadas		Cota (m)	Bicarbonato (mg/l HCO <sub>3</sub> )	Carbonato (mg/l CO <sub>3</sub> )	Condut. (mmho/cm)	Dureza (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Íons (mg/l)			pH	Turb. (NTU)	Prof. (m)
				E (m)	N (m)						Cl <sup>-</sup>	Fe <sup>++</sup>	F <sup>-</sup>			
Ven. Aires	Rede Hídrica Linha 17	U191	5VA	382602	6730824	85	59.3	0	0.139	35.3	6.7	1.463	0	6.9	1	59
Ven. Aires	Linha Travessa	U192	6VA	387382	6729990	94	85.7	0	0.177	39.6	6.2	0.237	0	7.1	0	90
Ven. Aires	Escola de Vila Palanque	U193	7VA	393131	6727431	97	56	0	0.225	62.8	13.9	0	0	6.8	0	
Ven. Aires	F.C. de Vila Palanque	U194	8VA	393573	6726886	80	70.3	0	0.1	39.9	7.2	10.71	0	6.6	5	132
Ven. Aires	Esc. Dom Pedro II –	U195	9VA	378814	6717993	60	19.7	0	0.615	41.6	16	0	0	6	1	
Ven. Aires	Rede Hídrica	U196	10VA	375999	6722005	93	116.2	29.6	0.324	4.7	7.7	0.097	2,34	9.1	1	148
Ven. Aires	Rede Hídrica Vila	U197	11VA	375073	6720468	83	101.5	39.4	0.324	9.5	8.8	0	3,4	9.1	0	130
Ven. Aires	Esc. Helena Bohr – Vila	U198	12VA	386348	6738639	-	136.9	0	0.27	98.4	11.9	0	0	7.2	0	86
Ven. Aires	Paludo – Vila	U199	13VA	386018	6738606	-	135.9	0	0.272	98.9	11.9	1000	0	7.2	0	
Ven. Aires	Wickert – Vila	U200	14VA	385844	6736967	-	119.2	0	0.212	73.3	4.1	0	0	7.7	0	
Ven. Aires	Romeu Feiks – Linha	U201	15VA	383054	6740484	-	164.5	0	0.299	132.8	11.9	0	0	7.4	0	
Ven. Aires	Linha Duvidosa	U202	16VA	382662	6738478	-	147.8	0	0.309	117	12.9	0	0	7.5	0	97
Ven. Aires	Esc. São Miguel –	U203	17VA	383789	6737201	-	174.4	0	0.308	168.1	6.7	0	0	7.8	0	
Ven. Aires	Esc. Linha Andréas	U204	18VA	379750	6741069	-	165.9	0	0.358	140.3	16.8	0.254	0,22	7.2	1	123
Ven. Aires	Olmiro Schmidt – Linha	U205	19VA	378236	6741751	-	61.5	31.5	0.195	38.1	13.4	0	0,41	8.5	0	
Ven. Aires	E.E.1° Grau Sebastião	U206	20VA	375632	6738744	-	9.9	0	0.03	5	4.3	0.217	0	7	5	
Ven. Aires	Escola São Judas Tadeu	U207	21VA	385380	6726939	80	66	25.6	0.774	8.9	69.4	0	6,97	8.9	0	80
Ven. Aires	Assoc. Grupo	U208	22VA	385400	6727857	76	63	31.5	0.831	9.6	63.2	0	7,86	8.9	0	145
Ven. Aires	Adolfo Büchner –	U209	23VA	388769	6728858	120	71.4	0	0.156	40.4	10	0	0	7.7	0	
Ven. Aires	Soc. Abastecedora –	U210	24VA	395532	6721424	100	106.4	31.5	0.508	7.3	38.3	0	4,48	8.9	0	176
Ven. Aires	ADRIANA Koth –	U211	25VA	392420	6719151	63	33.5	0	0.13	17.6	12.4	0	0,06	6.5	1	
Ven. Aires	Laura Jantsch - Estância	U212	26VA	392395	6719169	63	31.5	0	0.094	2.9	11.9	1.345	0	6.4	4	
Ven. Aires	Esc. Rui Ramos – Linha	U213	27VA	393140	6712930	50	243.3	0	0.526	162.6	23.3	0.935	0	7.9	2	
Ven. Aires	Breno Kwies Linha	U214	28VA	393221	6712898	54	145.8	25.6	0.781	7.1	125.2	0.019	2,56	8.8	0	
Ven. Aires	Leoni Chaves - Linha	U215	29VA	393312	6712591	40	220.6	0	0.528	218	17.1	0.01	0	7.8	0	
Ven. Aires	Amaro Dorneles - Linha	U216	30VA	394357	6712330	25	125.1	21.7	0.751	8.8	127.3	0	2,69	8.9	0	
Ven. Aires	Sérgio da Silva - Linha	U217	31VA	393076	6712184	30	108.4	15.8	1.38	21.4	307.4	0.099	4,13	8.6	0	85
Ven. Aires	Odécio Martins - Linha	U218	32VA	393026	6712065	37	195	0	0.446	119.8	11.4	0	0	8.1	0	
Ven. Aires	Parque do Chimarrão –	U219	33VA	384003	6720404	50	6.8	0	0.066	13.5	5.3	0.131	0,05	5.3	1	
Ven. Aires	Expresso Cruzador –	U220	34VA	384042	6720065	60	69	0	13.470	122.5	188.9	0.049	0,4	7.6	0	
Ven. Aires	Dimon Exp. – Entrada	U221	35VA	384451	6721879	76	26.6	9	0.058	7.9	7.2	0	0	6.3	0	
Ven. Aires	Posto Shell – Entrada	U222	36VA	384492	6723172	65	56.2	0	0.129	13.2	6.7	0.102	0	6.5	0	

Cidade	Endereço	Nº Poço	Nº Unisc	Coordenadas		Cota (m)	Bicarbonat (mg/l HCO <sub>3</sub> )	Carbonat (mg/l CO <sub>3</sub> )	Conduct. (mmho/cm)	Dureza (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	Íons (mg/l)			pH	Turb. (NTU)	Prof. (m)
				E (m)	N (m)						Cl <sup>-</sup>	Fe <sup>++</sup>	F <sup>-</sup>			
Ven. Aires	Universal Leaf Tabacos	U223	37VA	383690	6723270	40	39.4	0	0.094	12.1	8.3	0	0	6.6	0	
Ven. Aires	Universal Leaf Tabacos	U224	38VA	381747	6723257	70	46.3	0	0.288	21.9	33.6	0.085	0,15	6.9	0	
Ven. Aires	Sova – Sociedade	U225	39VA	384143	6724055	40	69.8	0	0.184	36.9	12.9	0.175	0	6.5	0	
Ven. Aires	Esporte Clube Guarani	U226	40VA	384021	6724232	40	90	0	0.232	51.9	17.2	0.545	0	6.6	0	
Ven. Aires	Posto Ipiranga – Rua	U227	41VA	384494	6723523	57	42.8	0	0.095	3.4	3.8	0.571	0	6.1	1	
Ven. Aires	Pedro Silva – Linha	U228	42VA	390931	6714312	40	157.6	7.9	0.647	71.7	61.1	0.008	1,87	8.5	0	
Ven. Aires	Manuel Azambuja –	U229	43VA	391119	6714340	40	185.2	0	0.541	64.1	35.7	0	1,81	8.3	0	
Ven. Aires	Odécio Silva – Linha	U230	44VA	391251	6714304	40	212.8	0	0.481	84.4	16	0	1,14	8.2	0	
Ven. Aires	Esc. São Brás – Vila	U231	45VA	378459	6730068	95	168.1	0	0.295	59	5.3	0	0	8.1	1	96
Ven. Aires	Alcido Reis – Vila	U232	46VA	378141	6729937	50	140.6	0	0.234	50.7	2.9	0	0	7.4	0	
Ven. Aires	Arthur Schendler – Vila	U233	47VA	379657	6730545	-	31.9	0	0.227	79.1	14.5	0.24	0	7	1	
Ven. Aires	Assoc. Hídrica Vila	U234	48VA				139.5	0	0.271	106.9	6.7	0	0	7.7	1	
Ven. Aires	Esc. Cristiano Bencke –	U235	49VA	373856	6731687	117	180.2	0	0.313	39.7	7.6	0	0	8.3	0	
Ven. Aires	Rede Hídrica Centro	U236	50VA				128	27.6	0.268	12.8	7.2	0	0	8.5	0	117
Ven. Aires	Rede Hídrica Linha	U237	51VA				136.2	35.2	0.319	4.6	8.1	0.014	0,24	8.9	0	
Ven. Aires	Strauss Motel	U238	52VA	380498	6718420	40	58.1	0	0.092	41.6	41	0	0	7.5	1	
Ven. Aires	Rede Hídrica Bela Vista	U239	53VA				130	0	0.234	9.5	5.2	0	0	7.3	0	102

**TABELA 4**  
**Cadastro de Poços Tubulares HIDROGEO**

Nºdo Poço	Nº Hidgeo	Cidade	Coordendas		Prof. (m)	Data med. NE dia/mês/ano	N.E. (m)	Vazão (l/h)	Data col. H <sub>2</sub> O dia/mês/ano	Cor (uH)	Turbidez (NTU)	pH	Alcalinidade (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)
			E (m)	N (m)										
H1	438	S. Cruz Sul	-	-	98	22/6/1993	43,52	6080						
H2	462	S. Cruz Sul	361375	6712055	120	4/10/1993	29,10	10150						
H3	466	S. Cruz Sul	362017	6711221	111	25/10/1993	50,80	6300						
H4	479	S. Cruz Sul	-	-	72	29/11/1993	13,00	25000						
H5	852	S. Cruz Sul	361526	6714481	125	20/12/1997	72,00	6000	26/9/1997			9,1	202,00	246,00
H6	883	Ven. Aires	394292	6718657	150	3/4/1998	43,00	9000	19/6/1998	5	3,00	8,7	116,00	142,00
H7	1063	S. Cruz Sul	361335	6711919	120	13/8/1999	34,00	38500						
H8	1193	S. Cruz Sul	362729	6712665	100	26/4/2000	65,23	5140	8/5/2000	15	4,00	8,0	191,80	201,30
H9	1195	S. Cruz Sul	362729	6712665	90	27/4/2000	46,00	5530	8/5/2000	15	2,20	8,2	138,60	253,00
H10	1227	S. Cruz Sul	360508	6711356	80	5/7/2000	0,00	36000	20/6/2000		8,80	7,3	279,00	279,00
H11	1254	Ven. Aires	363114	6704534	80	1/9/2000	22,55	14400	14/10/2000	1	4,86	8,2	144,60	169,17
H12	1328	S. Cruz Sul	362317	6711270	81	9/2/2001	55,30	6540	23/2/2001	1	0,83	9,0	173,30	191,40
H13	1341	S. Cruz Sul	362195	6711900	80	1/3/2001	40,50	3000	21/3/2001	1	4,00	8,5	204,29	22,00
H14	1452	S. Cruz Sul	359843	6711308	120	5/1/2002	33,00	20000	22/1/2002	15	8,54	9,9	212,80	167,22
H15	1458	S. Cruz Sul	362797	6710289	146	29/1/2002	92,72	4730	13/2/2002	10	1,12	8,0	161,59	189,90
H16	1545	S. Cruz Sul	363171	6711484	104	13/1/2003	64,50	3520	29/1/2003	1	0,60	6,9	55,33	67,45
H17	1558	S. Cruz Sul	365289	6702737	110	9/11/2002	47,50	30000	19/12/2002	10	3,94	6,7	60,64	73,91
	Dureza	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>+++</sup>	Fe <sup>++</sup>	Mn <sup>++</sup>	Sílica	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	S.T.	Cond. Esp.
	(mg/l CaCO <sub>3</sub> )	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l St)	(umho/cm)
H5	6,00	1,20	0,73	1,00	10,00	0,20	6,30		0,05		11,00	20,00		510,00
H6	14,10	1,11	0,50	2,30	24,00	1,40	106,00	0,71	0,41	0,03	5,30	155,00	119,00	600,00
H7														
H8	8,08	1,80	0,14	0,73	19,80		94,00	0,20	0,08	0,01		15,75		560,00
H9	12,12	2,70	0,23	1,06	42,95		124,00	0,20	0,18	0,01		24,17	310,80	419,00
H10	178,00	3,71	0,87	0,25	40,00	0,49	21,50	0,03	0,46	0,03	8,48	22,00		426,00
H11	11,60	2,98	0,87	0,27	4,86		90,00	0,06	0,17	0,01		8,82		175,60
H12	11,50	3,26	0,78	0,38	13,47		34,00	0,11	0,24	0,01		5,69		330,00
H13	20,00	2,76	3,05	0,51	12,26		195,00	0,23	0,12	0,01		13,15		411,00
H14	17,03	2,55	2,48	0,97	9,77		132,50	0,09	0,09	0,13		26,38		308,00
H15	8,94	2,89	0,40	0,30	13,49		185,00	0,05	0,24			14,60		317,00
H16	66,52	14,82	6,87	0,71	10,06		16,00	0,06	0,11	0,08	1,00	9,82	72,00	151,10
H17	11,92	3,39	0,80	0,27	2,44		43,00	0,07	0,16	0,05	35,04	7,07	45,00	94,60

**TABELA 5 -  
Cadastro Poços Tubulares SOPS**

N° poço	N° SOPS	Município	Localidade	Coordenadas		Cota (m)	Prof. (m)	Diam. ( ' )	Vazão (m³/h)	NE (m)	ND (m)	pH	Cor (mg/l Pt)
				X (m)	Y (m)								
So1	2343/HRV1	Venâncio Air	Eral	383379	6721173	61	100	4	1	3,12	43,12	6,8	3
												6,8	3
So2	2366/CC11	Sta Cruz do	Rincão São Lucas				94	4	2,5	31,6	50,12	9,9	3
So3	2404/RVA1	Sta Cruz do	São José da Reserva				52	4	4	24,35	38	6	3
So4	2405/OLI1	Sta Cruz do	Rincão dos Oliveiras				44	4	10	17,06	25	8,3	2
So5	2410/AAT1	Sta Cruz do	Cerro Alegre Alto				102	4	9	3,9	45	5,7	3
So6	2552/SIM1	Sta Cruz do	Seminário				180	6	0,5	14,73	23	6,5	3
So7	2749/CRB 2	Venâncio Air	Linha Cerro do Boi	389464	6717272	127	17						
So8	2786/ SEV 2	Sta Cruz do	Linha Sete de Setembro	358323	6720171								
So9	2838/SWA1	Venâncio Air	Santana				84	6	30	4,5	19	8	3
So10	2863/ SEV 3	Sta Cruz do	Linha Sete de Setembro	358917	6719008								
So11	2865/EML1	Venâncio Air	Linha Santa Emília	383930	6729507	87	90	6,5	13	1,06	7,5	7,1	0
So12	2866/JUN1	Venâncio Air	Linha 17 de Junho Alto	381311	6731128	113	30	6,5	22	2,49	1,51	7	0
So13	2882/DJN1	Venâncio Air	Linha 17 de Junho				59	6	10	1,2	4	7,7	3
So14	2948/BTT 1	Venâncio Air	Coronel Brito	388491	6722986	38	142						
So15	3273/MFO 2	Venâncio Air	Marechal Floriano	383907	6728033	88	56						
So16	3901/ ALV 2	Sta Cruz do	Monte Alverne	370284	6728413								
So17	3902/ ALV 3	Sta Cruz do	Monte Alverne	369272	6728125								
So18	3903/QNA1	Sta Cruz do	Linha Nova Alta				54	6,5	12	10,06	21,34	6,6	2
So19	4130/EML2	Venâncio Air	Santa Emília	385202	6730864	84	48	6	4	1,7	12,83	7,4	2
So20	4254/OLB1	Venâncio Air	Linha Olavo Bilac	383798	6726830	79	52	4	5	1,88	31,7	7,6	2
So21	4331/CLD1	Sta Cruz do	Linha Antão	367073	6727615		216	6,5	3,5	136,31	164,91	7,7	0
So22	4388/CBL3	Venâncio Air	Centro Linha Brasil	374534	6732127		137	6,5	5	67,46	72,81	8,2	2
So23	4482/PIK 1	Venâncio Air	Picada Nova	399788	6722331	24	140						
So24	4532/RSZ3	Venâncio Air	Rincão dos Souza	391468	6716153	56	140	4	2	39,57	95,69	8,3	2
So25	4560/PSJ1	Sta Cruz do	Paredão São Nicolau	361721	6745023		230	6,5	3	3,27	83,05	7,1	25
So26	4574/VTP1	Venâncio Air	Picada Tatu/Linha Teresinha	387207	6737401	124	30	6,5	9	1,57	7,08	7,3	0
So27	4575/VKA 1	Venâncio Air	Vila Teresinha	385114	6738605	104	110						
So28	4583/LVC1	Venâncio Air	Linha Travessa	385576	6728313	69	62	6,5	6	2,17	27,37	7,6	5
												8,8	25
So29	4625/FNR1	Sta Cruz do	Linha Felipe Neri	364382	6727390		174	6,5	2	96,98	120,54	8,8	0
So30	4629/GRP 1	Venâncio Air	Grão Pará	385531	6727819	62	38						



