



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

**ESTUDO HIDROGEOQUÍMICO DAS ÁGUAS  
SUBTERRÂNEAS DOS AQUÍFEROS JURO-CRETÁCEOS  
DO OESTE  
DO RIO GRANDE DO SUL**

**GUILHERME VARGAS TEIXEIRA**

ORIENTADOR-Prof.Dr.Antonio Pedro Viero

Volume I

Porto Alegre-2016

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

**ESTUDO HIDROGEOQUÍMICO DAS ÁGUAS  
SUBTERRÂNEAS DOS AQUÍFEROS JURO-CRETÁCEOS  
DO OESTE DO RIO GRANDE DO SUL**

GUILHERME VARGAS TEIXEIRA

ORIENTADOR- Prof. Dr. Antonio Pedro Viero

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Clovis Gonzatti

Prof. Dr. Ari Roisenberg

Prof. Dr. Eduardo Sanberg

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para  
obtenção do Título de Mestre em Geociências.

Porto Alegre- 2016

## Resumo

A região Oeste do Rio Grande do Sul (RS) é marcada por sucessivas crises de abastecimento de água nos períodos de estiagem. Estudos hidrogeológicos e estruturais se fazem necessários a fim de compreender a dinâmica de fluxo das águas nos aquíferos da região. Os aquíferos na Fronteira oeste são divididos em Sistema Aquífero Guarani(SAG) e Aquífero Serra Geral. O SAG é considerado um grande sistema aquífero composto por unidades hidroestratigráficas. Essas unidades diferem entre si em termos de parâmetros físicos e químicos. Logo, o objetivo geral deste estudo reside na caracterização hidrogeológica, estrutural e hidroquímica dos aquíferos Juro-Cretáceos da região sudoeste do RS. Os dados utilizados foram obtidos no SIAGAS, banco de dados hidrogeológicos da CPRM, e foram tratados e interpretados à luz do conhecimento atual sobre dinâmica de aquíferos e evolução química de águas subterrâneas. A análise estatística compreendeu duas etapas, sendo a primeira a análise fatorial dos componentes principais e a segunda de análise de agrupamento. Foi realizado mapeamento das estruturas rúpteis e interpretação de imagens. Os resultados obtidos neste estudo permitem concluir que predomina o Sistema Aquífero Serra Geral com mais de 90% da área aflorante e a orientação dessas estruturas no compartimento Oeste é preferencialmente de noroeste. Apenas as grandes falhas parecem favorecer vazões superiores. Já nos basaltos, o fluxo se dá sempre nas fraturas, e a densidade de fraturas parece estar diretamente relacionada a uma maior produtividade dos poços tanto em estruturas regionais quanto em estruturas menores. O mapa de isolinhas na interface Botucatu-Serra Geral permitiu verificar que existem movimentos verticais causados por falhas oriundas de esforço tectônico. As vazões registradas na área tem valor médio de 21 no SAG e no SASG 15,12. Uruguaiana, Alegrete, Santana do Livramento, Cacequi, Itaqui são as localidades onde a vazão é mais pronunciada em relação as demais, sendo que em Alegrete e Uruguaiana é possível captar água tanto do basalto quanto do arenito e obter boas vazões. Constatado também que existem três grupos principais de águas verificados por meio de análise estatística e confirmados nos diagramas de dispersão, sendo que o Grupo 1 percola apenas no Aquífero Serra Geral, o Grupo 2 é enriquecido em Cálcio, Sódio e Magnésio e mostra ampla mistura de águas e o Grupo 3 está restrito apenas aos pacotes sedimentares. Essa mistura de águas é facilitada por meio de fraturas e as concentrações desses elementos tiveram ampla afinidade com zonas de alta densidade de fraturas no mapa de concentrações. Ainda, os carbonatos contribuem para a solubilização de cálcio no sistema, assim como a anidrita. A

interpretação dos dados hidroquímicos apresentados sugere que a Formação Irati da Bacia do Paraná é a principal fonte das altas concentrações de alguns íons (como sódio, flúor, cloro e sulfato) dissolvido nas águas subterrâneas da Serra Geral e do Sistema Aquífero Guarani na área de estudo.

**PALAVRAS-CHAVE:** GEOLOGIA ESTRUTURAL, GEOQUÍMICA, HIDROGEOLOGIA

## **ABSTRACT**

The western region of Rio Grande do Sul (RS) is marked by successive water supply crisis during the dry season. Hydrogeological and structural studies are necessary in order to understand the dynamics of flow of water in the aquifers of the region. The aquifers in the western border are divided into Guarani Aquifer System (SAG) and Serra Geral Aquifer. The sag is considered a major aquifer system consisting of hydrostratigraphic units. These units differ in terms of physical and chemical parameters. Therefore, the aim of this study is the hydrogeological characterization, structural and hydrochemistry of swear-Cretaceous aquifers of southwestern RS region. The data used were obtained in SIAGAS, hydrogeological database of CPRM, and were treated and interpreted in the light of current knowledge on the dynamics of aquifers and chemical evolution of groundwater. Statistical analysis involved two stages, the first being the analysis of the principal components and the second cluster analysis. Was conducted mapping of brittle structures and image interpretation. The results of this study support the conclusion that dominates the Serra Geral Aquifer System with more than 90% of the recharge area and the orientation of these structures in the West compartment is northwest of preferably. Only the major flaws seem to favor higher flow rates. Already in basalts, flow always occurs in the fractures, and fractures density appears to be directly related to increased well productivity in both regional structures and in smaller structures. The blocks moving map showed that there are vertical movements caused by faults originating from tectonic effort. The flows recorded in the area has an average value of 21 in SAG and SGAS 15.12. Uruguaiana, Alegrete, Santana do Livramento, Cacequi, Itaqui are the locations where the flow is more pronounced in relation to others, and in Alegrete and Uruguaiana is possible to capture water both in basalt and sandstone and get good flow. Also found that there are three main groups of water verified by statistical analysis and confirmed by dendograms, and only Group 1 percolating into the aquifer Serra geral, Group 2 is

enriched in calcium, sodium and magnesium and shows wide mixture of water while Group 3 is restricted to sedimentary packages. This mixture water is facilitated by a system of fractures and concentrations of these elements have large affinity with high density of fractures in concentrations map areas. Furthermore, carbonates contribute to the solubilization of calcium in the system , as well as anhydrite. The interpretation of hydrochemical data presented suggests that the Iraty Formation of the Paraná Basin is the main source of the high concentrations of some ions (such as sodium, fluoride, chloride and sulphate) dissolved in the groundwater of the Serra Geral and Guarani Aquifer System in the study area.

**KEY WORDS:** STRUCTURAL GEOLOGY, GEOCHEMISTRY AND  
HIDROGEOLOGY

## Sumário

1	INTRODUÇÃO .....	2
1.1	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	11
1.2	ENQUADRAMENTO E JUSTIFICATIVA DO TEMA .....	3
1.3	OBJETIVOS .....	13
1.4	ÁREA DE ESTUDO .....	13
1.5	HIPÓTESE .....	15
<u>2.</u>	<u>ESTADO DA ARTE</u> .....	<u>7</u>
2.1	ASPECTOS ESTRUTURAIS – DEFORMAÇÃO RÚPTIL.....	7
<u>2.2</u>	<u>COMPARTIMENTOS ESTRUTURAIS DO SAG</u> .....	<u>9</u>
2.3	UNIDADES HIDROESTRATIGRÁFICAS DO SISTEMA AQUÍFERO GUARANI E SERRA GERAL .....	18
2.4	ASPECTOS GERAIS DE AQUÍFEROS FRATURADOS .....	13
2.4.1	<i>Fluxo de água subterrânea em meio fraturado</i> .....	13
2.4.2	<i>Deformação rúptil e geração de fraturas extensionais</i> .....	18
2.4.3	<i>Características geométricas das fraturas em função de litologia e escala</i> ..	20
2.4.4	<i>Papel da tectônica no Fluxo de água subterrânea</i> .....	21
2.5	ASPECTOS GEOQUÍMICOS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS: PRINCIPAIS ÍONS DISSOLVIDOS .....	30
2.5.1	<i>Alcalinidade</i> .....	22
2.5.2	<i>pH</i> .....	23
2.5.3	<i>Sistema carbonático</i> .....	24
2.5.4	<i>Sódio</i> .....	26
2.5.5	<i>Cloreto</i> .....	27
2.5.6	<i>Fluoreto</i> .....	28
2.5.7	<i>Magnésio</i> .....	29
2.5.8	<i>Complexação</i> .....	31
2.5.9	<i>Complexação no meio aquático</i> .....	32

2.5.10 <i>Adsorção</i> .....	32
2.5.11 <i>Argilas e suas propriedades</i> .....	34
2.5.12 <i>Troca de cátions nas argilas</i> .....	35
<b>3. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>41</b>
<b>4. ARTIGO SUBMETIDO AO PERÍODICO ABAS</b> .....	<b>47</b>
<b>5. ANEXO I – ARTIGO PUBLICADO EM ANAIS XXI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS</b> .....	<b>77</b>
<b>6 ANEXO II- Comprovante de submissão de artigo</b> .....	<b>84</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por águas subterrâneas que possuam qualidade para o consumo humano remete-nos ao estudo detalhado destes recursos, devido à utilização cada vez maior de águas profundas nos setores públicos e privados.

Ao longo das últimas décadas foram perfurados milhares de poços tubulares no Rio Grande do Sul, sendo que uma parcela importante não foi contemplada pelos critérios geológicos e hidrogeológicos necessários para o correto aproveitamento dos aquíferos. A deficiência de conhecimento técnico perdurou durante décadas no Rio Grande do Sul em consequência da falta de investimentos em pesquisas hidrogeológicas e hidroquímicas que visem à adequada caracterização qualitativa e quantitativa e o entendimento dos processos evolutivos dos aquíferos. Pouco, ou quase nada, se conhece cientificamente da estruturação, potencialidades e restrições de potabilidade dos aquíferos da Região Oeste do Rio Grande do Sul e isto se constitui num entrave para o estabelecimento de critérios e políticas adequadas para a gestão dos mesmos. Alguns estudos (Machado, 2005 & Machado, 2006) recentes apresentaram dados sobre a área, porém com foco voltado principalmente para os aspectos estruturais da região.