° do poço	Turbidez (NTU)	Alc. Total (mg/l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	Dureza (mg/l)	F <sup>-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	Fe <sup>++</sup> (mg/l)	Mn <sup>++</sup> (mg/l)	Ca <sup>++</sup> (mg/l)	Mg <sup>++</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	Mat. Org (mg/l)	SDT (mg/l)	Cond. µmhos/cm
So1	1,7	71	87		46	0,1	6	0,1	0,75	13	4	16	0,9		0,6	137	161
	2,6	72	88		60	0,2	3	0,4	0,4	15	6	9	0,8	1,7	0,4	112	172,8
So2	2,2	151	101	41	9	0,40	16	0,1	0,03	3	0,1	80	0,6	10,8	0,4	230	365
So3	1,8	26	32		19	0,10	4	0,3	0,03	6	0,9	8	1,2		0,7	93	79,3
So4	1	129	148	5	39	0,00	3	0,0	0,03	14,0	0,8	45,0	2,7		0,6	176	249
So5	1,7	7	8		7			0,0	0,03			2	1,4		0,8	43	29
So6	2,1	20	24		18	0,00	4	0,0	0,03	4	2	4	2,6		0,8	83	62
So7																	
So8																	
So9	0,4	133	162		84	0,30	5	0,0	0,00	24	6	27	0,3		0,6	182	256
So10																	
So11	0,6	74	90		75	0,10	1	0,0	0,03	18	8	6	0,7		0,3	121	165,4
So12	0,7	64	78		67	0,10	1	0,0	0,03	14	7	6	1,5		0,5	117	151,1
So13	1,1	192	234		77	0,10	14	0,0	0,00	17	8	9	0,6		0,4	150	183
So14						0,40											
So15																	
So16																	
So17																	
So18	0,6	116	142		101	0,20	4	0,0	0,03	24	10	10	0,1		0,6	151	219
So19	0,5	107	131		93	0,00	3	0,0	0,01	27,0	6	12,0			0,4	167,0	221
So20	2,2	148	181		110	0,40	1	0,0	0,03	34	6	19	0,4	3,7	0,5	210	295
So21	0,5	152	185		81	0,50	11	0,0	0,00	27	3	52		20,3	0,5	264	373
So22	0,5	165	201		132	0,30	4	0,0	0,03	33	12	18	0,2	1,6	0,8	210	318
So23						5,35											
So24	1	178	210	4	28	4,50	8	0,2	0,01	9	1	223		163	0,6	638	1074
So25	2,7	79	96		48	0,90	2	0,7	0,6	13	4	9			0,8	127	163
So26	0,4	163	199		161	0,40	8	0,0	0,01	37	17	17			0,6	206	355
So27																	
So28	3,4	122	149		110	0,40	2	0,1	0,00	24	13	11			0,5	158	235
	11	103	109	8	15	0,90	4	0,7	0,03	4	0,8	43	0,2	3,3	0,6	203	216
So29	0,3	175	179	17	6	0,20	4	0,0	0,00	2	0,6	84		5,1	0,3	242	348
So30						1,00											

**TABELA 6**  
**Cadastro de Poços Tubulares SIAGAS**

N° Poço	N° Siagas	LOCAL	UTMN	UTME	PROPRIETÁRIO	PROF.	DATAQUI	LAB	CONDELE	COR	TURBI
			(m)	(m)		(m)			(umhos/cm)		
Si1	9SC-01-RS	SEDE MUNICIPAL-VILA NOVA	6707885	362490	SUDESUL-MINTER	180	15/09/1986	SUTRA	280,50	3,00	1,8
Si2	9SC-02-RS	DISTRITO INDUSTRIAL	6706700	362630	SUDESUL-MINTER	178	24/10/1986	SUTRA	1070,30	3,00	0,4
Si3	9SC-03-RS	SEDE MUNICIPAL	6706500	363175	SUDESUL-MINTER	170	17/10/1986	SUTRA	793,10	7,00	7,4
Si4	9SC-04-RS	RUA EUCLIDES KLIMANN	6709825	362125	SUDESUL MINTER	170	29/09/1986	SUTRA	559,90	3,00	1,6

N° Poço	R.V.	R.F.	Totais	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>++</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Mn <sup>++</sup>	DUREZA	Fe <sup>++</sup>	F <sup>-</sup>
	(mg/l)	(mg/l)		(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)		(mg/l)	(mg/l)
Si1	124,30	258,10	173,00	120,80	1,80	44,40	30,00	0,03	6,00	0,10	0,30
Si2	33,00	746,30	136,00	104,90	7,00	30,00	166,00	0,03	26,00	0,10	0,70
Si3	81,40	524,30	136,00	114,70	6,20	25,20	107,00	0,03	19,00	0,20	0,50
Si4	120,20	264,40	177,00	142,70	2,80	36,00	46,00	0,03	9,00	0,10	0,30

N° Poço	Mg <sup>++</sup>	OCONSUM	pH	K <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup>	S.T.	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Diam.
	(mg/l)			(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l St)	(mg/l)	
Si1	0,50	1,40	9,60	0,30	19,20	118,00	382,40	38,80	8
Si2	2,60	0,70	9,20	0,70	16,00	232,00	779,30	216,40	8
Si3	1,20	0,60	9,20	0,50	20,60	178,00	605,70	147,30	8
Si4	0,50	0,50	9,60	0,40	17,70	130,00	384,60	48,60	8

**TABELA 7**  
**Cadastro de Poços Tubulares Adicionais**

<b>n° poço</b>	<b>Município</b>	<b>Localidade</b>	<b>Coord. X</b>	<b>Coord. Y</b>	<b>Cota</b>	<b>Profundidade</b>	<b>Fluoreto</b>	<b>Uso</b>
A1	Ven. Aires	Rede hídrica Cerro N	396900	675750	82	148	5,8	comunitário
A2	Ven. Aires	Venâncio Fogões	382656	6722667	70	120	4,1	industrial
A3	Ven. Aires	Petropar embalagens	384328	6720132	62			industrial
A4	Ven. Aires	Loteamento Sol Nasc	386562	6723157	72		5,5	comunitário
A5	Ven. Aires	Cimentos Kessler	383106	6722555	60	90		dom. ind.
A7	Ven. Aires	Balneário Arenhardt	385079	6728520	94	161, 64 (ba)	6,1	doméstico
A8	Ven. Aires	Linha Travessa	388203	6728305	75	113		comunitário
A9	Ven. Aires	Linha Cerrito	396127	6723054	77	66, 35 (ba)	0,2	comunitário
A10	Ven. Aires	Ass. Híd. S. José - E.	396010	6722144	100	156	4,5	comunitário
A11	Ven. Aires	Posto Peteba	396029	6719005	40	140	4	industrial
A12	Ven. Aires	Picada Nova	401273	6722635	17	137		comunitário
A13	Ven. Aires	Tangerinas	378571	6720975	70	37	2,3	comunitário
A14	S. Cruz Sul	Linha Armando	373775	6722116	149	140		comunitário
A15	S. Cruz Sul	Pinheiral	367652	6715310	204	0, 12 (ba), 8 (ar)		comunitário
A16	S. Cruz Sul	Big House	363731	6715174	216			comunitário
A17	S. Cruz Sul	Linha Rio Pardinho	358709	6718940	48	180		
A18	S. Cruz Sul	Floricultura	361358	6707246		128		industrial
A19	S. Cruz Sul	Cruazdor, lavanderia	383803	6720665	65	84		industrial
A 20	Ven. Aires	Ass. Hídr. Sta Emília	381590	6733634	149			comunitário
A 21	Ven. Aires	Sta Cecília	381478	6732062	146	120		comunitário
A 22	Ven. Aires	Sta Emília	384432	6733472	127			comunitário
A 23	Ven. Aires	A.H. União Sadia L.S. Emilia	385717	6733819	115	78		comunitário
A 24	Ven. Aires	Linha Travessa	388176	6729152	104	93		comunitário
PPCG1	Ven. Aires	Campo Grande	393000	6712100	30	100	3,65	doméstico
PPSJ	Ven. Aires	São João	394868	6715789	159	159	1,94	comunitário
PPCG02	Ven. Aires	Campo Grande	393059	6712207	28	98	4,67	doméstico
PPArlindo	Ven. Aires	Vila Arlindo	375991	6721678		129	5,25	doméstico
Ppnovo	Ven. Aires	Tangerinas	377105	6721518		60	0,03	comunitário
PPBF01	Ven. Aires	Bem Feita	381980	6720700		42	0,05	domicílio

## **ANEXO 3**

### **FIGURAS – PERFIS DE POÇOS TUBULARES E DE MONITORAMENTO**

<b>1</b>	Poço C18
<b>2</b>	Poço C19
<b>3</b>	Poço C20
<b>4</b>	Poço C21
<b>5</b>	Poço C22
<b>6</b>	Poço C23
<b>7</b>	Poço C24
<b>8</b>	Poço C25
<b>9</b>	Poço C26
<b>10</b>	Poço C27
<b>11</b>	Poço C28
<b>12</b>	Poço C36
<b>13</b>	Poço C44
<b>14</b>	Poço C46
<b>15</b>	Poço C50
<b>16</b>	Poço C53
<b>17</b>	Poço H3
<b>18</b>	Poço PPSZO
<b>19</b>	Poço PPCG1
<b>20</b>	Poço PPT2
<b>21</b>	Poço PPSJ
<b>22</b>	Poço de Monitoramento PMT1
<b>23</b>	Poço de Monitoramento PMT2
<b>24</b>	Poço de Monitoramento PMCG3
<b>25</b>	Poço de Monitoramento PMCG4
<b>26</b>	Poço de Monitoramento PMEN5
<b>27</b>	Poço de Monitoramento PMEN6
<b>28</b>	Poço de Monitoramento PMBF7
<b>29</b>	Poço de Monitoramento PMBF8