A atividade de perfuração ainda é descontrolada e grande parte dos poços tubulares não possui registros litológicos, construtivos, de análises químicas e testes de bombeamento. O cadastramento de 7.692 poços tubulares, com dados de localização, vazão, descrição litológica, perfil construtivo e análise química realizado

pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), em 2005 é um grande avanço no conhecimento da situação atual da perfuração de poços, além de ser importante fonte de informações para a gestão das águas subterrâneas no Estado.

Neste âmbito insere-se esta dissertação, que se propõe a investigar a caracterização hidrogeológica, estrutural e hidroquímica dos Aquíferos Serra Geral e Sistema Aquífero Guarani da região oeste do Rio Grande do Sul.

### 1.1. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado está estruturada em torno do artigo científico “Hydrogeochemical evaluation of Mesozoic aquifers in the southern Paraná Basin, Rio Grande do Sul”, submetido ao periódico ABAS. Assim a organização da dissertação compreende as seguintes partes principais:

- a) **A Introdução** sobre o tema e descrição do objeto da pesquisa de mestrado, onde estão sumarizados os objetivos e a filosofia de pesquisa desenvolvidos, o estado da arte sobre o tema de pesquisa.
- b) **O artigo** submetido ao periódico ABAS, com corpo editorial permanente e revisores independentes, escrito pelo autor durante o desenvolvimento de seu Mestrado.
- c) **O Anexo**, compreendendo artigo publicado em Anais de evento científico, relacionado ao tema central da dissertação.

### 1.2. ENQUADRAMENTO E JUSTIFICATIVA DO TEMA

A região da fronteira oeste do Rio Grande do Sul é marcada por sucessivas crises de abastecimento de água nos períodos de estiagem. Nestes períodos, a demanda por água subterrânea cresce para atender as necessidades da agricultura, pecuária e abastecimento urbano. Estudos técnico-científicos hidrogeológicos e hidroquímicos são escassos na região. São insuficientes as informações disponíveis e sistematizadas sobre o potencial hídrico e a qualidade química das águas subterrâneas em termos regionais.



Além dos aspectos hidrogeológicos e de potencial hídrico dos aquíferos da região, há também forte carência de informações sobre a qualidade das águas subterrâneas. Muito menos se sabe dos processos geoquímicos envolvidos na evolução da composição química destas águas, tanto no que tange aos processos de interação água/rocha quanto aos processos de mistura de águas circulantes em diferentes aquíferos. A literatura apresenta dados indicativos da mistura de águas de diferentes aquíferos, contudo estes processos são abordados apenas no campo qualitativo.

Neste estudo serão elaborados modelos qualitativos e quantitativos dos processos atuantes nos aquíferos e definidores do quimismo das águas. Estes modelos serão consubstanciados por dados de análises de químicas que poderão definir o ambiente dos aquíferos. Além disto, o estudo fornecerá subsídios importantes para a gestão e uso correto das águas subterrâneas.

### 1.3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo reside na caracterização hidrogeológica, estrutural e hidroquímica dos Aquíferos Serra Geral e Sistema Aquífero Guarani da região oeste do Rio Grande do Sul. A fim de alcançar este objetivo, traçam-se os seguintes objetivos específicos:

- a) Caracterizar geoquimicamente as águas subterrâneas da região;
- b) Reconhecer o potencial hídrico dos aquíferos da região;
- c) Estabelecer relações entre vazão e salinidade das águas com as estruturas regionais rúpteis;
- d) Definir modelos de fluxo subterrâneo e de interação das águas dos diferentes aquíferos;
- e) Gerar dados e informações que sirvam de subsídio para a gestão dos aquíferos da região.

## 1.4. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo abrange 56 municípios da porção Oeste do Rio Grande do Sul (Erro! Fonte de referência não encontrada.) e compreende parte do Compartimento Oeste, Central e Norte do Sistema Aquífero Guarani definido por Machado (2005) e do aquífero Serra Geral. Nesse conjunto de áreas municipais destacam-se pela extensão territorial, Alegrete, Santana do Livramento, Uruguaiana, Rosário do Sul, São Borja, Itaqui e Quaraí. Na Figura 2 estão presentes as unidades presentes na área de estudo.

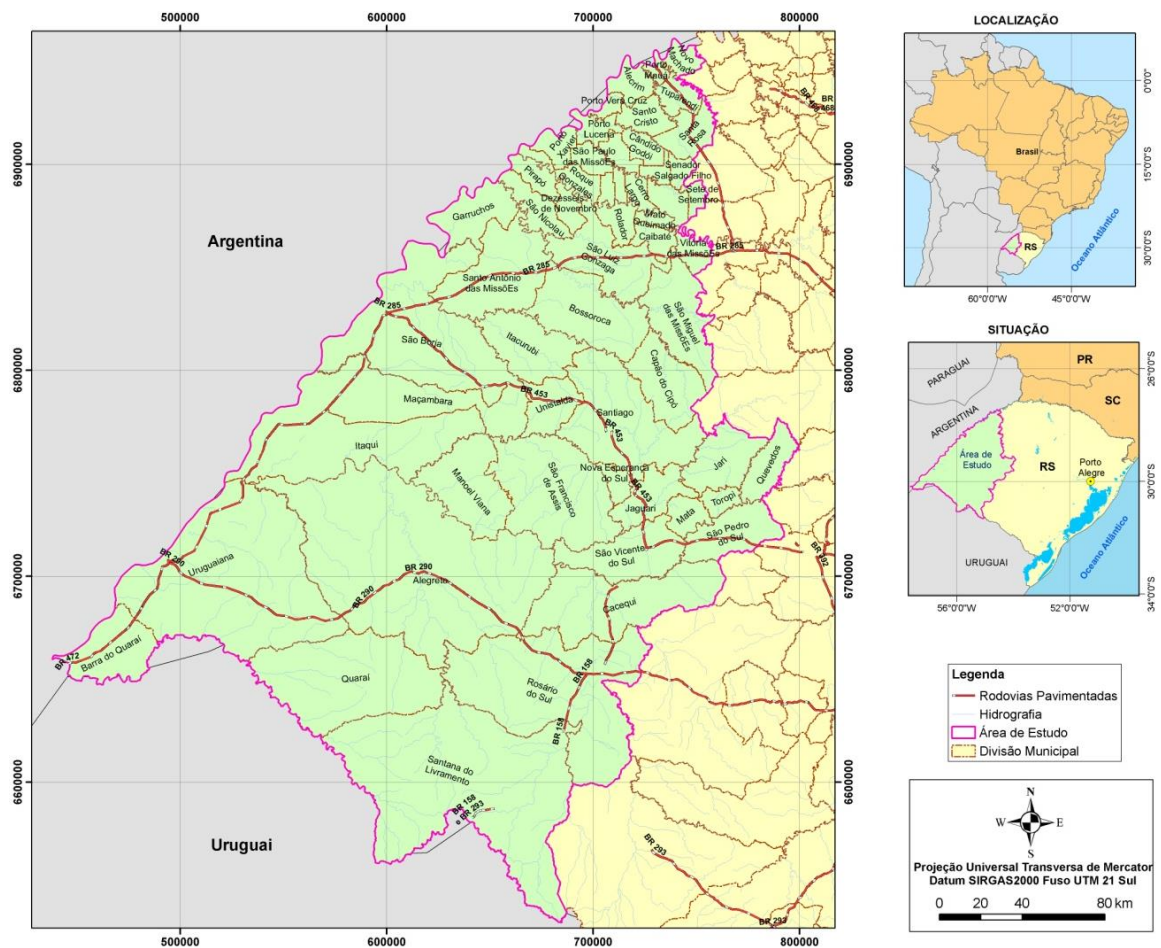


Figura 1. Localização da área de estudo.

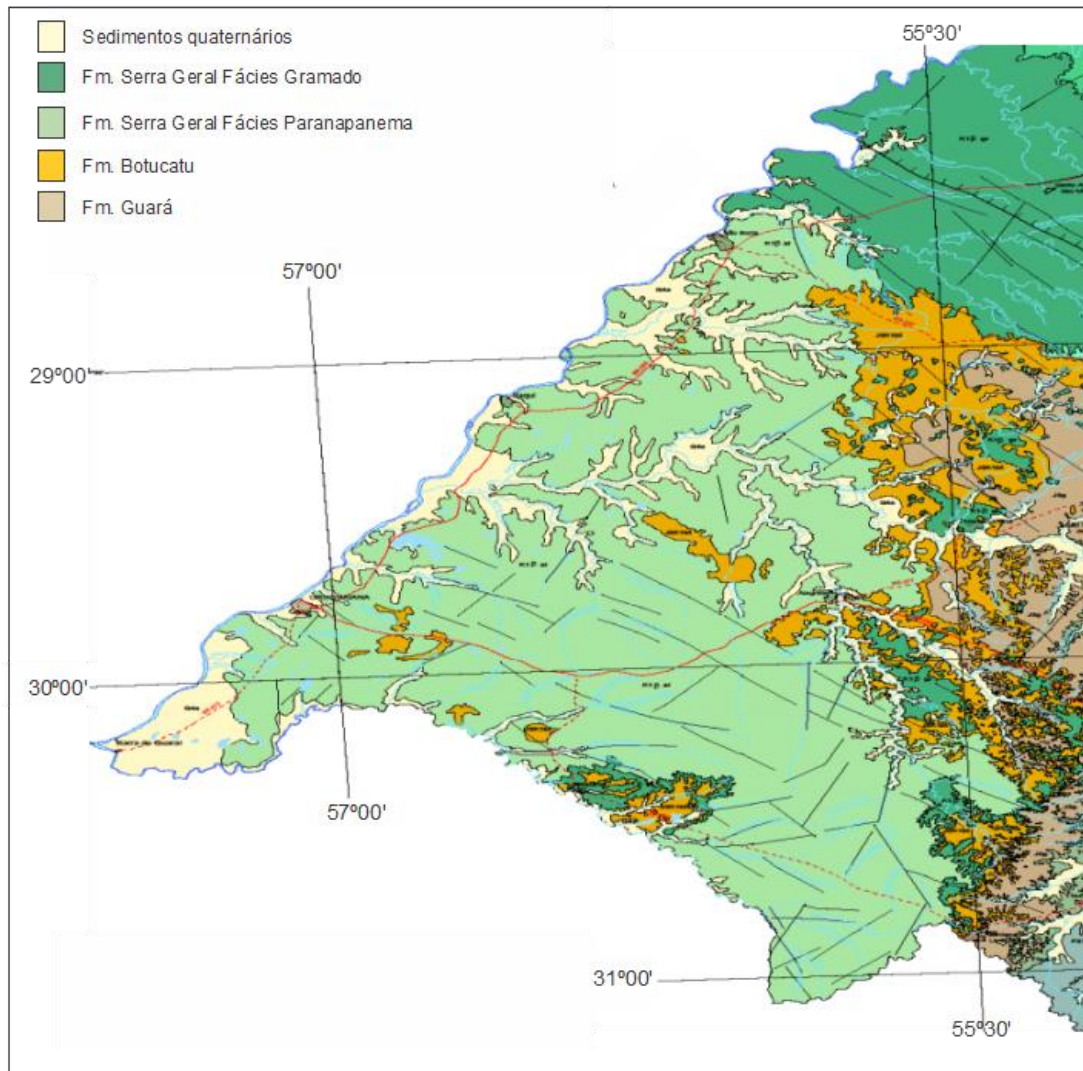


Figura 2. Unidades presentes na área de estudo

### 1.5. HIPÓTESE

A salinização registrada nas águas subterrâneas do Aquífero Serra Geral e Aquífero Guarani é causada pela mistura com águas oriundas de estratos inferiores na sequência estratigráfica de Bacia do Paraná que ascenderam através de falhas e fraturas regionais.

A composição mineralógica dos litotipos que compõem o Aquífero Serra Geral e o Aquífero Guarani não é compatível com o teor e a composição de sólidos totais dissolvidos registrados em muitos poços destas duas unidades hidroestratigráficas. A ascensão de águas antigas e de circulação profunda é a mais provável causa da salinização nos referidos aquíferos

As outras hipóteses seguem-se;

- As grandes vazões dos poços tubulares do Aquífero Serra Geral são controladas por falhas e fraturas de extensão regional.
- Há indícios de que grandes vazões estão associadas a fraturas e falhas tectônicas de extensão regional. Aparentemente, fraturas pequenas, tanto tectônicas quanto de resfriamento, interferem apenas nas pequenas vazões.
- A orientação das estruturas regionais não é um fator determinante da vazão dos poços.

Não há indícios de que as grandes vazões estejam relacionadas a uma direção preferencial de fraturas e falhas. Na região existem grandes estruturas com direções NW-SE, NE-SW e E-W e avaliações preliminares apontam que os três sistemas contribuem para grandes vazões dos poços

## 2. ESTADO DA ARTE

### 2.1. ASPECTOS ESTRUTURAIS – DEFORMAÇÃO RÚPTIL

A evolução estrutural do Sistema Aquífero Guarani (SAG) e Serra Geral está intimamente relacionada com a Bacia do Paraná. De acordo com Zalán *et al.* (1991), durante o Paleozóico, três sequências sedimentares foram depositadas, fortemente influenciadas por zonas de fraqueza, instaladas nas rochas do embasamento. Essas zonas de fraqueza, geralmente alinhadas nas direções NW e NE foram reativadas diversas vezes. Duas outras sequências foram depositadas no Mesozóico. Uma de origem sedimentar e outra de origem vulcânica. Foram influenciadas pela separação dos continentes no Gondwana, e nesta época, um terceiro elemento estrutural foi criado, de direção E-W.

As zonas de falhamentos NW-SE são correlacionados por Fulfaro *et al.* (1982) a aulacógenos pré-Silurianos de uma fase rift que afetou o embasamento. Esses aulacógenos formam locais preferenciais de deposição e são caracterizados pela grande espessura dos depósitos sedimentares (Figura 3). A origem dos lineamentos NW não está muito clara, mas as evidências apontam para idades mais antigas que os lineamentos de direção NE de idade brasileira.

Segundo Zalán et al (1991) as falhas de direção NW são mais abertas que as de direção NEe são abundantemente intrudidas por diques de diabásio. Essas intrusões podem imprimir grande deformação. As falhas NW apresentam fraturas de forma irregular, mostrando alargamentos e estreitamentos, ao contrário das aberturas das falhas NE.

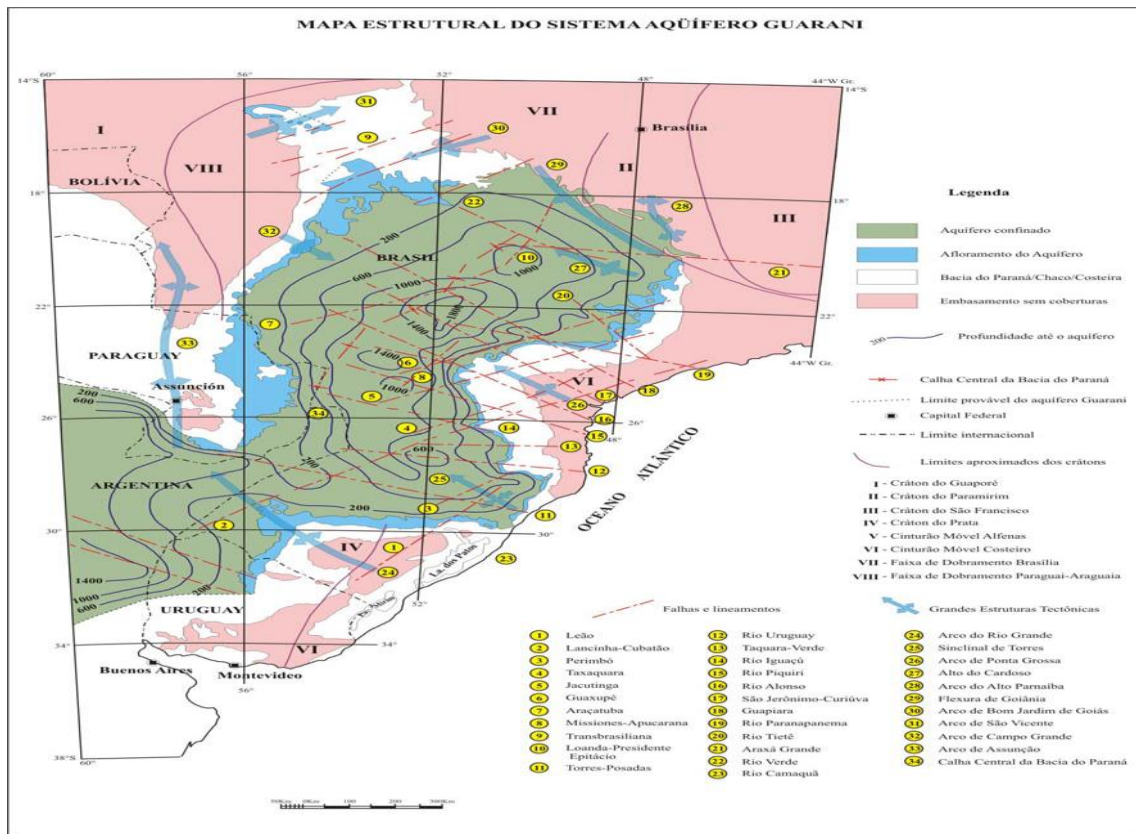


Figura 3 Mapa Estrutural do SAG no contexto do Cone Sul modificado de Araújo et al.1(999), Paulipetro (1982) e Zalán et al. (1986).

Ainda, de acordo com Zalán et al (1991), os lineamentos de direção E-W originados do Triássico são provavelmente relacionados com a abertura do oceano Atlântico. Até agora, não foram encontradas deformações associadas a estas estruturas. Soares et al. (1982), através de um levantamento sistemático de lineamentos em imagens landsat e de radar, mostram que os lineamentos designados de médio Ivaí, tem direção de  $N45^{\circ} \pm 5^{\circ} W$ .

## 2.2. COMPARTIMENTOS ESTRUTURAIS DO SAG

Nas considerações iniciais sobre a necessidade de compartimentação da ocorrência do SAG no Rio Grande do Sul, salienta-se a grande diversidade de orientação estrutural, já estabelecida em trabalhos anteriores de caráter mais localizado. Com relação a estruturação do SAG em caráter regional, são também descritos em muitos trabalhos as principais estruturas e lineamentos que governam a evolução da bacia do Paraná e por extensão o arcabouço estrutural do SAG.

Apesar de todas essas evidências, a maioria dos estudos realizados sobre a ocorrência do SAG não menciona a influência desses sistemas de falhas no comportamento hidrogeológico do SAG, possivelmente ao fato de que esses estudos foram realizados em escalas inadequadas, abrangendo o território nacional e os países vizinhos.

Seguindo a concepção de um grande sistema aquífero, contínuo em suas características litológicas, hidrogeológicas e hidroquímicas, foram confeccionados mapas de contorno estrutural do topo do sistema aquífero capeado pelos vulcanitos da Formação Serra Geral e potenciometria de toda a área de ocorrência. O exame desses mapas mostra claramente que o traçado de isolinhas é extremamente dificultado devido a uma grande variação na distribuição nos dados do topo do sistema aquífero. Assim, foi possível, através de sua análise, observar claramente as áreas onde deveriam ocorrer as discontinuidades que podem ser detectadas no Mapa Estrutural e confirmadas através de uma série de seções geológicas e hidrogeológicas.

De maneira semelhante, o mapa de potenciometria do SAG apresenta uma grande diversidade de sentidos de fluxo, em geral concordantes com as direções de mergulho do topo do SAG.