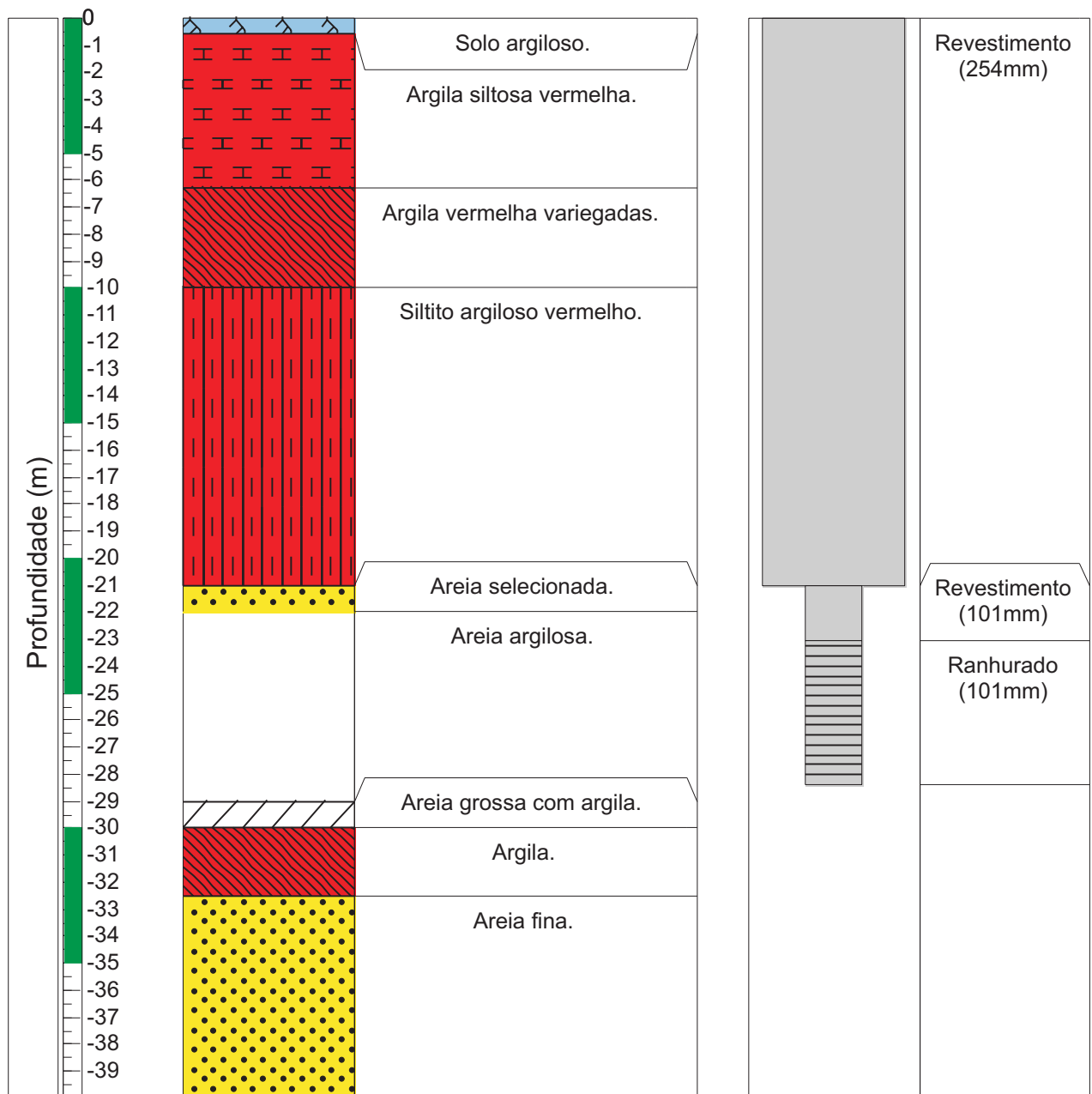
Nº do poço: C18

Profundidade Total: 40 m

Coordenadas: X= 384961  
Y= 6724089

Perfil Descritivo

Perfil Construtivo



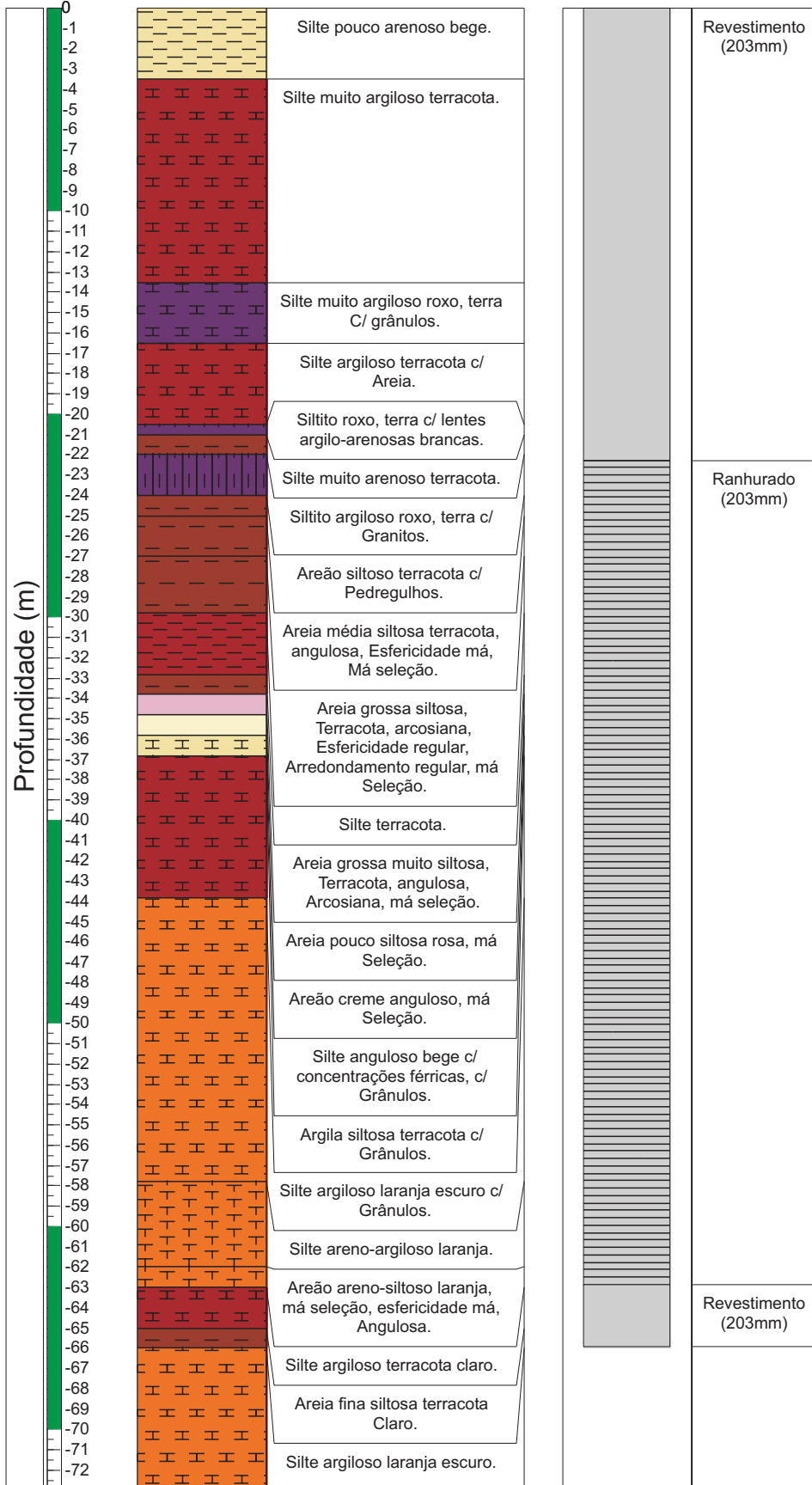
Nº do poço: C19

Profundidade Total: 73 m

Coordenadas: X= 384834  
Y= 6724134

Perfil Descritivo

Perfil Construtivo



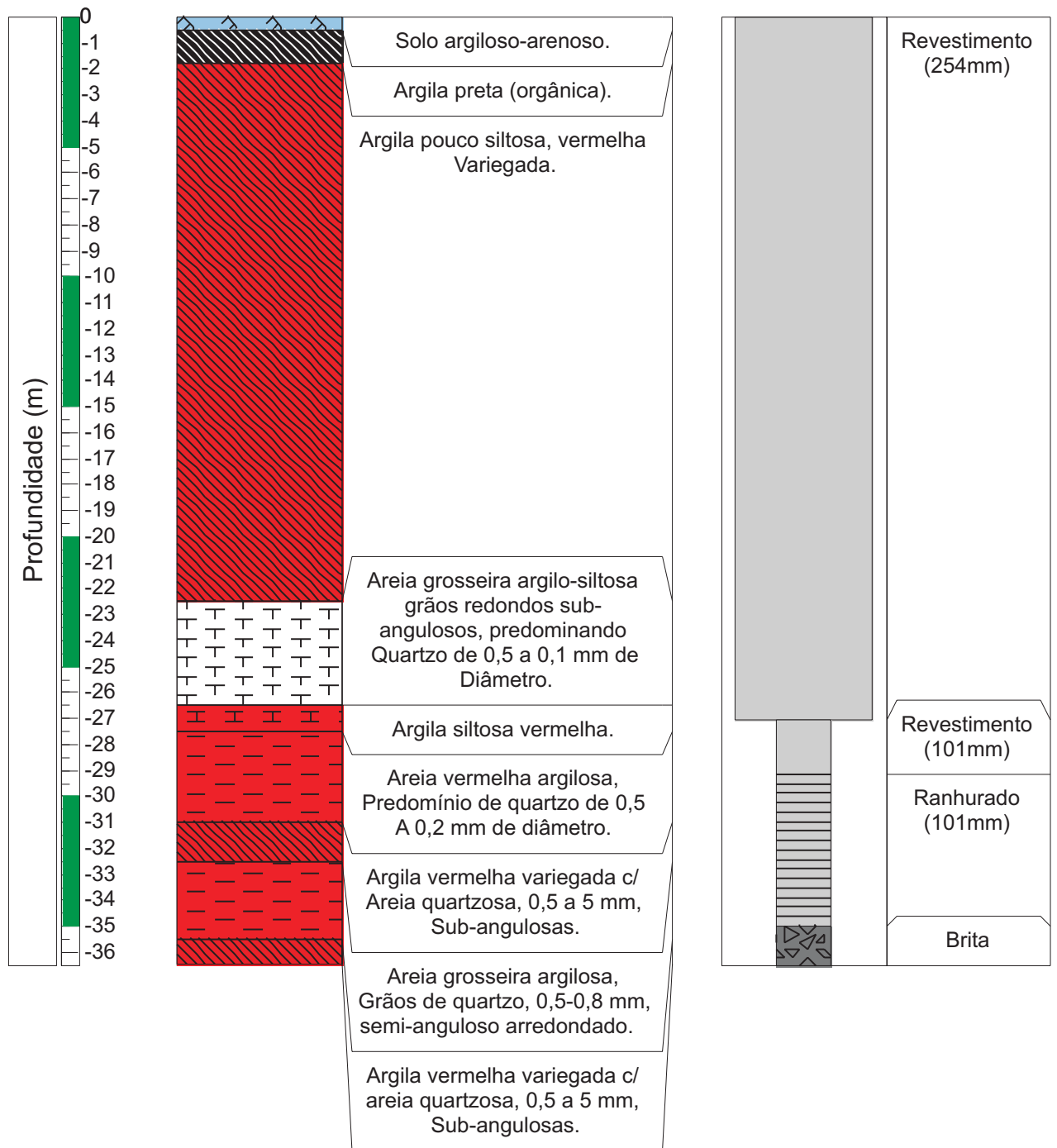
Nº do poço: C20

Profundidade Total: 36,5 m

Coordenadas: X= 385110  
Y= 6723867

Perfil Descritivo

Perfil Construtivo



Nº do poço:C21

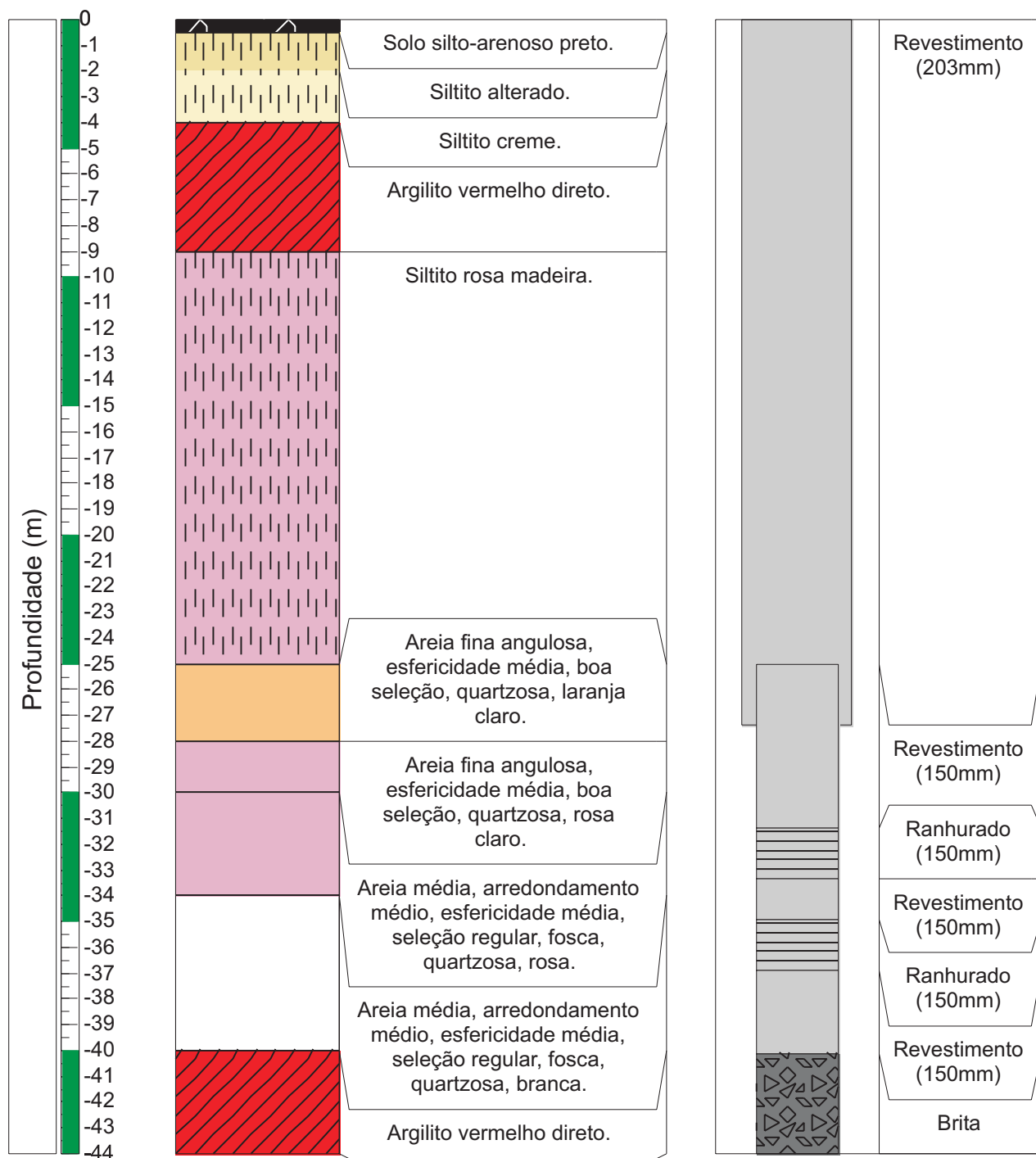
Profundidade Total: 44 m

Coordenadas: X= 383910

Y= 6724052

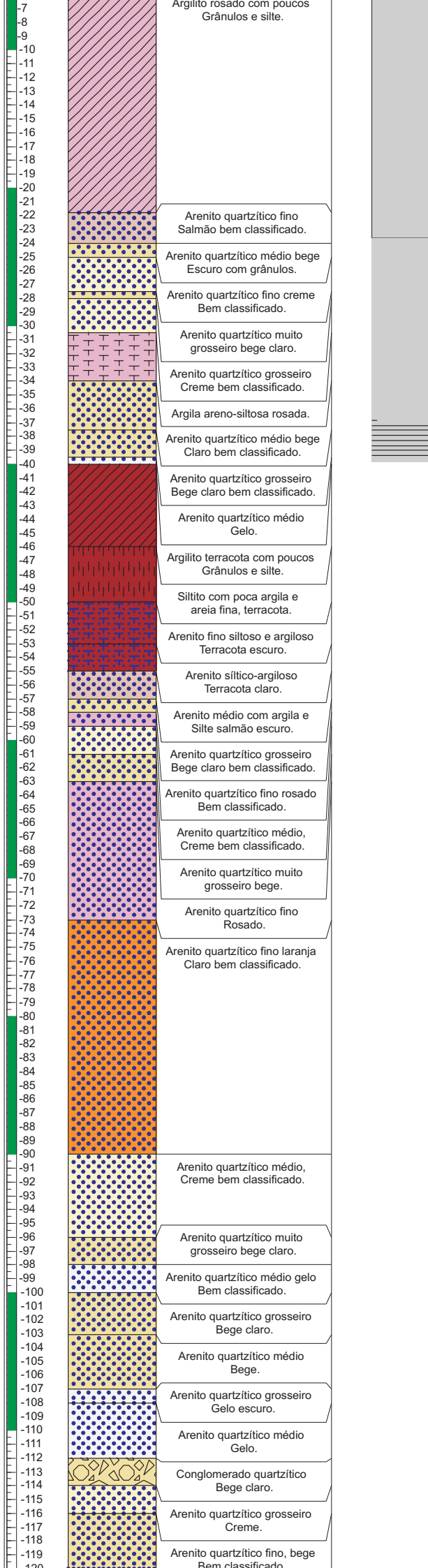
Perfil Descritivo

Perfil Construtivo

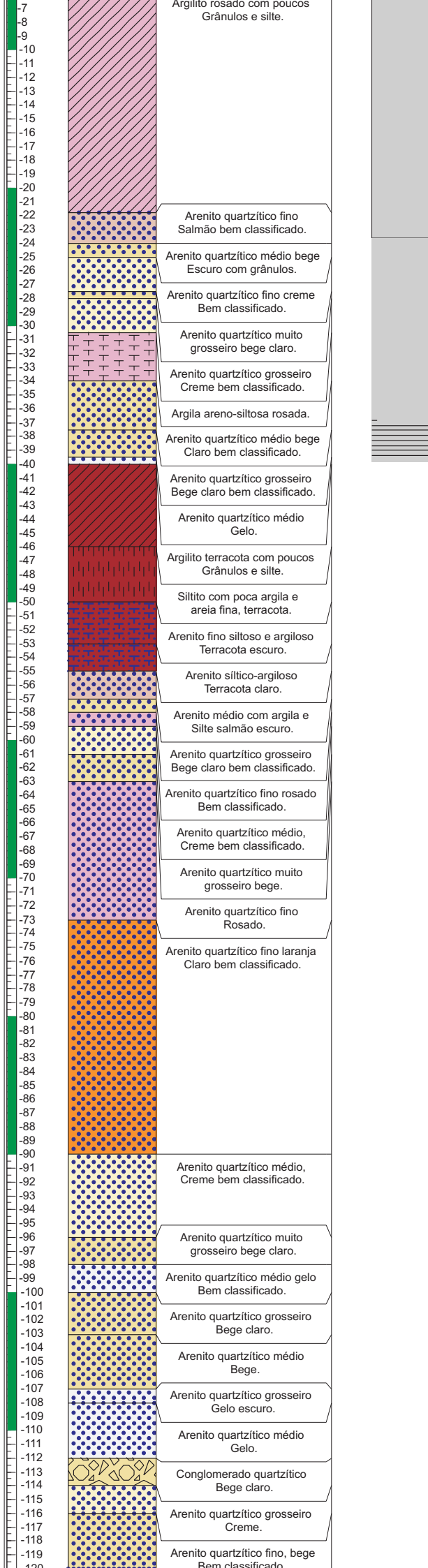




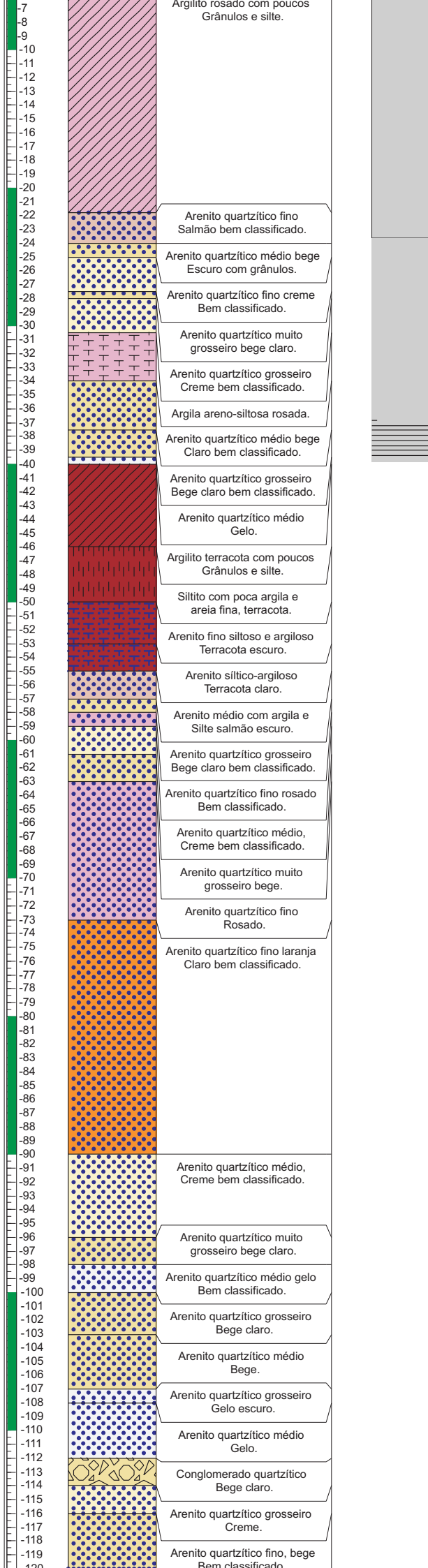
Profundidade Total:



Profundidade Total:



Profundidade Total:



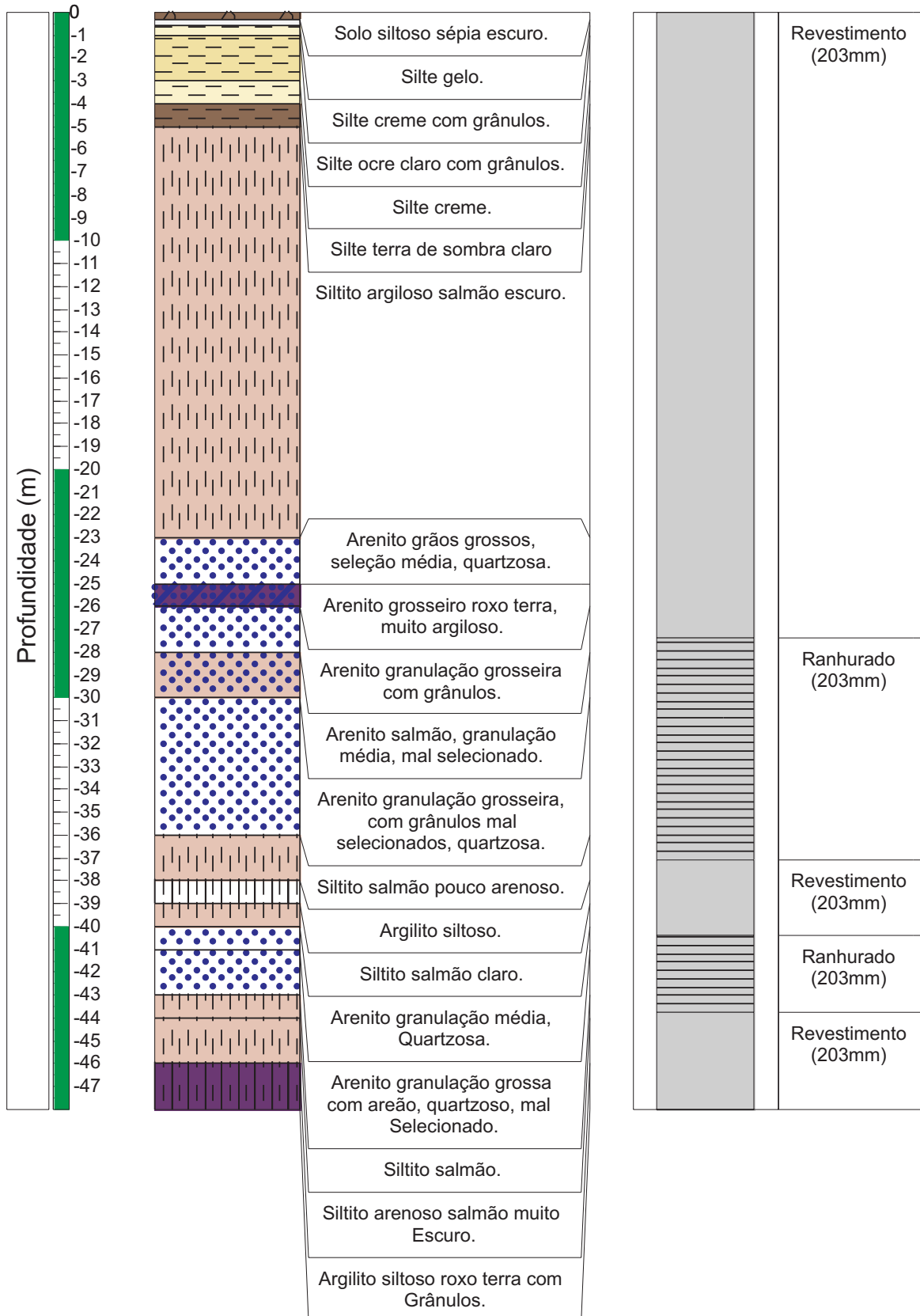
Nº do poço: C24

Profundidade Total: 48,0 m

Coordenadas: X= 383950  
Y= 6724300

Perfil Descritivo

Perfil Construtivo

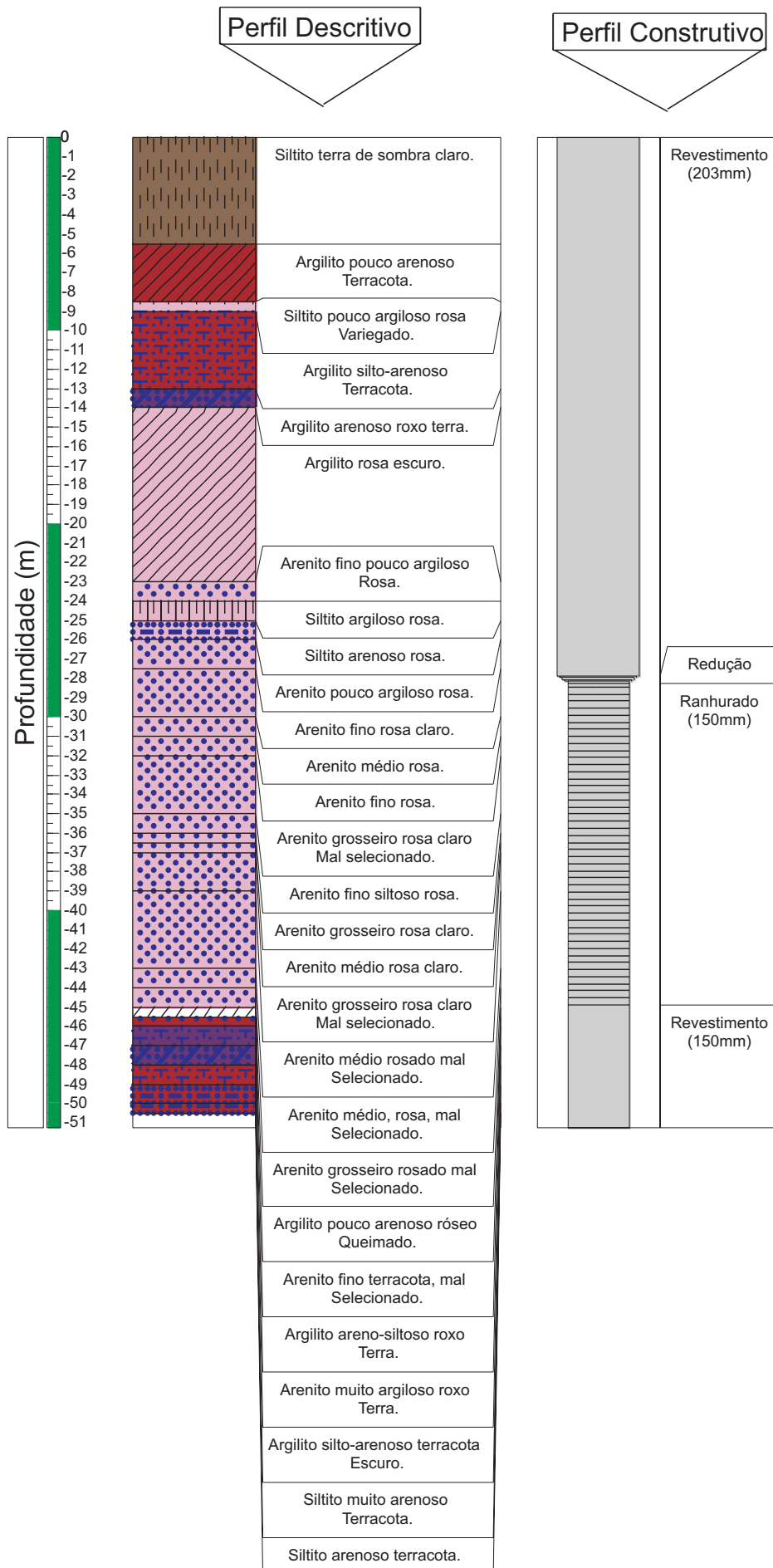


Nº do poço: C25

Profundidade Total: 51,22 m

Coordenadas: X=384830  
Y= 6724580

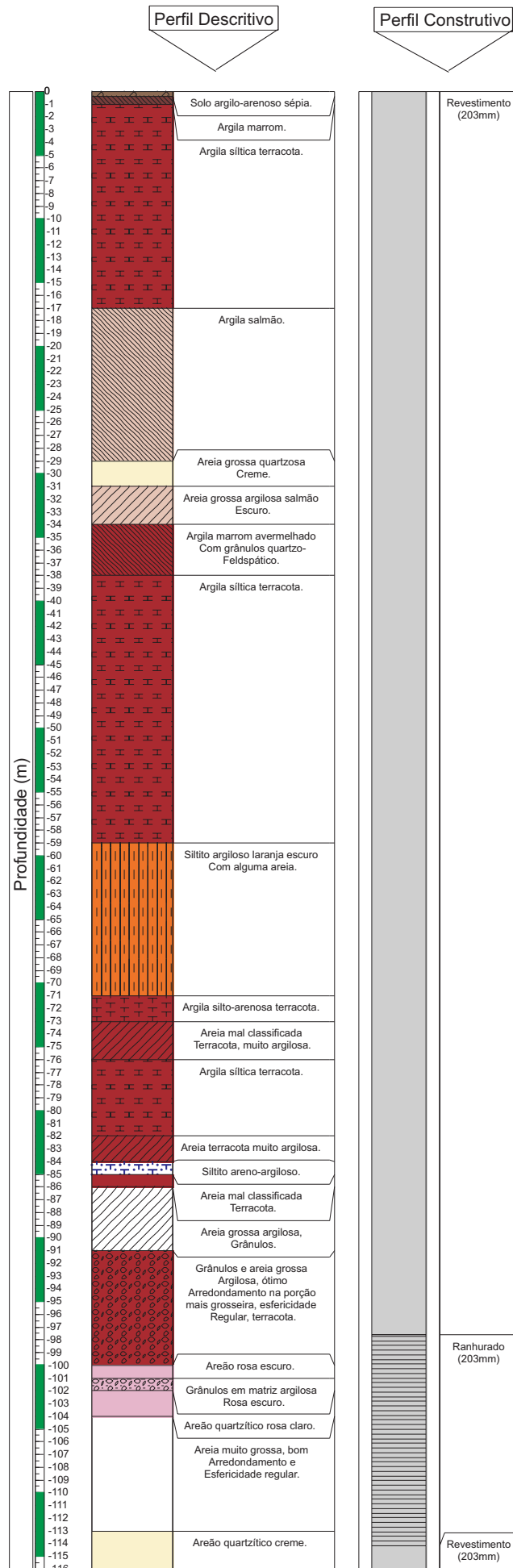
ANEXO 3  
FIGURA 8



Nº do poço: C26

Coordenadas: X= 384985  
Y= 6723440

Profundidade Total: 116,15 m



ANEXO 3  
FIGURA 9

Nº do poço: C27

Profundidade Total: 51 m

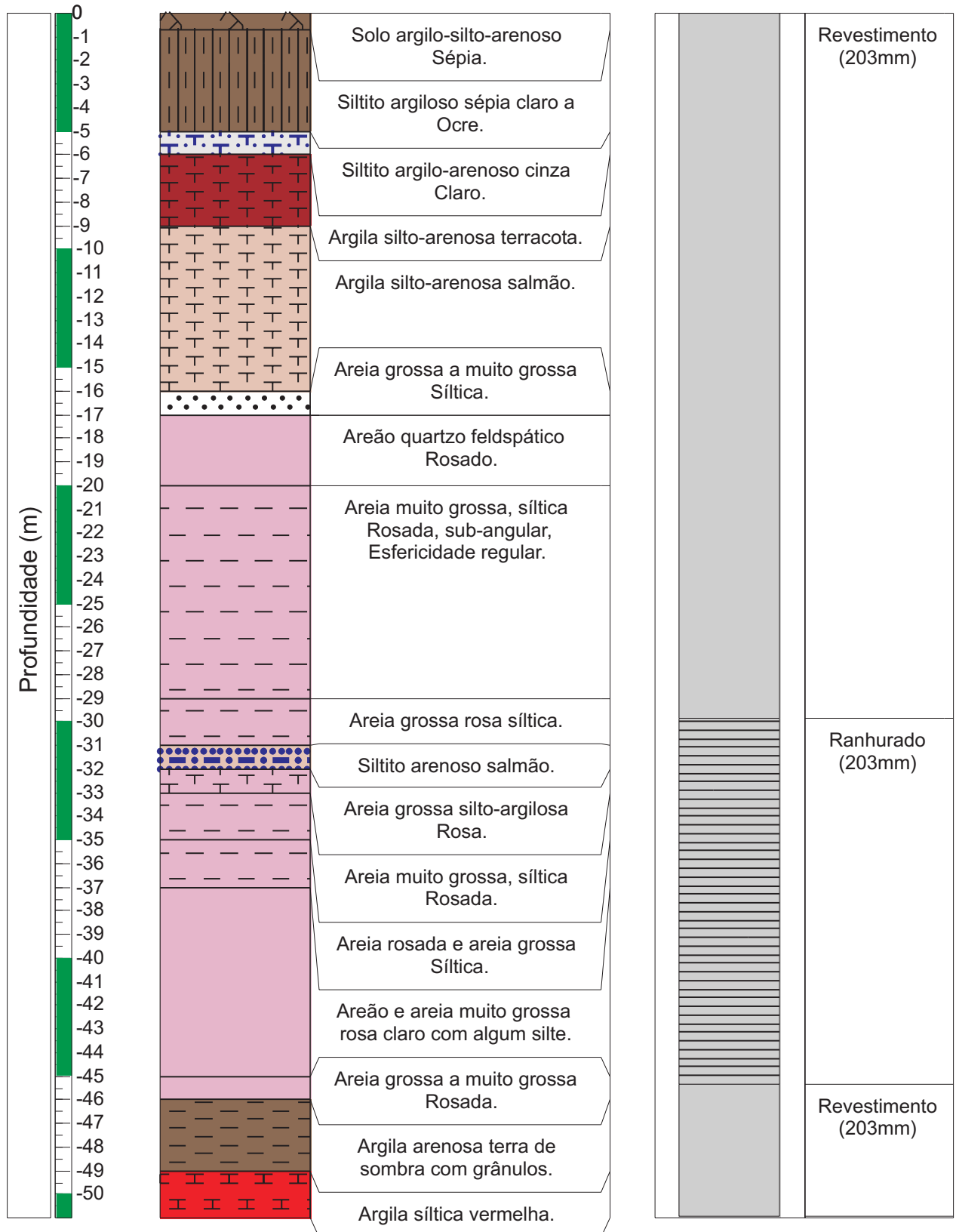
Coordenadas: X= 384837

Y= 6724586

ANEXO 3  
FIGURA 10

Perfil Descritivo

Perfil Construtivo

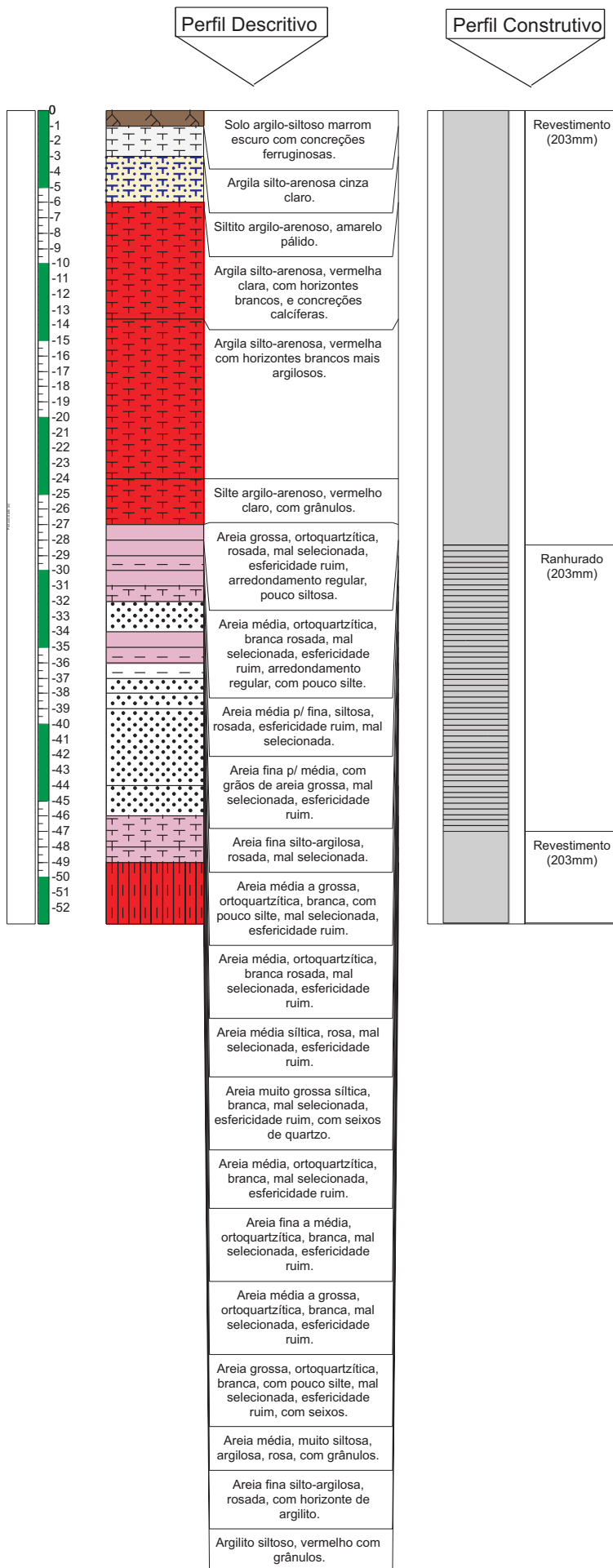


Nº do poço: C28

Profundidade Total: 53,0 m

Coordenadas: X= 384830  