## 2.3. UNIDADES HIDROESTRATIGRÁFICAS DO SISTEMA AQUÍFERO GUARANI E SERRA GERAL

É reconhecido pelos hidrogeólogos que o fluxo de água subterrânea nem sempre é restringido aos limites de uma unidade estratigráfica reconhecida. Os dois termos hidrogeológicos, aquífero e unidade hidroestratigráfica, são comumente empregados para subdividir a superfície em unidades de maior importância para a

hidrogeologia das águas subterrâneas. O termo aquífero é comumente definido por leis e regulamentações locais, o que torna ainda mais difícil o seu uso como termo técnico. A definição de Maxey (1964) implica que as unidades hidroestratigráficas possuam continuidade hidráulica e sejam unidades independentes de escala e mapeáveis. A capacidade de mapeamento neste caso significa que a geologia de superfície pode ser dividida de acordo com a permeabilidade Seaber (1988, apud Machado, 2005). Assim, uma unidade hidroestratigráfica única pode incluir uma formação, parte de uma formação, ou um grupo de formações

Nos estudos Hidrogeológicos existe a necessidade de um conhecimento mais aprofundado da litoestratigrafia de determinada região e seu relacionamento com as unidades hidrogeológicas. Tais unidades são essencialmente unidades estratigráficas, definidas e distinguidas pelas suas unidades condutoras de água, sendo denominadas de hidroestratigrafia o estudo de seus interrelacionamentos e propriedades. Nestas investigações de águas subterrâneas é fundamental uma etapa de definição e mapeamento das unidades aquíferas e confinantes na subsuperfície da área a ser estudada. Com o delineamento dessas unidades, fragmenta-se o arcabouço geológico em função de sua permeabilidade, procurando-se definir o sistema de fluxo.

O sistema aquífero Guarani divide-se em diversos blocos estruturais, porém na escala de trabalho, quatro são considerados suficientes. A implementação do reflexo das condições estruturais no SAG e a consequente implementação de uma compartimentação, exigem um conhecimento aprofundado das variáveis hidrogeológicas que controlam o fluxo hidrodinâmico. No caso do SAG, ele conforma um ambiente geológico heterogêneo, o que torna difícil a compreensão dos fenômenos de fluxo em pequena escala. Desse modo, um arcabouço hidrogeológico básico deve ser estabelecido, para que se possa ser desenhada a evolução das variáveis em cada unidade em cada unidade que compõem o grande sistema aquífero Guarani.

Um problema relacionado com o SAG é a sua condição de sistema aquífero heterogêneo, onde uma abordagem somente litoestratigráfica para a determinação de sua hidroestratigrafia não é suficiente, porque é difícil determinar a continuidade física dos depósitos.

Por sua vez, a unidade Hidroestratigráfica do Serra Geral, corresponde ao teto do conjunto litológico intergranular que compõe o SAG, possuindo enorme

importância pelo seu caráter confinante de todos os aquíferos de origem sedimentar do SAG. A unidade Hidroestratigráfica do Serra Geral constitui-se de rochas vulcânicas correspondentes às eruptivas Serra Geral (White, 2013) e representa uma das maiores manifestações vulcânicas encontradas no registro geológico da história da Terra. Estes derrames de lava segundo Reene *et al* (1992) apresentam idade de  $131 \pm 4$  Ma. A característica principal desta unidade quando confrontada com as demais unidades Hidroestratigráficas do SAG, é que, sendo constituídos por uma sequência de derrames ácidos e básicos que vão de basaltos à riolitos, passando por riolacitos, apresenta porosidade exclusiva por fraturas.

No Rio Grande do Sul, ocupa cerca de 50 % da área. Sua espessura possui variação e é controlada por eventos tectônicos que determinam a área de ocorrência do SAG, tendo sido posteriormente esculpida por erosão diferencial que agiu preferencialmente nas áreas enfraquecidas pela movimentação tectônica. As menores espessuras estão localizadas na área oeste do estado, com 100m ou menos perto das janelas aflorantes do SAG e podem atingir 1200m no extremo noroeste do estado, junto ao rio Uruguai. Na região de Torres, próximo à divisa com o Estado de Santa Catarina, as espessuras são próximas de 700m. As estruturas geológicas primárias relacionadas com as taxas de resfriamento dos derrames foram propostas por Leinz (1949, apud Machado 2005). Segundo Roisemberg & Chies (1987, apud Machado 2005) um grande desenvolvimento de juntas verticais e zonas amigdaloidais ou vesiculares é associado com os derrames básicos. As juntas horizontais bem desenvolvidas são características dos derrames ácidos e as zonas vítreas, de espessura variável, correspondem a zona basal dos derrames. Essa unidade hidroestratigráfica é caracterizada por um forte controle tectônico, com presença de falhas e fraturas de direções preferenciais NE e NW. A evolução Hidroquímica da Unidade Serra Geral foi tratada por Machado *et al.* (2002). Ela é marcada pelos tipos bicarbonatados cálcicos e/ou magnesianos das águas subterrâneas encontradas nos derrames vulcânicos, oriundos das recargas diretas das precipitações. A troca dos cátions cálcio e magnésio por sódio em geral revelam influências de águas do SAG, que por diferença de pressão hidrostática, ascendem por fraturas até níveis em que se misturam com águas provenientes de recargas através de precipitação pluviométrica. Águas de tipos químicos cloretados e sulfetados podem eventualmente estar relacionadas com as unidades hidroestratigráficas permianas.



A Unidade Hidroestratigráfica Botucatu engloba o que Hausman (1995) denomina de sub-província Botucatu, compreendendo todos os afloramentos contínuos de Arenito Botucatu ao longo do contato com o Grupo Rosário do Sul, estendendo-se abaixo dos derrames da Formação Serra Geral. É constituída predominantemente por arenitos finos e médios quartzosos, e localmente feldspáticos, bem selecionados e com cores em tons vermelhos. As estruturas primárias mais representativas são a estratificação plano-paralela e as estratificações cruzadas do tipo tabular e acanalada, de pequeno a muito grande porte. No topo os arenitos intercalam-se concordantemente com os derrames da formação Serra Geral, sendo comuns as ocorrências recorrentes de sedimentação eólica, formando os *intertrappes*.

A ocorrência da Unidade Hidroestratigráfica Botucatu está longe de ser homogênea quanto a litologia e dimensões, pois desde a região da fronteira oeste até o litoral, ela por vezes mantém espessuras que variam entre 50 e 100m, que logo chegam à completa ausência como na região de Venâncio Aires e Estrela. Na região onde aflora, no município de Montenegro, apresenta espessura de 100m e que corresponde a uma única duna eólica. A litologia onde o arenito encontra-se confinado, como na cuesta basáltica na fronteira uruguaio-argentina apresenta-se muito porosa e com homogeneidade granulométrica. Os poços para a irrigação apresentam capacidades específicas que variam de 5,14 a 10,55 m<sup>3</sup>/h/m, para um tempo de bombeamento de 24 horas.

A Unidade Hidroestratigráfica Guará é, possivelmente, uma das mais importantes unidades hidroestratigráficas que compõem o SAG. Permanecem algumas lacunas de conhecimento de suas características litológicas, pois só recentemente foi reconhecida como unidade litoestratigráfica (Scherer & Lavina, 2005). Trata-se de um espesso pacote sedimentar flúvio eólico, que sempre ocorre na base dos arenitos eólicos da Unidade Botucatu no Compartimento Oeste, atingindo valores máximos de 200 m de espessura. Scherer e Lavina (2005) descreveram como uma sucessão de arenitos finos a conglomeráticos, com estratificações cruzadas de pequeno a grande porte e laminação plano paralela. Em Santana do Livramento, essa unidade hidroestratigráfica é captada por poços tubulares, com projetos de construção bem orientados e contam com perfilagens geofísicas. Em geral, os poços da cidade captam água da Unidade Guará exclusivamente, e raramente captam água da unidade Botucatu.

Nos poços com cota acima de 120 m, as captações estão exclusivamente nas fácies fluviais, o que resulta numa capacidade específica de 1,60 a 13 m<sup>3</sup>/h/m. Em São Francisco de Assis, ocorrem duas situações distintas em relação à capacidade específica: a) Fora da área urbana, as espessuras diminuem na Unidade Hidroestratigráfica Guará e os poços começam a captar arenitos muito finos e siltitos da formação Sanga do Cabral. Nessas condições, os poços apresentam capacidades específicas de inferiores a 0,5m<sup>3</sup>/h/m; b) No sopé do Serro registro, os poços mesmo sendo perfurados pela Unidade Hidroestratigráfica Guará, que geralmente apresenta menor produtividade em relação ao Botucatu, mostra valores excepcionais de vazão que chegam a 200 m<sup>3</sup>/h. Isso pode ser explicado por condições estruturais favoráveis.

## 2.4. ASPECTOS GERAIS DE AQUÍFEROS FRATURADOS

Nesta sessão discute-se os aspectos hidrogeológicos e hidrodinâmicos dos aquíferos fraturados, no que se refere à interação da água com a rocha e as condições de fluxo neste nestes meios. Esta abordagem é feita em função da grande extensão e importância do Sistema Aquífero Serra Geral na área de estudo.

### 2.4.1. Fluxo de água subterrânea em meio fraturado

A quantidade, ou mesmo a existência, de fluxo de água subterrânea através de rocha sã de baixa porosidade primária vai depender da densidade, conectividade e abertura das fraturas presentes (Domenico & Schwartz, 1990).

A análise do fluxo da água segundo fraturas pode seguir dois tipos de abordagem: meio contínuo e meio descontínuo. Quando se utiliza a abordagem do meio contínuo tem que se substituir o meio fraturado por um meio contínuo representativo onde os valores de condutividade hidráulica, porosidade e compressibilidade são definidas (Domenico & Schwartz, 1990). O volume de rocha necessário para a definição destes parâmetros, e ao qual é possível aplicar a lei de Darcy, é denominado de volume elementar representativo (*representative elementary volume*) ou VER (Freeze & Cherry, 1979).