Y= 6724580

**ANEXO 3**  
**FIGURA 11**



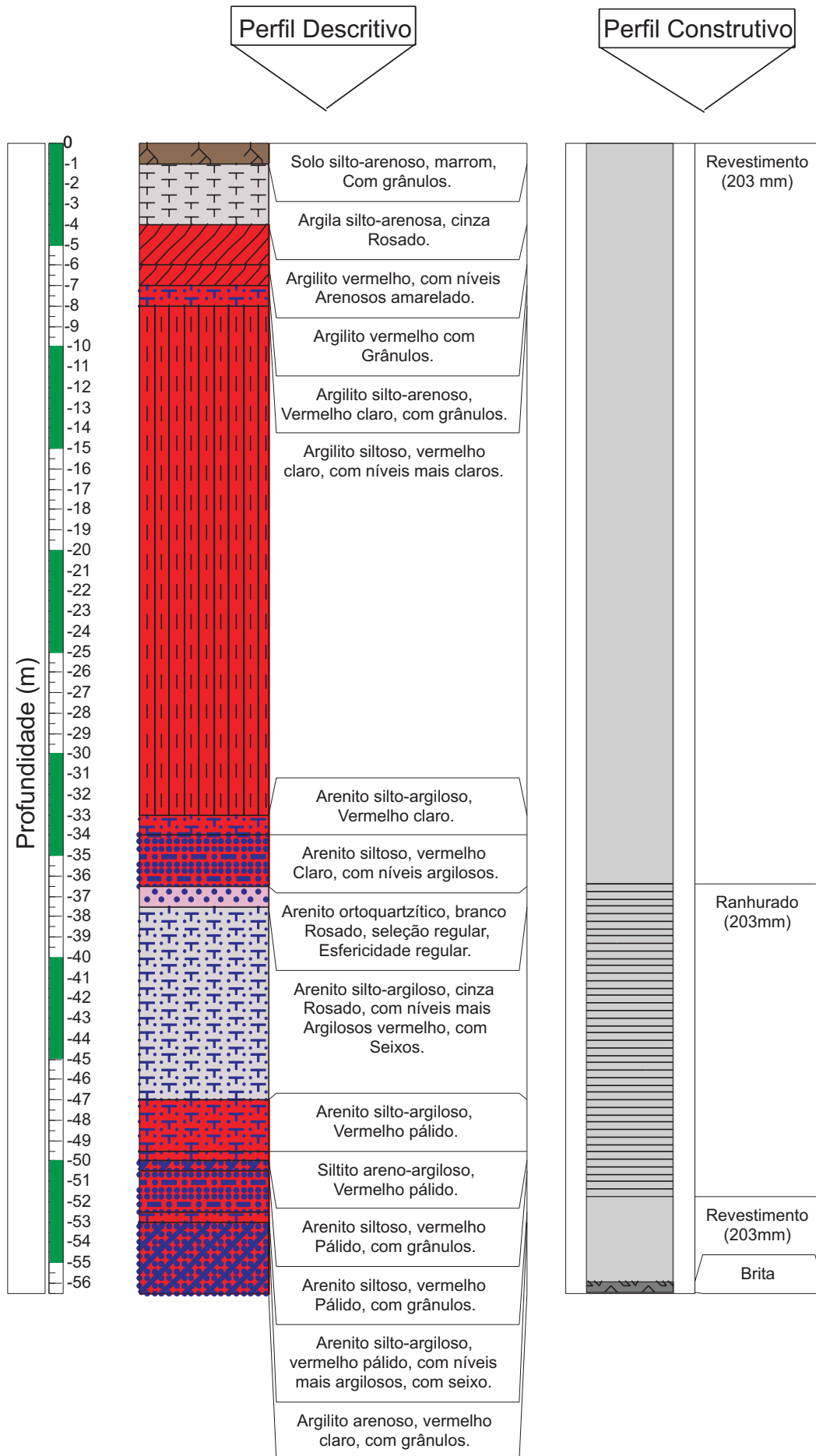


Nº do poço: C36

Coordenadas: X= 385273  
Y= 6724981

ANEXO 3  
FIGURA 12

Profundidade Total: 56,5 m

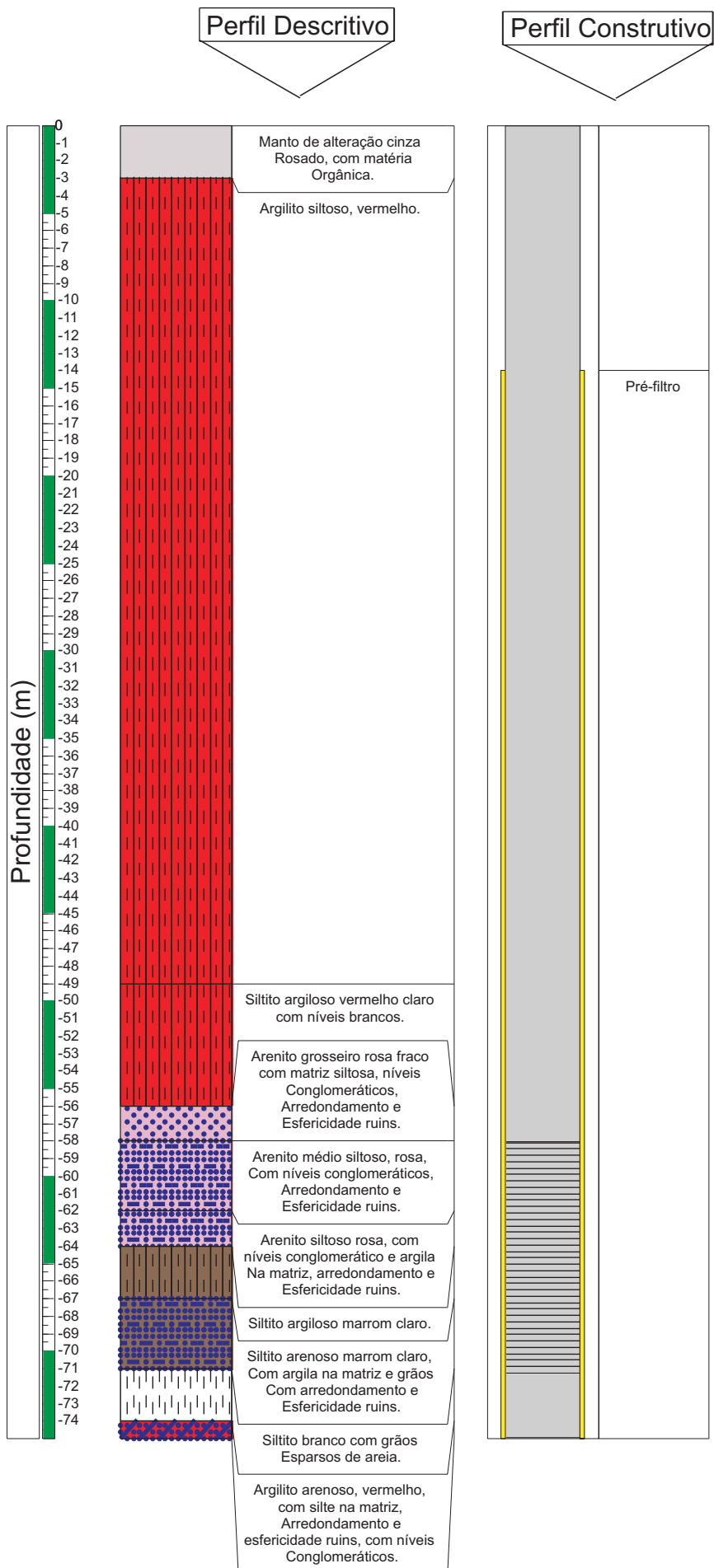


Nº do poço: C44

Coordenadas: X= 381833  
Y= 6724961

ANEXO 3  
FIGURA 13

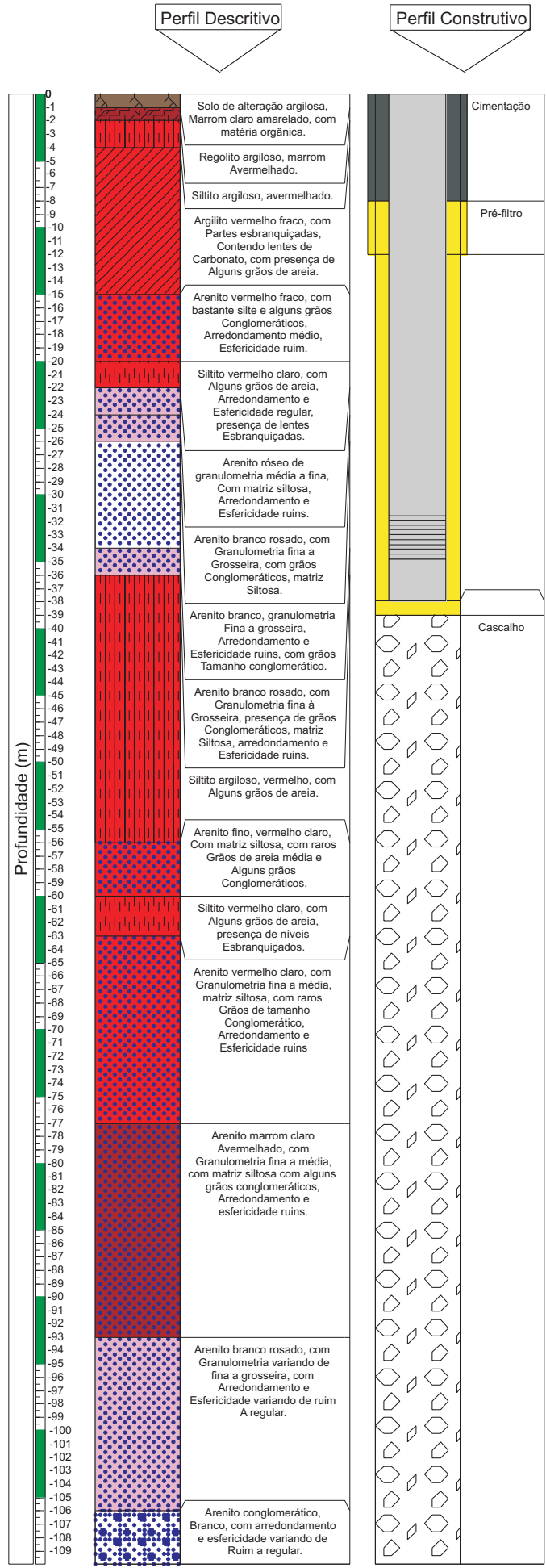
Profundidade Total: 75,0 m



Nº do poço: C46

Profundidade Total: 110 m

Coordenadas: X= 383513  
Y= 6722771



Nº do poço: C50

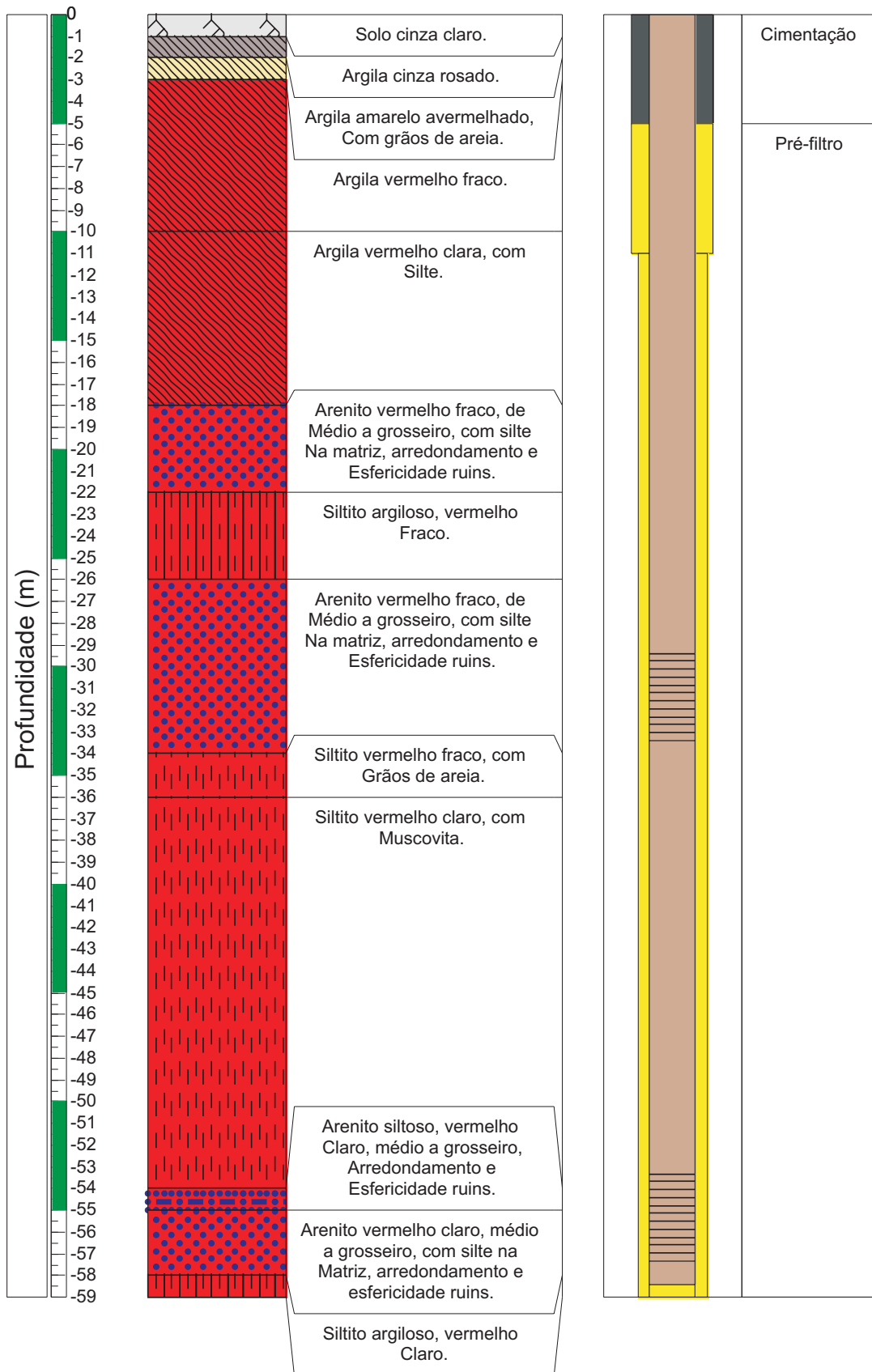
Coordenadas: X= 383581  
Y= 6723223

ANEXO 3  
FIGURA 15

Profundidade Total: 59 m

Perfil Descritivo

Perfil Construtivo



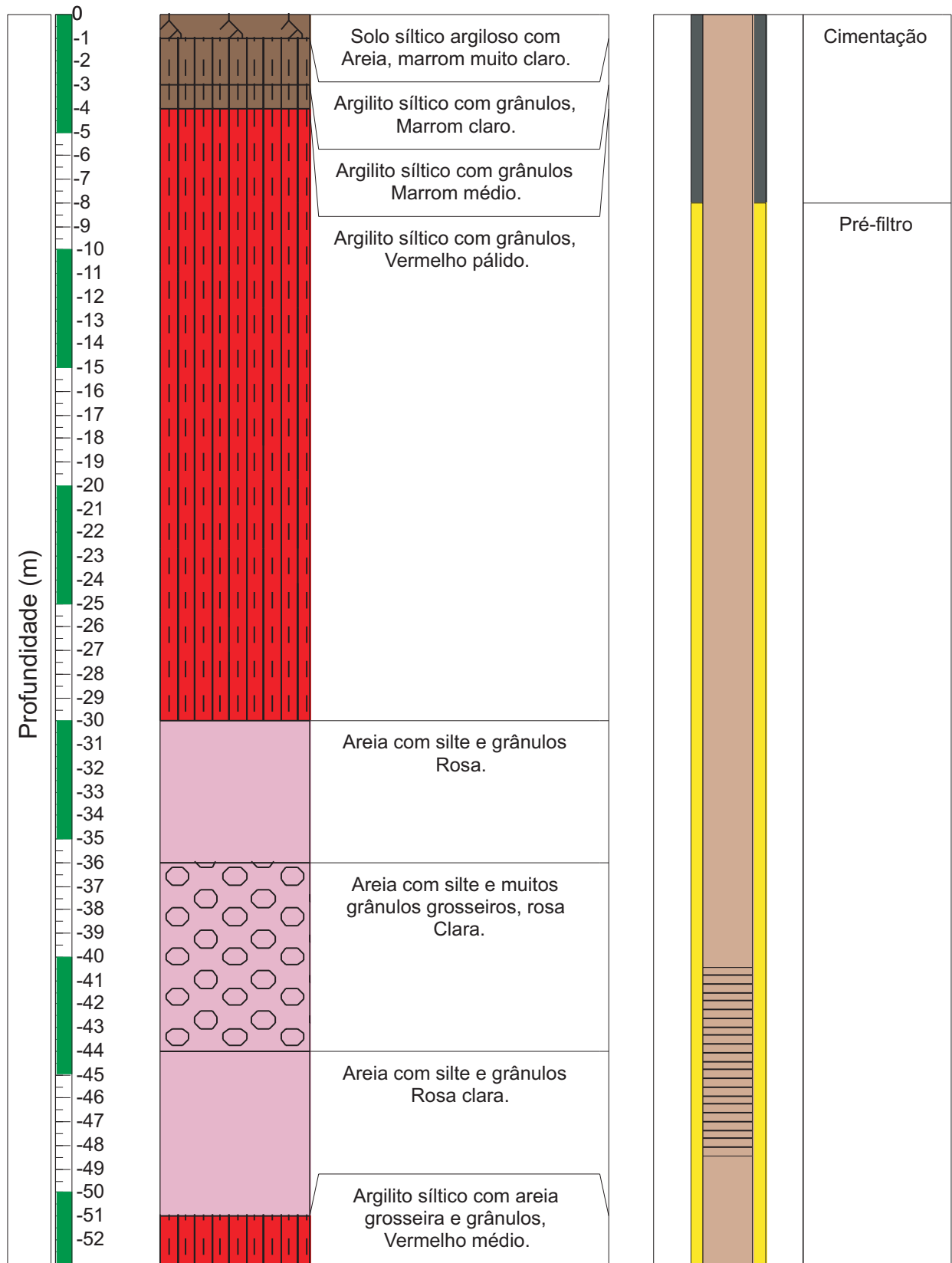
N° do poço: C53  
Profundidade Total: 53,00 m