Em rochas fraturadas este volume pode chegar a valores muito grandes ou mesmo nem existir. Por este motivo, a abordagem de meio descontínuo, onde é

analisada a hidráulica do fluxo de fraturas individuais, é considerada a mais adequada pois constata-se que algumas fraturas individuais ou zonas de fraturas estreitas são muito mais condutoras e fornecem os caminhos preferenciais para a circulação e transporte de contaminantes (Novakowski, 1995), além de constituírem as entradas de água que contribuem para produções mais elevadas de alguns poços (Bertachin, 1987; Menegasse, 1991, Banks *et al.*, 1994 & Loiselle & Evans, 1995).

A condutividade hidráulica pode ser calculada para um grupo de fraturas planares e lisas pela equação desenvolvida por Snow (1968 *apud* Freeze & Cherry, 1979) e denominada de lei cúbica:

$$K = (\rho \cdot g / 12\mu) \cdot (Nb^3)$$

onde:

$\rho$  e  $\mu$  são a densidade e viscosidade da água;

$g$  é a aceleração da gravidade;

$N$  é o número de fraturas por unidade de distância; e

$b$  é a sua abertura.

A equação acima não leva em consideração a rugosidade presente em fraturas encontradas na natureza e aplica-se aos casos onde a lei de Darcy é válida (fluxo linear e laminar). A lei cúbica mostra que a abertura da fratura ( $b$ ) é mais importante que a densidade de fraturas ( $N$ ) na determinação da condutividade hidráulica, pois a primeira é proporcional ao cubo da abertura e a segunda apenas diretamente proporcional a densidade das fraturas (Figura 4).

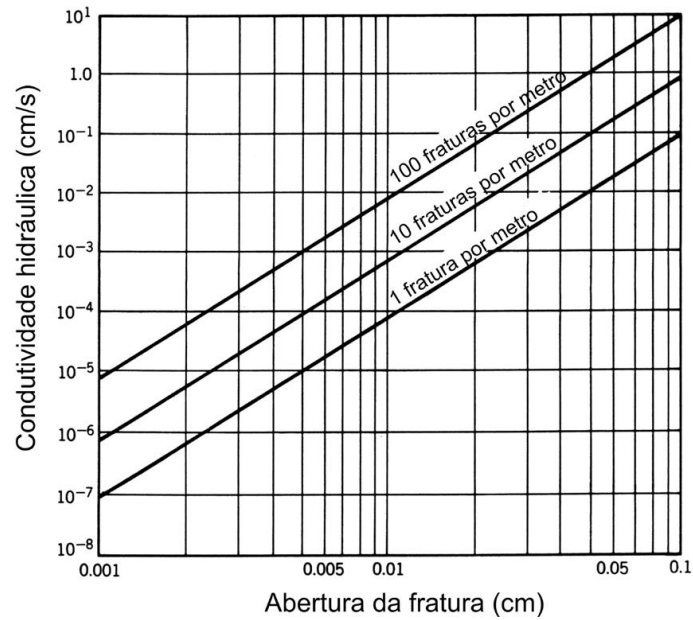


Figura 4- Influência da abertura (b) e do espaçamento de fraturas sobre a condutividade hidráulica ao longo de um grupo de fraturas paralelas e lisas. Fonte: Fernandes (2008).

Dados de poços indicam que a produção é relativamente independente do número de fraturas atravessadas (Gale & Rouleau, 1983; Briz-Kishore, 1993), conforme (Figura 5/Figura 5).

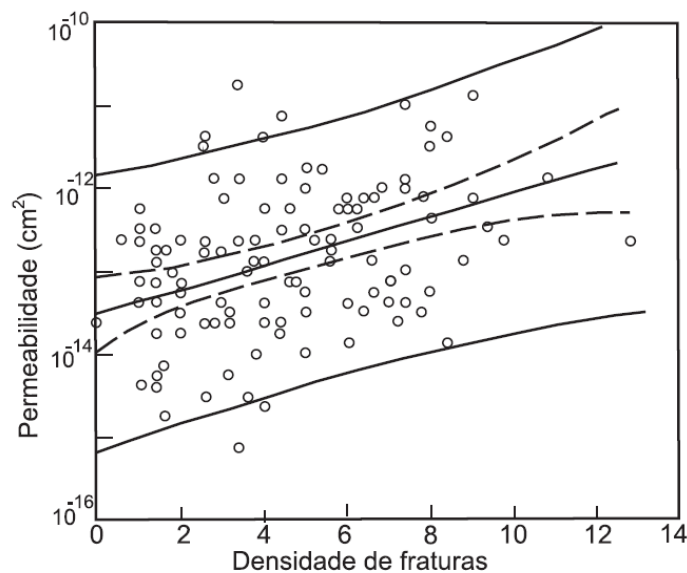


Figura 5- Gráfico mostrando correlação muito tênue entre densidade de fraturas e permeabilidade indica que a produção é relativamente independente do número de fraturas atravessadas. Fonte: Fernandes (2008).

Os dados de poços utilizados para o entendimento do comportamento de aquíferos fraturados são aqueles coletados em investigações de detalhe, com a utilização de perfilagens e ensaios hidráulicos em poços, até os dados de produção (vazão e capacidade específica). A análise de correlação entre os dados de produção e os fatores que supostamente influenciam o fluxo tem sido realizada com o objetivo de reduzir os insucessos na locação de poços para captação de água em aquíferos fraturados.

Os trabalhos encontrados na literatura que versam sobre este tema avaliam a influência de fatores tais como: tectônica, proximidade à lineamentos, natureza e espessura do manto inconsolidado, litologia, compartimento topográfico, profundidade das entradas de água no poço. Os resultados destes trabalhos podem trazer informações importantes para o entendimento preliminar das propriedades hidráulicas dos aquíferos fraturados. Este tipo de avaliação é relevante, pois a construção de poços exclusivamente para pesquisar tais aquíferos torna os estudos bastante onerosos e a extrapolação dos seus resultados enfrenta dificuldades devido ao fato, a princípio, de serem locais. Assim, a utilização criteriosa de dados de poços preexistentes sempre constituirá um componente importante para a análise de aquíferos, sejam eles fraturados ou granulares. No entanto, a verificação da consistência e a comparação de resultados obtidos em diferentes trabalhos muitas vezes não é possível devido à forma como os dados são apresentados.

Logo, a apresentação de medianas é mais adequada que de medias, principalmente quando acompanhadas de desvios padrões e quartis. No entanto, gráficos que ilustram todos os dados de produção como, por exemplo, os de distribuição acumulada, com escala logarítmica para o parâmetro de produção (capacidade específica ou vazão), são os que possibilitam comparações entre os fatores analisados e entre regiões diferentes.

A Tabela 1 apresenta os fatores considerados como influentes sobre a circulação de água em meios fraturados.

Tabela 1. Fatores que controlam o fluxo de água subterrânea: seu alcance e suas limitações. Fonte: Fernandes (2008).

Fator	Exerce controle sobre	Limitações
Tectônica	Direção das fraturas mais abertas, controlando a direção da maior K e transmissividade	Muitas vezes não é disponível em trabalhos anteriores e a coleta e análise de dados estruturais pode ser demorada e exige profissionais especializados.
	Densidade e direção dos grupos de fraturas controlando a conectividade e armazenamento da rede de fraturas.	
Lineamentos	Locação do poço próxima a zona(s) de fraturas ou sob a influência de zona(s) de fraturas.	Escalas pequenas (< 1:25.000) não permitem correlação com fraturas que atravessam os poços. Lineamentos de áreas de relevo suave muitas vezes podem não ser correlacionáveis à estruturas de subsuperfície e não apresentam correlação com a densidade de tais estruturas.
Manto inconsolidado	Recarga de aquíferos.	É descontínuo e de difícil mapeamento. Análises regionais não permitem observação de correlação entre espessura de manto inconsolidado e Q/s.
Litologia	Presença de descontinuidades prévias (acamamento, contatos, andamento) e modo de propagação de fraturas.	O controle exercido pela litologia e subordinado a tectônica no que diz respeito às fraturas de maior K.
Compartimento topográfico	Saturação de: fraturas superficiais (horizontais e verticais) e manto inconsolidado, pois nos vales o nível d'água e mais próximo à superfície.	Os vales devem ser associados a lineamentos, ou seja, o maior controle é exercido por estes últimos.
Profundidade	Transmissividade de fraturas verticais diminui muito a partir de 300 m de profundidade e das horizontais, a partir de 30 m.	A análise deste parâmetro é fortemente influenciado pelo fato de poços serem aprofundados somente quando produções adequadas não são obtidas com poços mais rasos.

#### 2.4.2. Deformação rúptil e geração de fraturas extensionais

A abertura de fraturas é determinada pelo mecanismo de sua propagação (Lawn & Wilshaw, 1975), que pode ser de 3 tipos (Figura 6 Figura 6).

1) Por abertura ou separação normal dos planos de ruptura sob ação de esforço de tração;

2) Por deslizamento paralelo à superfície das fraturas e à frente de propagação da ruptura;

3) Por deslizamento paralelo à superfície das fraturas e perpendicular à frente de propagação da ruptura.

As fraturas do modo I propagam-se perpendicularmente ao esforço mínimo principal, e podem ser de dois tipos: de extensão, que se formam quando o esforço mínimo principal é negativo, e hidrofraturas que se formam quando a pressão total de fluidos for igual a soma do esforço mínimo principal com a resistência à tração da rocha. As primeiras são limitadas à profundidades rasas em áreas que estão sofrendo extensão ativa, tais como riftes (Gudmundsson, 2003), enquanto hidrofraturas podem se formar em qualquer profundidade tanto em regimes extensivos quanto compressivos (Pollard & Aydin, 1988).

A geração de fraturas de cisalhamento ocorre sob esforço diferencial compressivo e a propagação se dá pela coexistência dos dois modos fundamentais de ruptura (Scholz & Davison, 1994). Aparentemente o fraturamento macroscópico é determinado pela densidade de microfraturas geradas pelo modo I, que se formam paralelas ao esforço máximo principal. Estas são responsáveis pela dilatação que ocorre aproximadamente a meio caminho do esforço de fraturamento.