Coordenadas: X= 384636  
Y= 6724943

ANEXO 3  
FIGURA 16

Perfil Descritivo

Perfil Construtivo



Nº do poço: H6

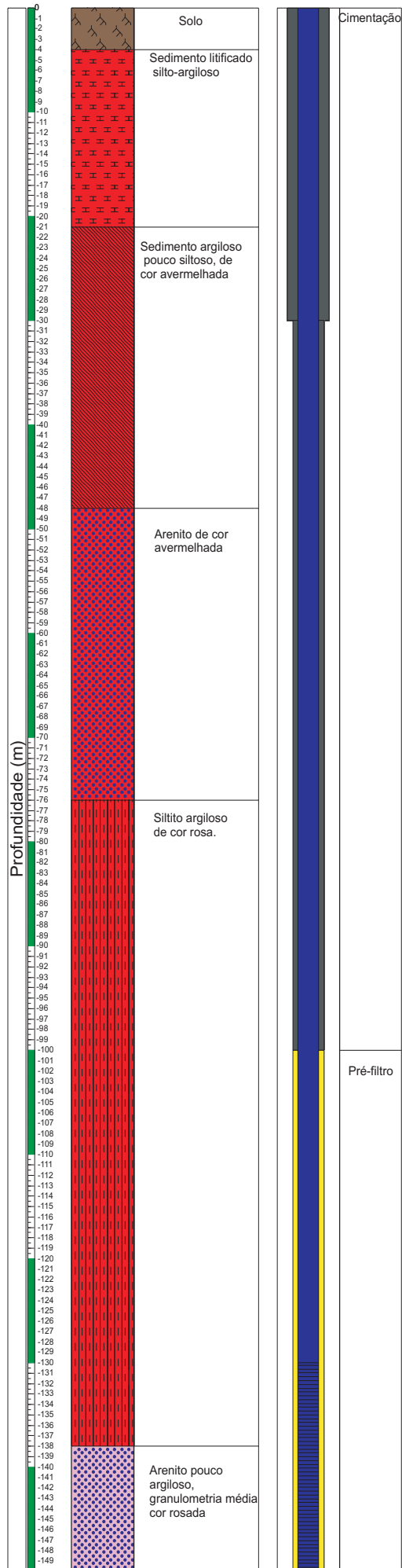
Coordenadas: X= 394292  
Y= 6718657

Profundidade Total: 150,0 m

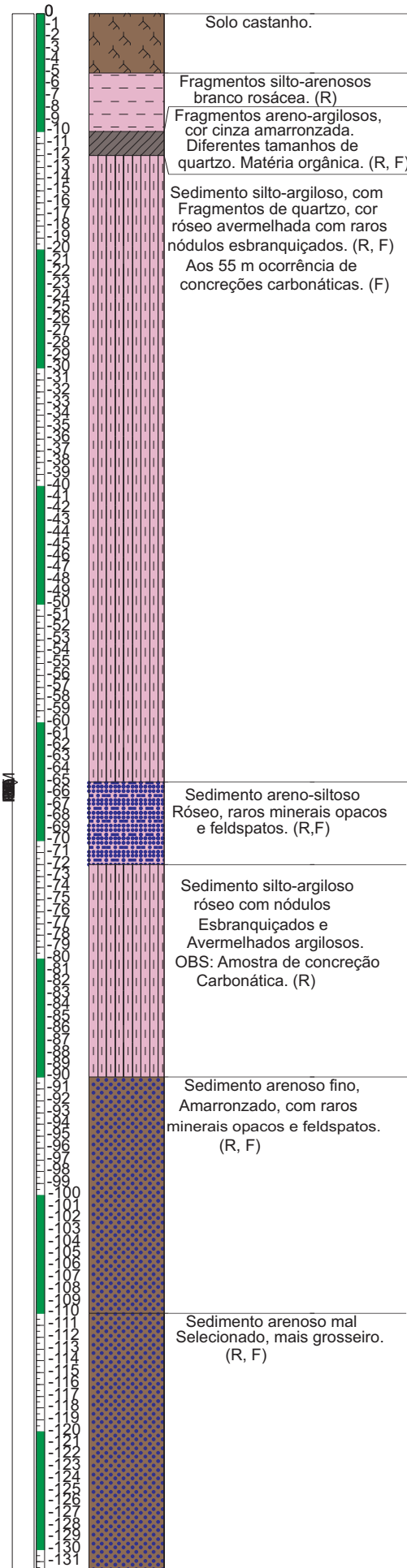
Perfil Descritivo

Perfil Construtivo

ANEXO 3  
FIGURA 17



Perfil Descritivo



Nº do poço: PPCZO

Profundidade Total: 132,00 m

Coordenadas: x:383803  
Y:6720665

Nº do poço: PPCG 1

Profundidade Total: 98,00 m

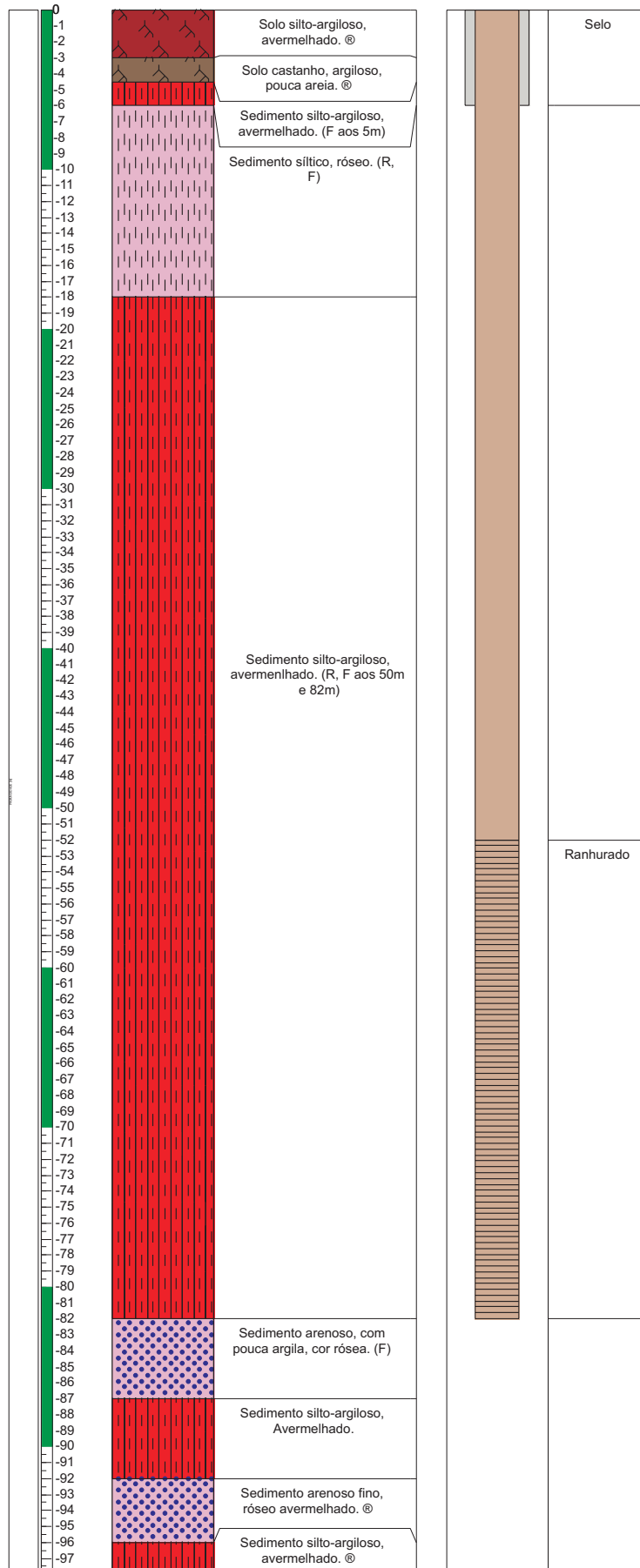
ANEXO 3  
FIGURA 19

Coordenadas: X= 393055

Y= 6712209

Perfil Descritivo

Perfil Construtivo

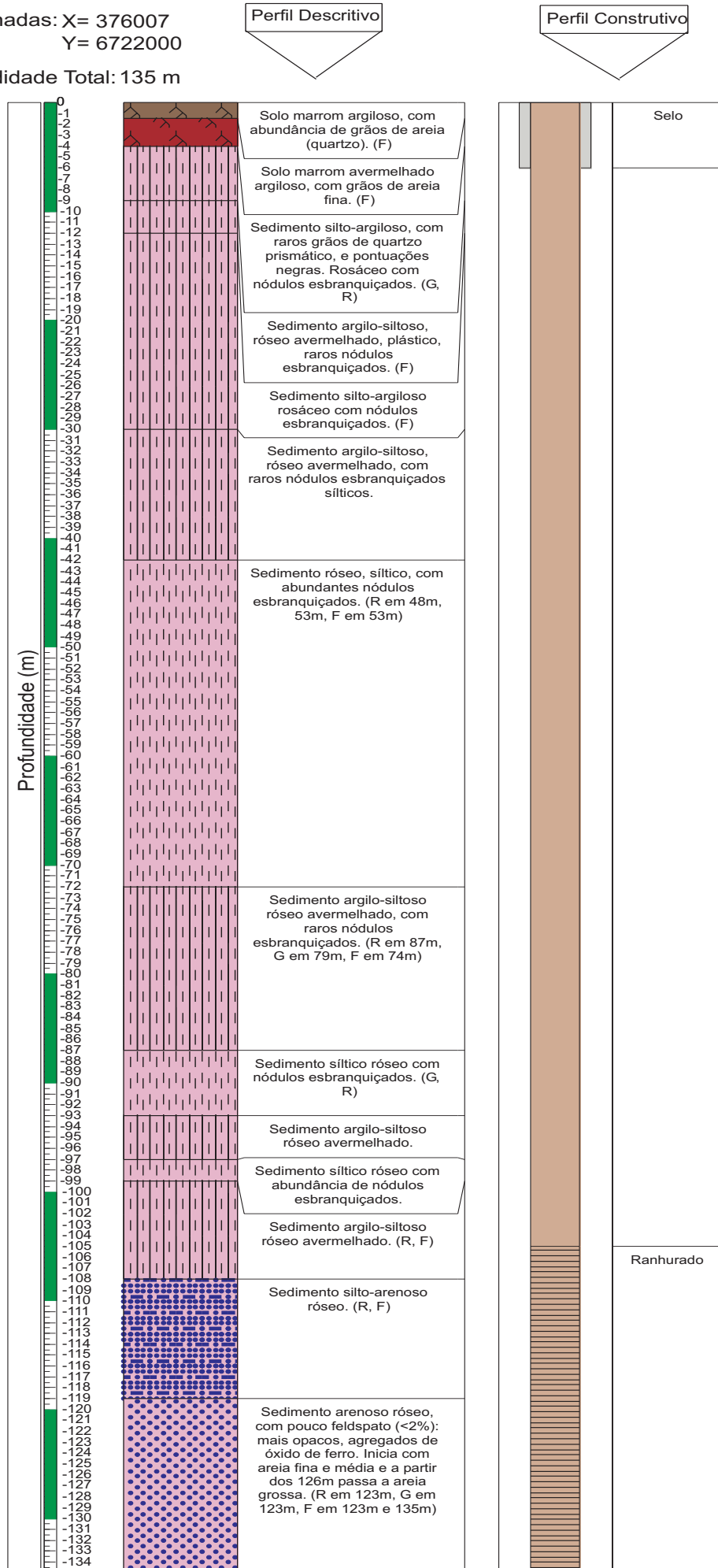




Nº do poço: PPT2

Coordenadas: X= 376007  
Y= 6722000

Profundidade Total: 135 m

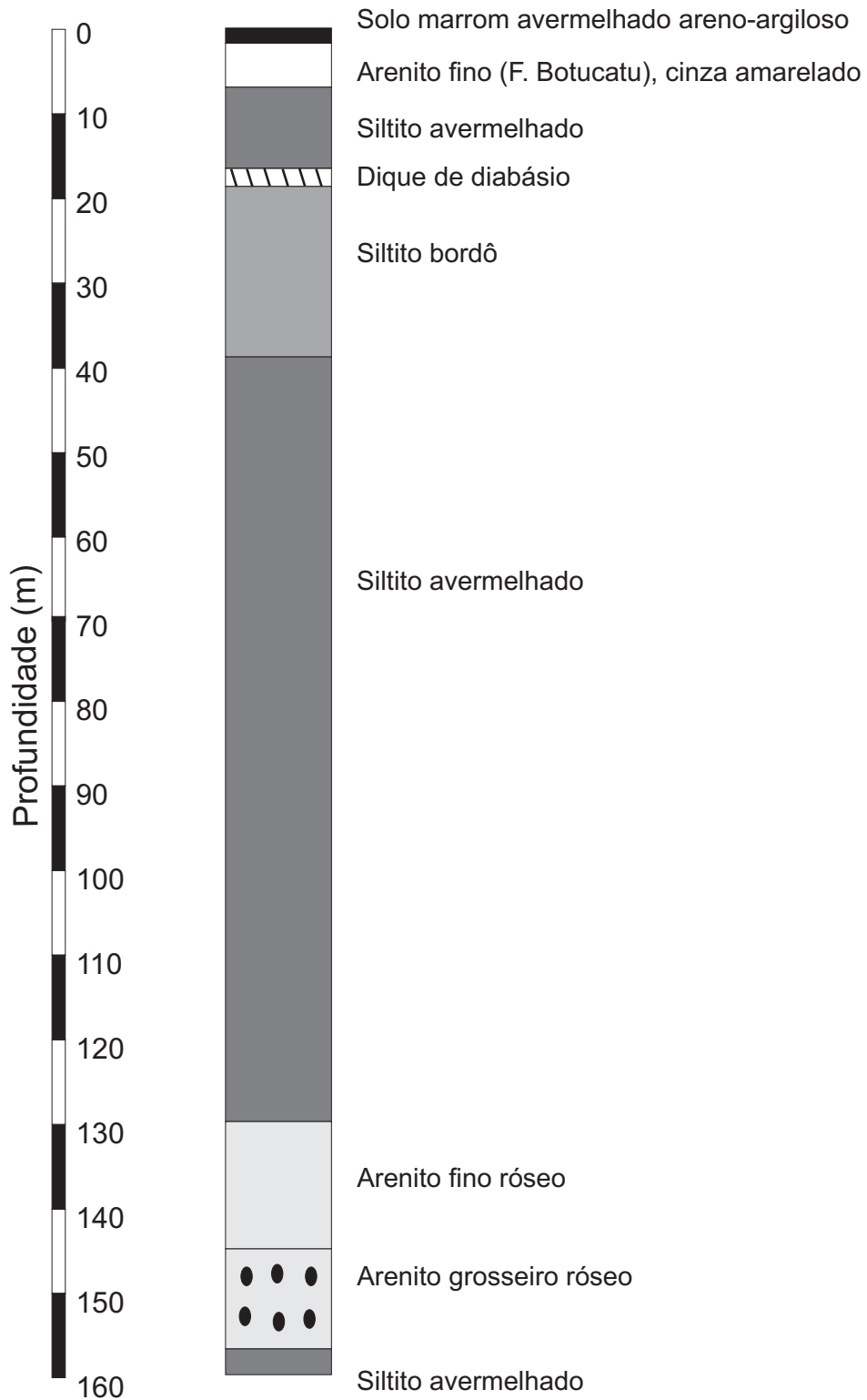


Poço: PPSJ - Poço Linha São João

ANEXO 3  
FIGURA 21

Coordenadas: x= 394868  
y= 6715789

Profundidade Total: 159 m

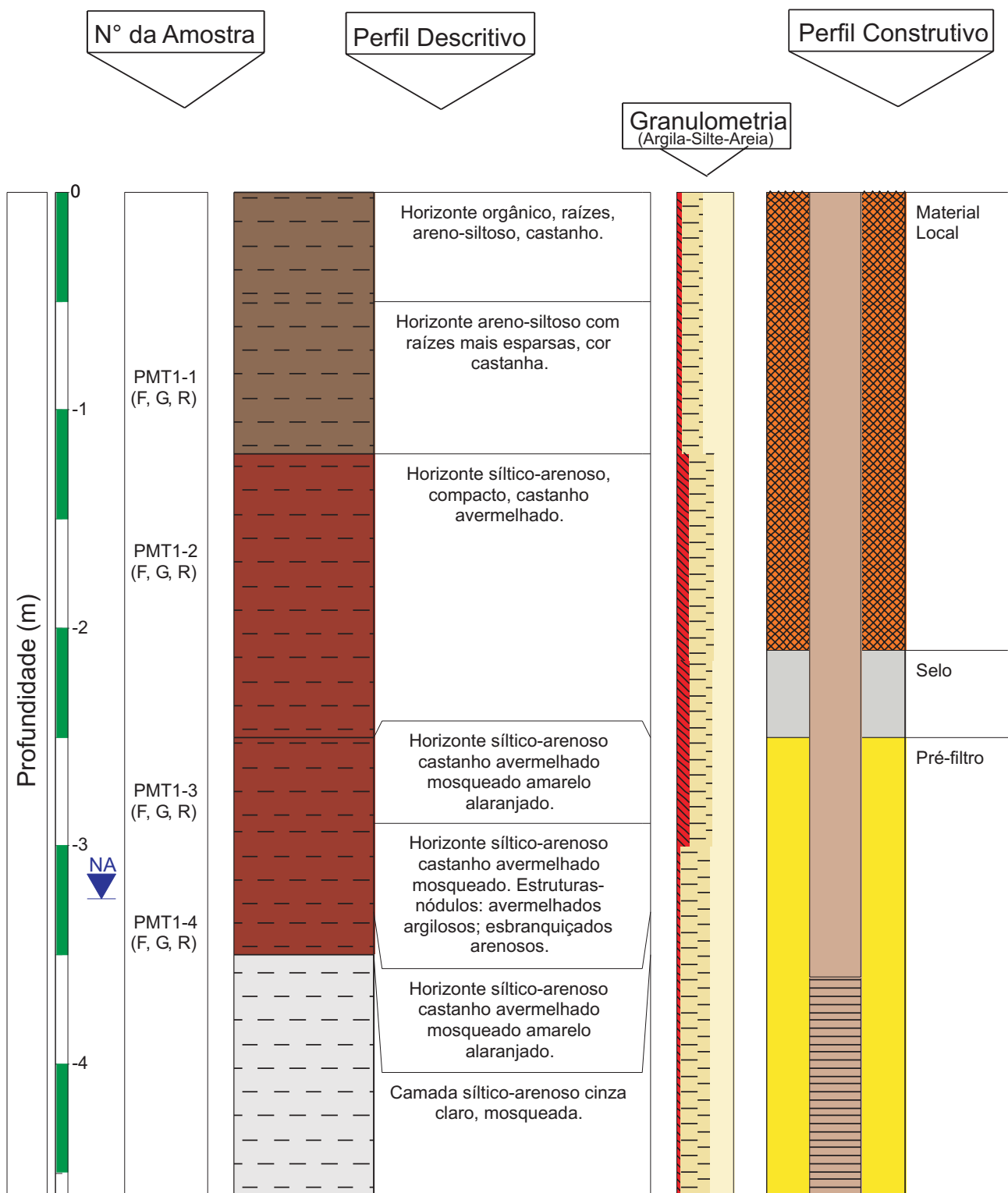


Nº do poço: PMT 1

Data da execução: 04/04/2003

Localidade: Linha Tangerinas

ANEXO 3  
FIGURA 22



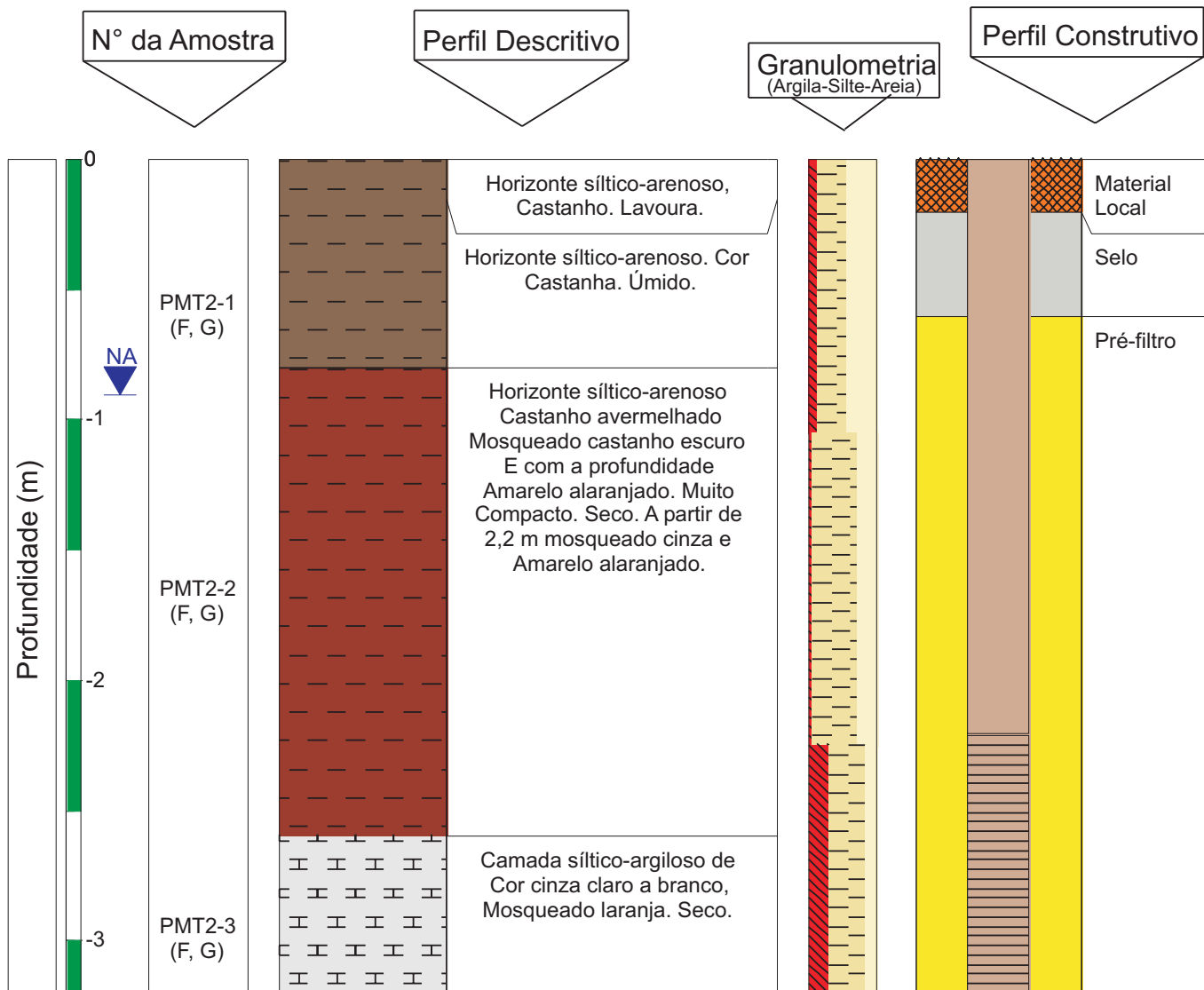