As condições de esforços sob as quais se dá o fraturamento são representadas pelo círculo de Mohr. Da Figura 6 deduz-se que as fraturas de cisalhamento ocorrem em dois planos conjugados, orientados simetricamente em relação a 1. Quando o esforço diferencial é negativo e igual à resistência trativa da rocha( $T$ ), formam-se fraturas extensionais. Em situações intermediárias formam-se fraturas híbridas com  $2\theta$  menor que o das fraturas conjugadas e híbridas é necessário considerar o ângulo  $2\theta$  entre elas e as variações deste ângulo com a litologia afetada (Hancock, 1985; Dunne & Hancock 1994). Para os estados de esforços em que o estado diferencial é menor que  $4T$  e em que os círculos de Mohr tocam a envoltória

de deformação, serão geradas fraturas extensionais. No entanto, dependendo da magnitude do esforço diferencial, as fraturas extensionais resultantes terão desde uma única orientação bem definida até orientações totalmente aleatórias (Cosgrove, 1998). A atuação da pressão de fluidos é ilustrada pelo círculo de Mohr, na qual os círculos não tocam na envoltória de deformação. No entanto, tais círculos podem ser deslocados para a esquerda pela atuação de pressão de fluidos, até que interceptem a envoltória de deformação, quando o fraturamento hidráulico irá ocorrer. Para campos de esforços em que  $\sigma_1$  é vertical, a relação de magnitude de esforços principais  $\sigma_1$  e  $\sigma_3$  pode levar à formação de diversos arranjos tridimensionais, tanto de fraturas extensionais, como de cisalhamento. Quando os dois esforços horizontais principais são de diferente magnitude, será gerado um único grupo de fraturas paralelas, sendo f verticais para  $\sigma_1 - \sigma_3 < 4T$  (fraturas extensionais). e de mergulhos médios para  $\sigma_1 - \sigma_3 > 4T$ . Quando  $\sigma_2 = \sigma_3$ , as fraturas apresentarão direções aleatórias, sendo verticais para  $\sigma_1 - \sigma_3 < 4T$ , e de mergulhos médios para  $\sigma_1 - \sigma_3 > 4T$  (Cosgrove, 1998). A posição espacial das fraturas de tração (e mais abertas) e das de cisalhamento depende do regime tectônico (extensional, compressivo e transcorrente) que atuou ou atua em uma dada região. Para os regimes extensional e transcorrente as fraturas de tração serão verticais e para o compressivo, horizontais, sempre paralelas ao esforço máximo principal ( $\sigma_1$ ) e perpendicular ao esforço mínimo principal ( $\sigma_3$ ).



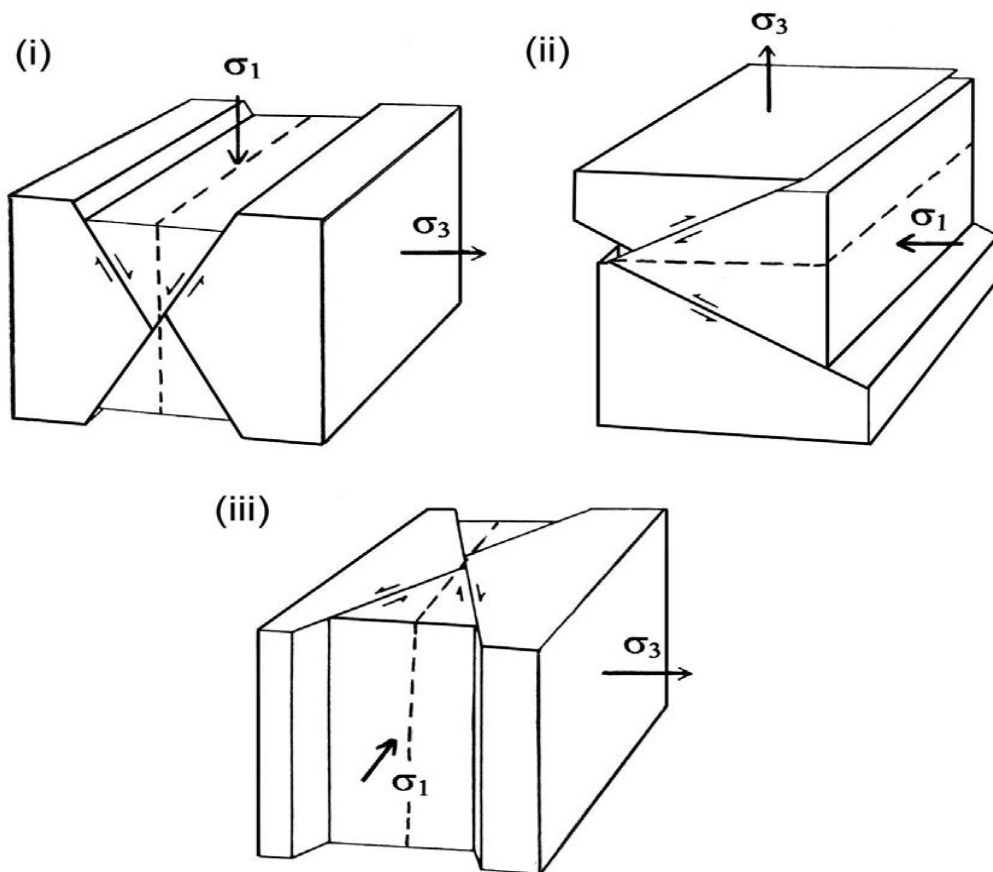


Figura 6. Regimes tectonicos e posicao espacial de fraturas extensionais de maior abertura (linha tracejada) e de cisalhamento (linha continua e movimento indicado por flechas): (i) regime extensional, (ii) compressivo e (iii) transcorrente. Fonte: adaptado de Ramsay e Huber (1987).

#### 2.4.3. Características geométricas das fraturas em função de litologia e escala

As propriedades das redes de fraturas variam da escala local (p. exemplo poço) às de semi-detelhe (microbacias hidrográficas), ou regionais, o que acarreta mudanças no fluxo de água subterrânea. Odling (1997) abordou a questão da escala a partir do mapeamento de traços de fraturas. Os mapas obtidos indicam uma distribuição de potência para o comprimento das fraturas. Esta distribuição, válida para 4 ou mais ordens de grandeza, implica num decréscimo de conectividade aparente com o decréscimo da escala, concluindo-se que somente as orientações dos grupos de fraturas principais podem ser consideradas independentes da escala. Todas as outras propriedades (distribuição de comprimentos, densidade e conectividade e natureza das junções) são dependentes da escala.

Ainda com relação a configuração da rede de fraturas, sabe-se que o acamadamento litológico também é um fator muito importante, condicionando a existência dos seguintes membros finais para os tipos de redes de fraturas: sistemas limitados por estratos onde as fraturas são limitadas a sistemas individuais e os sistemas não limitados por estratos, nos quais as fraturas mostram um amplo intervalo de tamanhos e são verticalmente persistentes. Em termos de limitação para o fluxo, nos sistemas limitados por estratos, o fluxo transversal às camadas pode ser inibido e assim, a permeabilidade paralela às mesmas pode ser muito maior que a transversal. Exemplos marcantes deste caso são os basaltos da Formação Serra Geral.

#### 2.4.4. Papel da tectônica no fluxo de água subterrânea

O papel principal da tectônica no fluxo de água subterrânea é exercer forte controle sobre a abertura de fraturas, bem como sobre a orientação e densidade de fraturas e, conseqüentemente, sobre a conectividade e armazenamento do aquífero. Banks *et al.* (1994). apresentam alguns estudos de caso onde foi percebida a relação entre o esforço tectônico e a produtividade dos poços e fraturas de maior abertura hidráulica. Barton *et al.* (1995) observaram que 80% das fraturas identificadas como condutoras estavam em orientação ótima com relação ao campo de esforços. As fraturas condutoras são do tipo extensional (tipo I) ou fazem um ângulo agudo 30 ou 40° com este esforço (tipo II). Campo de esforços oriundo da somatória de efeitos da topografia e do contraste da relação de Poisson, entre tipos litológicos distintos e superpostos, resulta em esforço horizontal efetivo extensional para basaltos superpostos a arenitos. Tiren (1991) conclui que as zonas de fraturas mais favoráveis para conduzir água são aquelas que sofreram longa e complexa história tectônica.

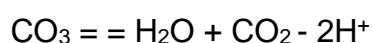
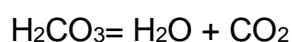
#### 2.5. ASPECTOS GEOQUÍMICOS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS: PRINCIPAIS ÍONS DISSOLVIDOS

Nesta seção são apresentados e discutidos os principais íons dissolvidos nas águas subterrâneas, com considerações acerca de suas origens e processos de interação água/rocha que interferem nas suas concentrações.

### 2.5.1. Alcalinidade

De acordo com White (2005), a alcalinidade é uma medida da capacidade de neutralização por meio de um ácido de uma solução alcalina.

Primeiro podemos considerar uma solução contendo uma concentração fixa de  $\text{CaCO}_3$  dissolvida. No ponto de equivalência de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  é a principal espécie de carbonato. Decompondo-a obtemos os seguintes íons:  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{Ca}^{+2}$ . ( $\text{H}_2\text{CO}_3$  não precisa ser destacado porque já escolhemos água como componente e  $\text{H}_2\text{CO}_3$  contém água). Espécies  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , e  $\text{CO}_3^{2-}$  são combinadas da seguinte forma a fim de se gerar os seguintes componentes:



O balanço de próton fica então

$$\text{TOTH} = [\text{H}^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-]$$

A alcalinidade fica então,

$$\text{Alk} = -\text{TOTH} = -[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Esta soma de  $-\text{TOTH} = -[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$  é conhecida como a alcalinidade do carbonato. Neste exemplo, a alcalinidade e alcalinidade de carbonato são a mesma coisa porque não existem outros íons em solução. Podemos definir a alcalinidade também segundo a seguinte fórmula:

$$\sum \text{cátions (em equivalentes)} - \sum \text{ânions (em equivalentes)} = 0$$

A alcalinidade é, basicamente, uma medida da concentração das espécies de carbonato, cuja distribuição depende do pH da solução, sendo que em ambientes ácidos predomina o  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , em ambientes intermediários, o  $\text{HCO}_3^-$  e em ambientes alcalinos, o  $\text{CO}_3^{2-}$  (Figura 7)

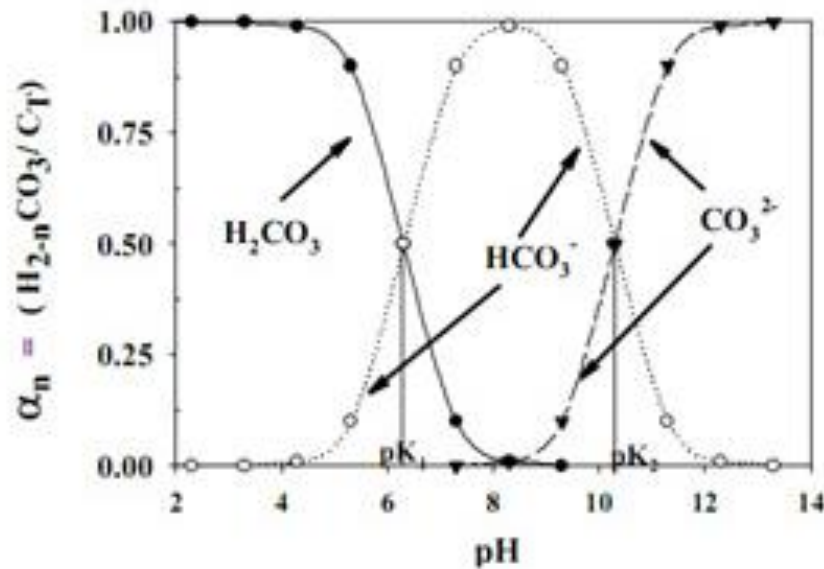
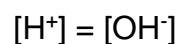


Figura 7. Distribuição das espécies de carbonato nas águas em função do pH.

Fonte: White (2005).

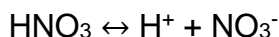
### 2.5.2. pH

Segundo White (2013), saber o pH de um sistema aquoso é a chave para entendê-lo e prever seu comportamento. Isso requer um método para calcular a quantidade de íons  $H^+$  e  $OH^-$  no sistema. Existem diversas formas de fazer isso. Uma delas é a equação de balanceamento de prótons. Nesse método, tanto  $H^+$  quanto  $OH^-$  são considerados componentes do sistema e o balanço de prótons é feito de forma que todas as espécies geradas por meio de reações com água que causaram produção de  $OH^-$  sejam colocadas de um lado e a concentração de espécies geradas por meio de reações com água que causaram produção de  $H^+$  são escritas de outro lado. Porque a água dissocia para formar um íon  $H^+$  e outro íon  $OH^-$ , os íons  $[H^+]$  aparecem sempre do lado esquerdo da reação enquanto os íons  $[OH^-]$  sempre aparecem do lado direito da equação de balanceamento de prótons. A reação de balanceamento fica então:



Portanto, na água as concentrações de  $H^+$  e  $OH^-$  são sempre iguais.

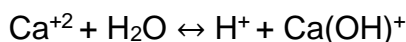
Quando consideramos uma solução com ácido nítrico,  $H^+$  será gerado pela dissociação de água e do ácido nítrico:



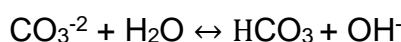
Como o íon  $\text{NO}_3^-$  é gerado para cada  $\text{H}^+$ , a equação de balanceamento de prótons fica:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-]$$

Quando consideramos uma solução com carbonato de cálcio, consideramos o cálcio e o carbonato como componentes. Íons de hidrogênio serão gerados pela hidrólise de cálcio:



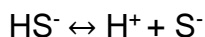
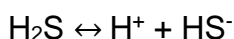
E os íons hidróxidos gerados por:



A reação de balanceamento fica então:

$$[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] + [\text{Ca}(\text{OH})^+]$$

Numa solução de um ácido diprotônico como  $\text{H}_2\text{S}$ , o  $\text{H}_2\text{S}$  sofre duas dissociações sucessivas tais como:

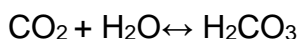


Para cada íon  $\text{HS}^-$  produzido pela dissociação de  $\text{H}_2\text{S}$ , um íon  $\text{H}^+$  seria produzido. Para cada  $\text{S}^-$ , entretanto, 2 íons  $\text{H}^+$  seriam produzidos, um da primeira dissociação e outra da segunda dissociação. A equação de balanceamento de próton fica então:

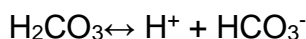
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}]$$

### 2.5.3. Sistema carbonático

A atenção aos carbonatos conduz a sinalizar que a água na superfície da Terra, inevitavelmente, contém  $\text{CO}_2$  dissolvido, tanto como resultado do equilíbrio com a atmosfera quanto pela respiração de organismos. O  $\text{CO}_2$  reage com água para formar ácido carbônico:



Parte do ácido carbônico dissocia para gerar bicarbonato e íons  $\text{H}^+$ :



Parte do bicarbonato irá dissociar para gerar um  $\text{H}^+$  adicional e um íon carbonato:



Nós podemos escrever três constantes de equilíbrio para essas reações:

$$K_{sp} = a_{\text{H}_2\text{CO}_3} / f_{\text{CO}_2}$$

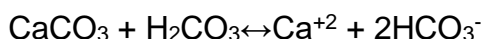
$$K_1 = a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-} / a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$$

$$K_2 = a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}} / a_{\text{HCO}_3^-}$$

A importância do sistema carbonático é que a dissociação e provisão de íons hidrogênio à solução ou a captura de hidrogênios da solução serve para controlar o pH das águas naturais. A produção de íons  $\text{H}^+$  como resultado de solução de  $\text{CO}_2$  e dissociação de ácido carbônico é muito importante no intemperismo. As águas subterrâneas podem não estar em equilíbrio com a atmosfera, mas conterão  $\text{CO}_2$ . Devido a respiração de organismos no solo (principalmente raízes de plantas e bactérias), por onde passam antes de penetrar mais fundo, as águas subterrâneas contém muito mais  $\text{CO}_2$  que a água em equilíbrio com a atmosfera. Em adição, calcita e outros carbonatos são minerais extremamente comuns nos solos e rochas sedimentares, metamórficas e rochas alteradas. As águas subterrâneas tendem a manter equilíbrio com calcita tanto dissolvendo-a como precipitando-a:



O efeito do pH pode bem ser verificado pela seguinte reação:



Em pH baixo, quando a maior parte dos carbonatos está sob a forma  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (Figura 8), a reação direta é favorecida. Em pH alto, a reação reversa que leva a precipitação é favorecida, porque o íon  $\text{OH}^-$  reage preferencialmente com o ácido mais forte  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ao invés do ácido fraco  $\text{HCO}_3^-$ . Essa equação também mostra que a posição de equilíbrio da reação depende da quantidade de  $\text{CO}_2$  porque a pressão de  $\text{CO}_2$  determina a concentração de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Qualquer processo que faça a concentração de  $\text{CO}_2$  aumentar dissolve calcita. Qualquer processo que diminua a concentração de  $\text{CO}_2$  causa a precipitação de calcita (Krauskopf, 1967).

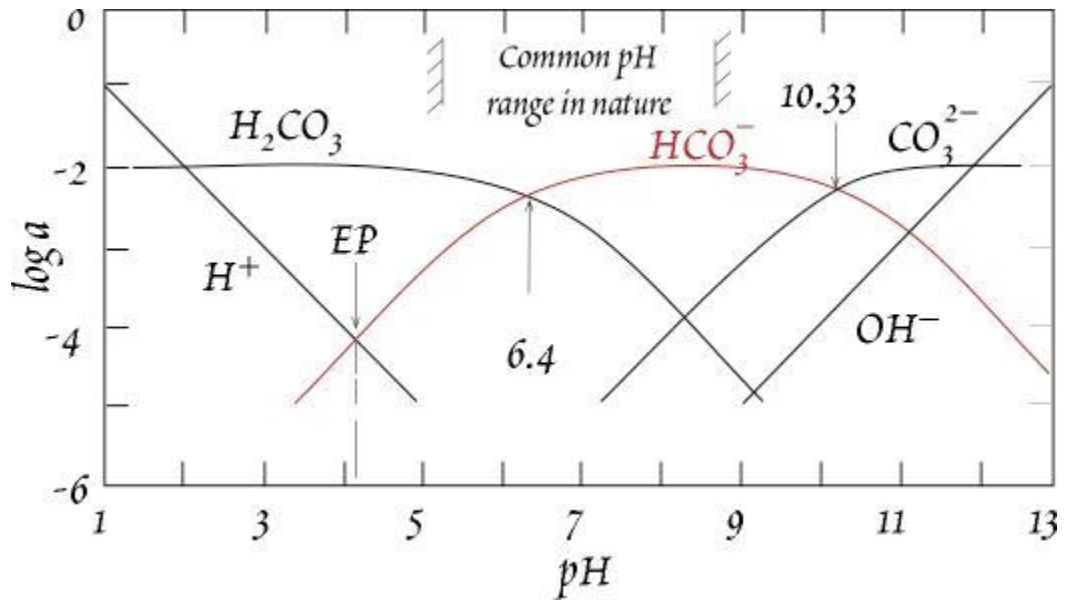


Figura 8. Gráfico de estabilidade para vários compostos de carbonato. Fonte: White (2005).