OBS: R=Foi feito difração de raio-x  
G=Foi feito granulometria  
F=Foi feito análise de flúor

Profundidade Total: 4,6 m

Coordenadas: X= 375943  
Y= 6721997

Legenda do perfil construtivo

 Cano PVC 6.3  Cano PVC 6.3 ranhurado



OBS: R=Foi feito difração de raio-x  
G=Foi feito granulometria  
F=Foi feito análise de flúor

Profundidade Total: 3,2 m

Coordenadas: X= 376078  
Y= 6721967

Legenda do perfil construtivo

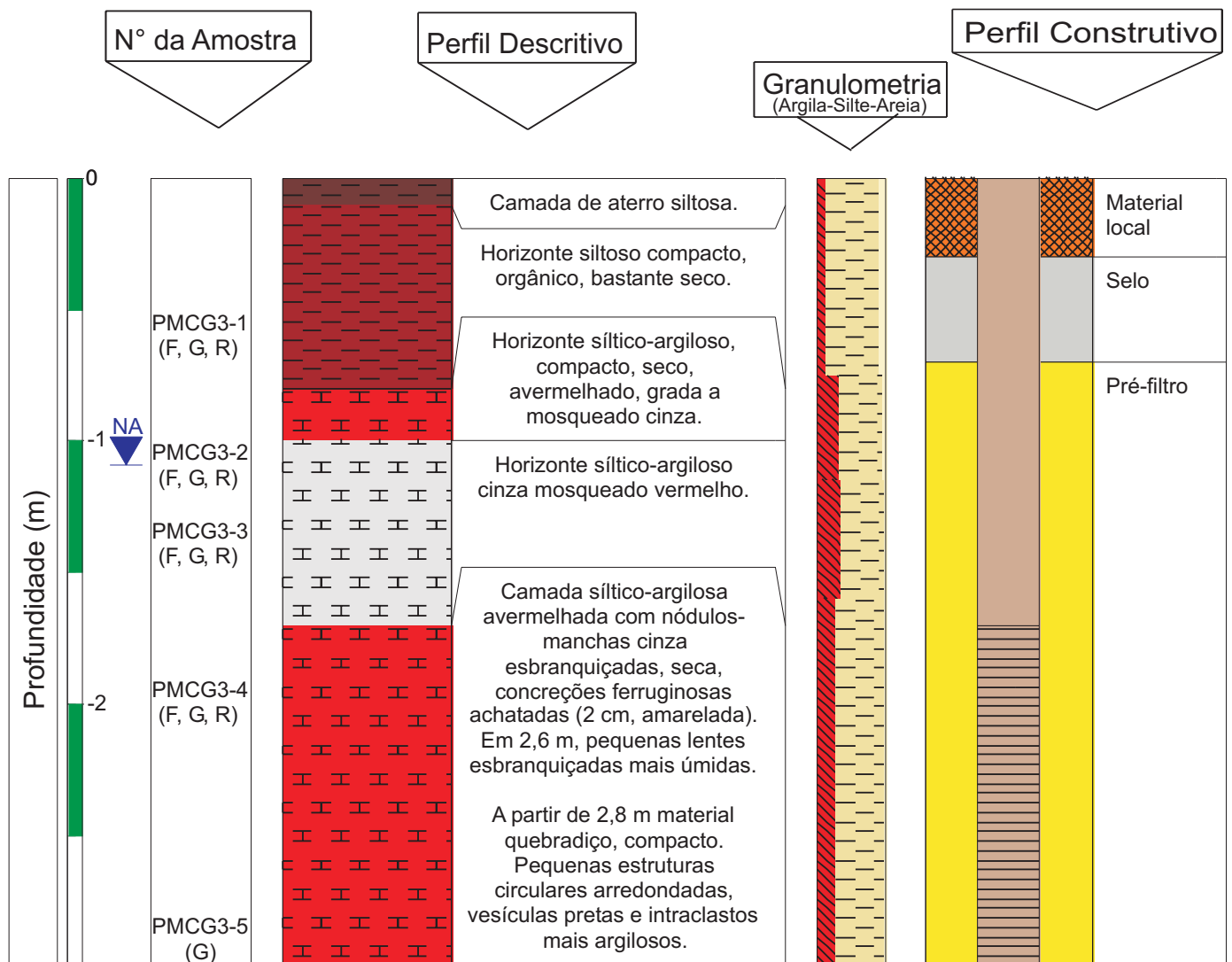
Cano PVC 6.3
  Cano PVC 6.3 ranhurado

Nº do poço: PMCG 3

Data da execução: 06/04/2003

ANEXO 3  
FIGURA 24

Localidade: Linha Campo Grande



OBS: R=Foi feito difração de raio-x  
G=Foi feito granulometria  
F=Foi feito análise de flúor

Profundidade Total: 3,0 m

Coordenadas: X= 393077  
Y= 6712167

Legenda do perfil construtivo

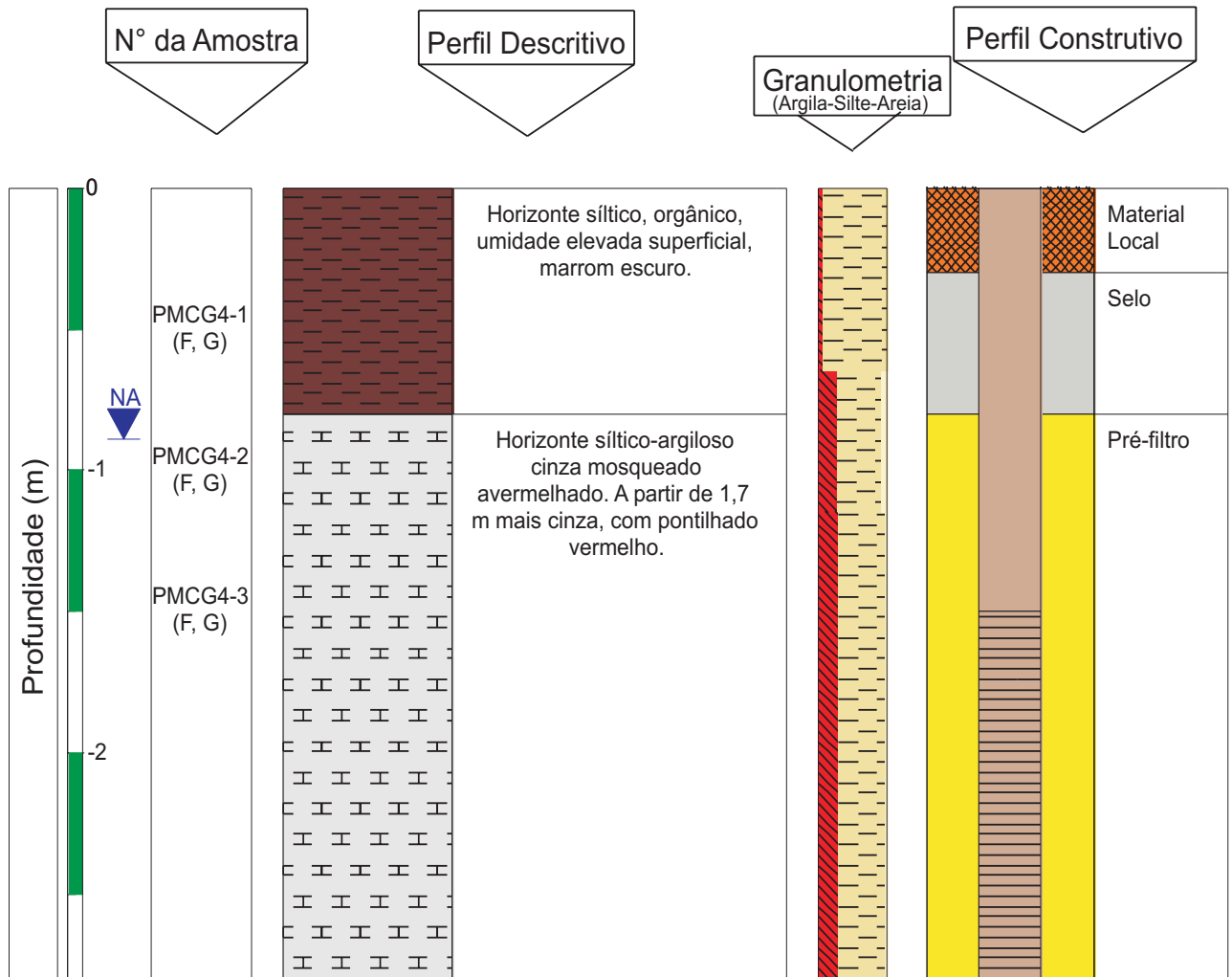
 Cano PVC 6.3  Cano PVC 6.3 ranhurado

Nº do poço: PMCG 4

Data da execução: 06/04/2003

ANEXO 3  
FIGURA 25

Localidade: Linha Campo Grande



OBS: R=Foi feito difração de raio-x  
G=Foi feito granulometria  
F=Foi feito análise de flúor

Profundidade Total: 2,8 m

Coordenadas: X= 393153  
Y= 6712171

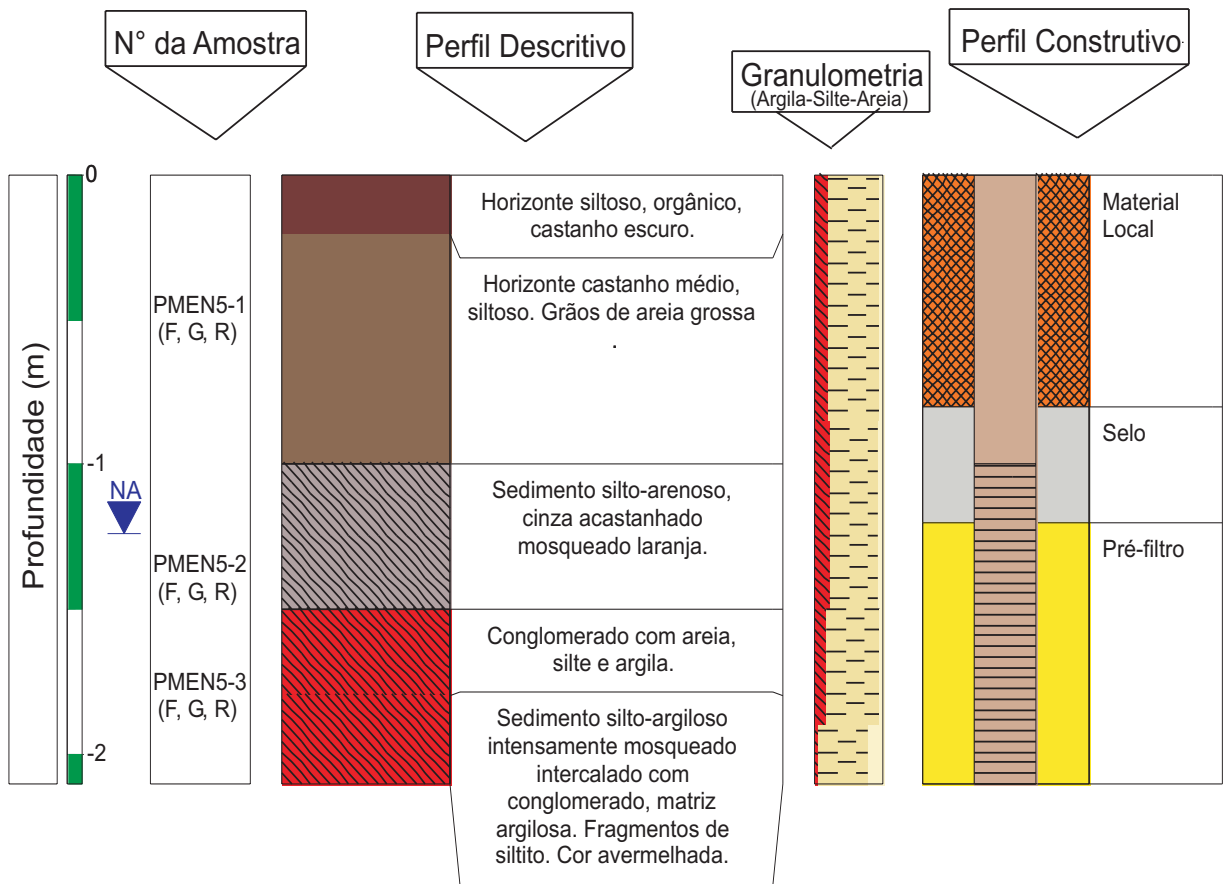
Legenda do perfil construtivo

 Cano PVC 6.3     Cano PVC 6.3 ranhurado

Nº do poço: PMEN 5  
Localidade: Estância Nova

Data da execução: 07/04/2003

ANEXO 3  
FIGURA 26



OBS: R=Foi feito difração de raio-x  
G=Foi feito granulometria  
F=Foi feito análise de flúor

Profundidade Total: 2,1 m

Coordenadas: X= 394836  
Y= 6719838

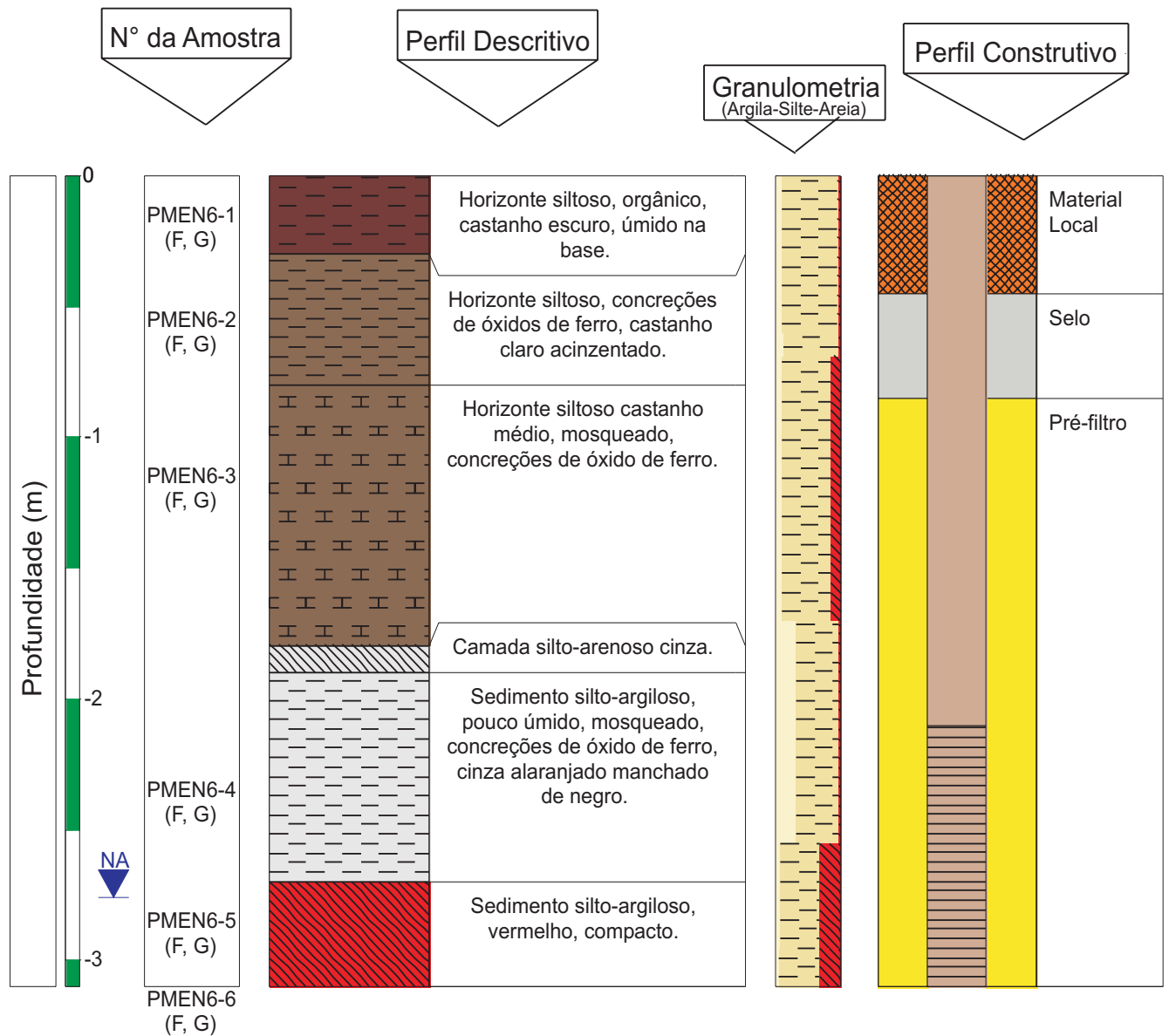
Legenda do perfil construtivo

 Cano PVC 6.3
  Cano PVC 6.3 ranhurado

N° do poço: PMEN 6  
Localidade: Estância Nova

Data da execução: 08/04/2003

ANEXO 3  
FIGURA 27



OBS: R=Foi feito difração de raio-x  
G=Foi feito granulometria  
F=Foi feito análise de flúor

Profundidade Total: 3,1 m

Coordenadas: X= 395010  
Y= 6719757

Legenda do perfil construtivo

Cano PVC 6.3
  Cano PVC 6.3 ranhurado

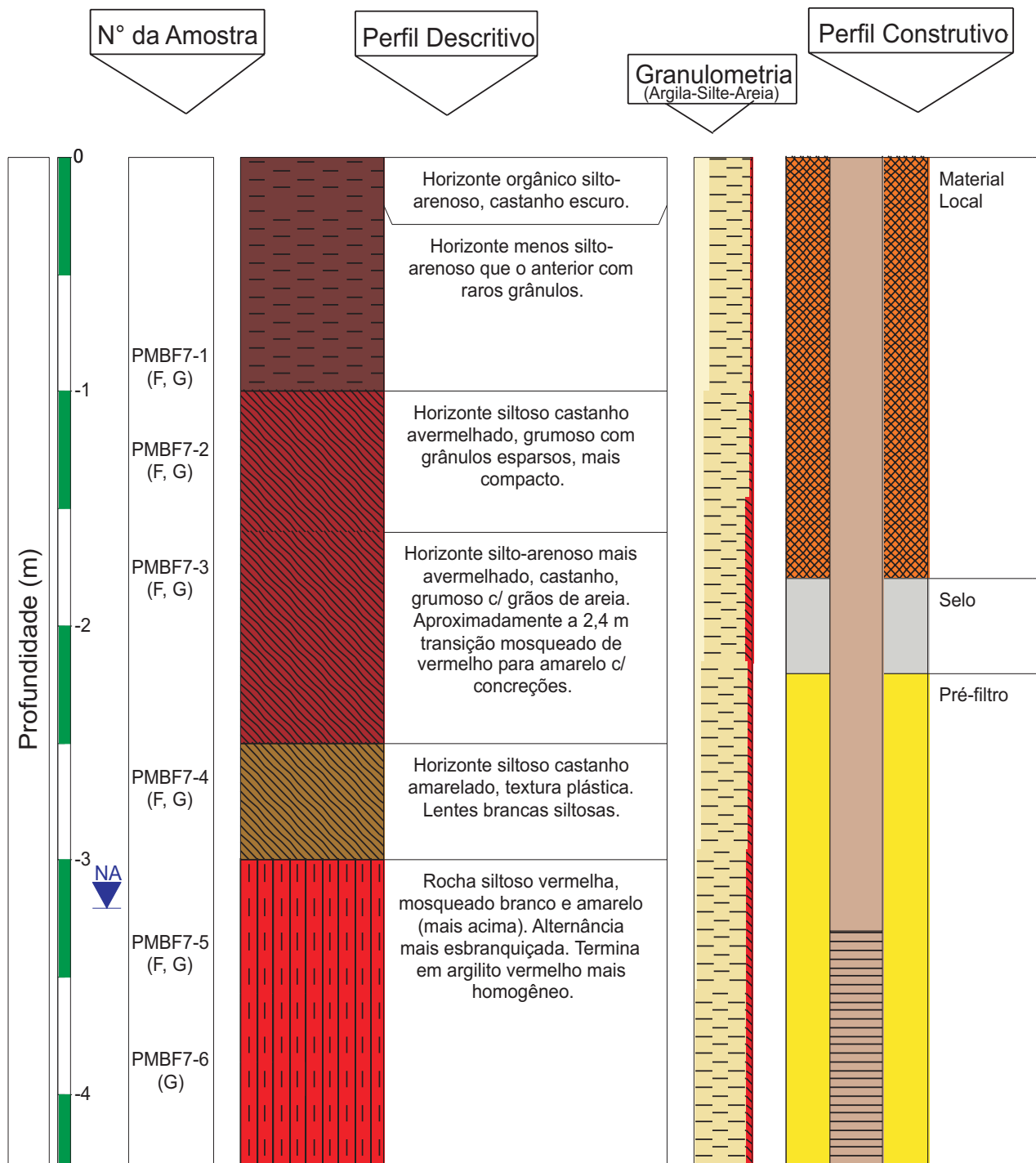


Nº do poço: PMBF 7

Data da execução: 01/05/2003

ANEXO 3  
FIGURA 28

Localidade: Linha Bem Feita



OBS: R=Foi feito difração de raio-x  
G=Foi feito granulometria  
F=Foi feito análise de flúor

Profundidade Total: 4,3 m

Coordenadas: X= 381788  
Y= 6719930

Legenda do perfil construtivo

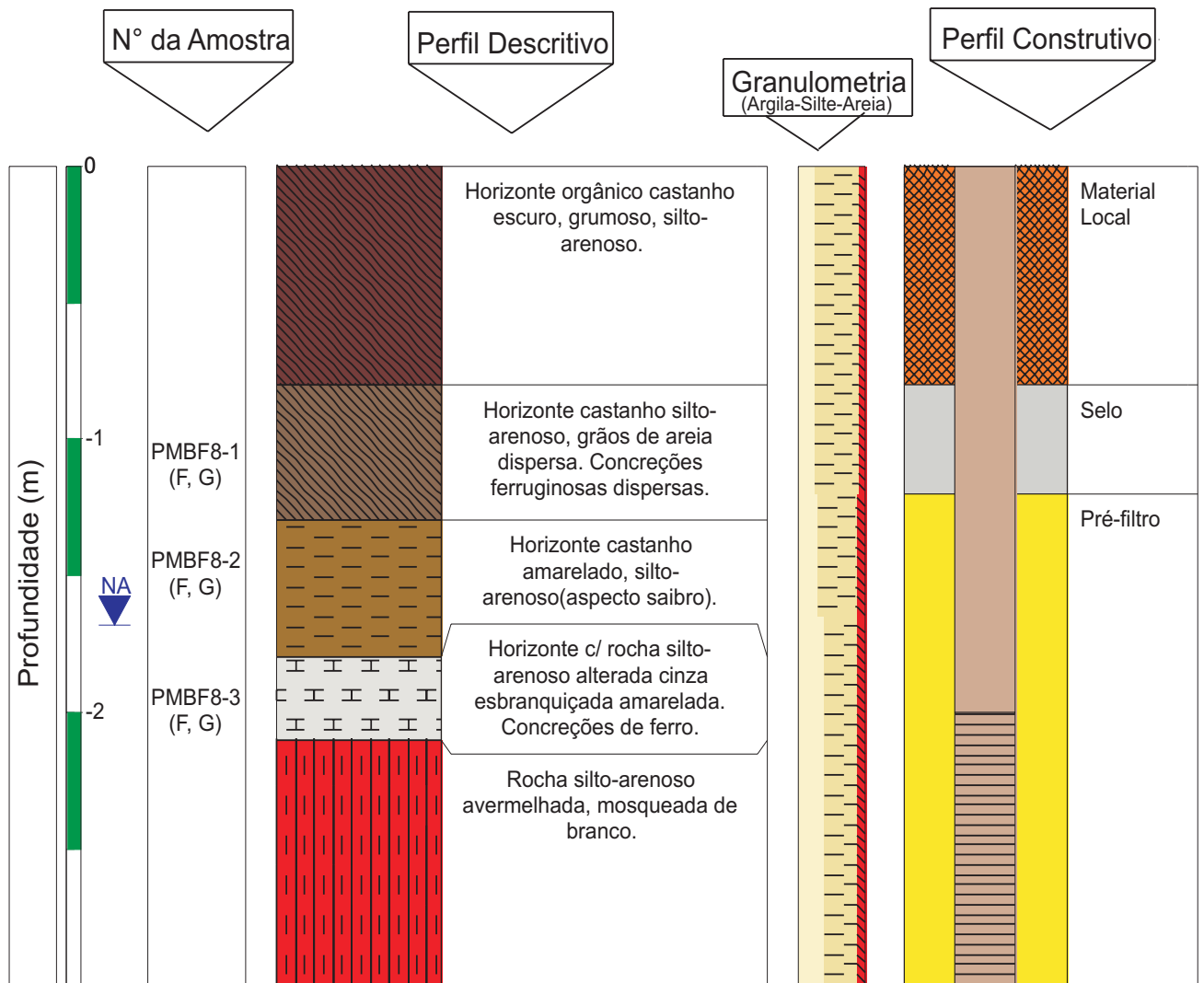
■ Cano PVC 6.3      ■ Cano PVC 6.3 ranhurado

N° do poço: PMBF 8

Data da execução: 01/05/03

ANEXO 3  
FIGURA 29

Localidade: Linha Bem Feita



OBS: R=Foi feito difração de raio-x  
G=Foi feito granulometria  
F=Foi feito análise de flúor

Profundidade Total: 3,0 m

Coordenadas: X= 381793  
Y= 6719977

Legenda do perfil construtivo

 Cano PVC 6.3     Cano PVC 6.3 ranhurado