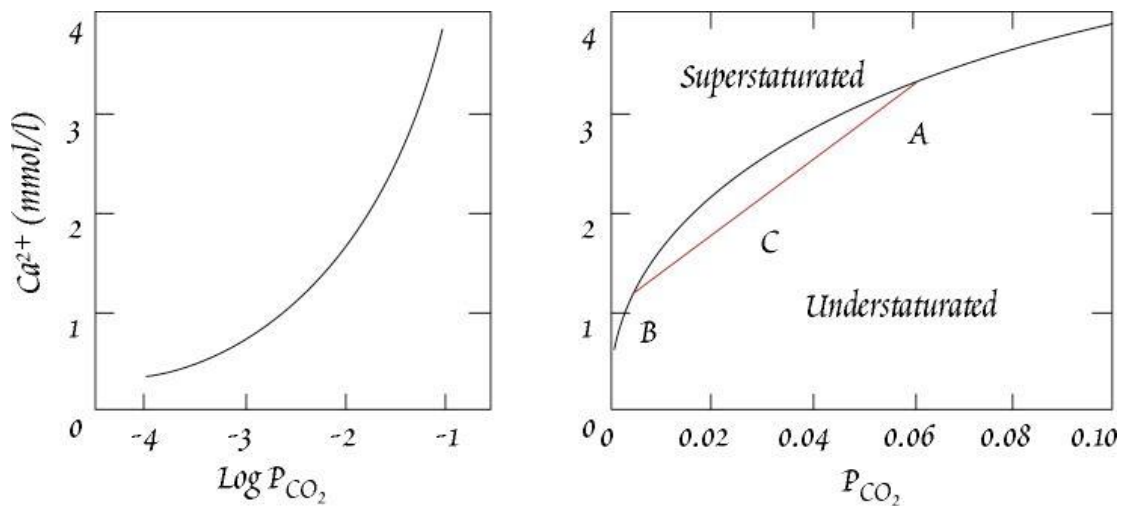


Figura 9. Concentração da calcita em função da  $P_{CO_2}$ . Fonte: White (2005).

#### 2.5.4. Sódio

O sódio é um importante componente de rochas ígneas (28.100 ppm – estimativa da composição média na crosta terrestre ou “Clarke” (1985), estando contido predominantemente no plagioclásio (albita –  $NaAlSi_3O_8$ ), feldspatóides

(nefelina -  $\text{NaAlSiO}_4$ , sodalita -  $\text{Na}_4(\text{AlSiO}_4)_3\text{Cl}$ ), piroxênios (jadeíta -  $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ ), anfibólios (arfedsonita -  $\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{AlSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$ , glaucofano -  $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$ ) e zeolitas (analcita -  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Em rochas sedimentares, o conteúdo de sódio é menor, sendo que nos arenitos ocorre em grãos não intemperizados, entre os componentes cimentantes (halita, silvita) e nas águas intersticiais, enquanto os pelitos, devido à adsorção, detém conteúdo maior. Já os carbonatos são pobres em sódio, excetuando-se o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Elevadas concentrações de sódio podem ocorrer nos depósitos sedimentares de halita ( $\text{NaCl}$ ), nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e sulfato de sódio ( $\text{NaSO}_4$ ).

A alta solubilidade dos sais de sódio e a limitada adsorção nos constituintes do solo, como argilo-minerais, promovem a acumulação de sódio na água do mar. Nela, o sódio está presente como íon  $\text{Na}^+$ , em soluções altamente concentradas, podendo ocorrer ainda como íons complexos ( $\text{NaHCO}_3$  aq,  $\text{NaCO}_3^-$ ,  $\text{NaSO}_4^-$ ). Em águas naturais, o sódio é o principal responsável pelo aumento da salinidade do ponto de vista catiônico. Em águas subterrâneas, ocorre, em geral, um aumento gradativo dos teores de sódio a partir da zona de recarga do aquífero em direção às porções exutórias ou mais confinadas devido à adsorção seletiva de cátions ( $\text{Al} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na}$ ) (Deutsch, 1997). As concentrações de sódio, em média, variam de 0,1 e 100 mg/L nas águas subterrâneas e entre 1 e 150 mg/L em águas naturais doces, atingindo 11.100 mg/L nas águas do Oceano Atlântico, podendo chegar a 100.000 mg/L em salmouras naturais.

O sódio presente nas águas subterrânea é resultante, muitas vezes, de processos de troca iônica com o cálcio nos argilo-minerais, onde ocorre a adsorção de cálcio e a dessorção do sódio.

#### 2.5.5. Cloreto

O conteúdo médio de cloro em rochas ígneas alcança somente 305 ppm (Clarke), estando contido, especialmente, em minerais como escapolita ( $(\text{Ca},\text{Na})_4\text{Al}_3(\text{Al},\text{Si})_3\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{CO}_3,\text{SO}_4)$ ), sodalita e apatita, e substituindo íons  $\text{OH}^-$  em micas e anfibólios. Um enriquecimento de cloro é produzido em depósitos sedimentares, como evaporitos, especialmente em minerais como halita, silvita e carnalita, e em pelitos que estiveram longo tempo em contato com águas salgadas, sob forma de cloreto de sódio. Outra importante fonte de cloro são as emanções



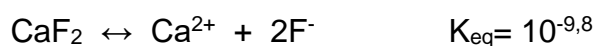
vulcânicas. Fontes de cloro causadas pela ação do homem constituem aterros sanitários, efluentes domésticos, fumaças industriais, fertilizantes e processos de tratamento de sais (Alley, 1993).

O cloreto, em geral, é muito solúvel e estável em solução, dificilmente precipitando. Normalmente, a adsorção de cloro nos constituintes do solo é pouco expressiva, porém, algumas vezes, pode ser encontrado como cristais de NaCl ou soluções de NaCl nos poros das argilas. A água do mar tem entre 18.000 e 21.000 mg/L de cloreto e, em salmouras naturais, pode chegar a 220.000 mg/L (Custodio e Llamas, 1983), atingindo a saturação. Nas águas subterrâneas que percolam rochas cristalinas, a ocorrência de cloreto é normalmente pequena, não ultrapassando 30 mg/L (Davis & De Wiest, 1966). Entretanto, em regiões próximas a depósitos de NaCl e KCl ou próximas do mar, ocorre incremento da concentração de cloreto nas águas superficiais e subterrâneas.

Teores acima de 300 mg/L conferem sabor salgado à água e em concentrações muito elevadas (acima de 1.000 mg/L), os cloretos são prejudiciais a plantas e deixam a água corrosiva.

#### 2.5.6. Fluoreto

O conteúdo de flúor em rochas ígneas é estimado em 715 ppm (Clarke, 1985), sendo o componente essencial da fluorita e da fluor-apatita ( $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ), e, em alguns casos, substituindo hidroxilas na rede cristalina de micas e anfibólios. O flúor pode ser encontrado também em emanações vulcânicas, fumaças de fábricas e fertilizantes. É um constituinte comum em águas subterrâneas e ocorre dissolvido na forma dominante do ânion fluoreto ou como íons complexos de alumínio, ferro férrico, boro, magnésio e cálcio, além de complexos orgânicos (Nordstrom & Jenne, 1977). Em águas ácidas com pH menor que 4, podem ser abundantes as formas combinadas com o hidrogênio ( $\text{HF}$  e  $\text{HF}^-$ ). A principal reação de equilíbrio que controla a concentração do flúor nas águas tem sido identificada em muitos estudos como a dissolução da fluorita, cuja variação na concentração é relacionada ao conteúdo de cálcio.



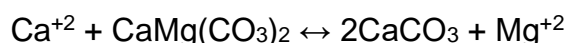
Assim, o crescimento do conteúdo de cálcio dissolvido aponta para a precipitação de fluorita e a conseqüente redução de flúor dissolvido na água (Edmunds, 1995). A complexação do  $\text{Ca}^{2+}$  com  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , por outro lado, diminui a atividade do cátion em solução, provocando um aumento na solubilidade da fluorita e, por conseguinte, no conteúdo de fluoreto da água.

O fluoreto ocorre freqüentemente com concentrações entre 0,1 e 1,5 mg/L em águas subterrâneas, podendo alcançar, raramente, 50 mg/L em águas muito sódicas com pouco cálcio (Custodio e Llamas, 1983).

O flúor com concentrações baixas até 1 mg/L exerce importante papel na prevenção de cáries. Entretanto, quando ocorre em excesso, é prejudicial, causando manchas nos dentes (fluorose dentária) e deformação óssea (Gaciri & Davies, 1992)

#### 2.5.7. Magnésio

O ponto em que a água subterrânea está em equilíbrio tanto com a calcita e dolomita tem uma propriedade química especial. Para esta situação, podemos escrever a seguinte reação:



A equação de massas correspondente é:

$$k = [\text{Mg}^{+2}]/[\text{Ca}^{+2}] = k_{\text{dol}}/(k_{\text{cc}})^2 = 10^{-17.09}/(10^{-8.48})^2 = 0.8$$

Em outras palavras, no caso de equilíbrio entre a calcita e dolomita, a razão de  $[\text{Mg}^{+2}]/[\text{Ca}^{+2}]$  torna-se invariante (em temperatura e pressão constante).

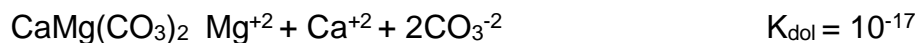
Quando o equilíbrio simultâneo da calcita com a dolomita é combinada com a dissolução de gypsita ou anhydrita, o processo de dedolomitização ocorre. Na dissolução de anhydrita ou gypsita, podemos escrever:



Quando o íon  $\text{Ca}^{+2}$  é liberado em solução devido à dissolução da gypsita, ocorre precipitação de calcita. Esse é o mesmo efeito sofrido pela fluorita quando ocorre dissolução da gypsita. A dissolução de gypsita conduz a uma reação em cadeia. A precipitação de calcita diminui a concentração de  $\text{CO}_3$  na água, e isso

provoca a dissolução de dolomita e um aumento na concentração de  $Mg^{+2}$ . O aumento na concentração de  $Mg^{+2}$  aumenta a concentração de  $Ca^{+2}$ . Esse processo lentamente converte a dolomita em calcita na rocha e aumenta a concentração de  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$  e  $SO_4^-$ . O processo de bombeamento também pode deslocar cunhas ricas em sulfato em direção às rochas dolomíticas, causando sua dissolução. (Appelo & Postma, 2010).

Existem vários compostos que podem precipitar de soluções com íons de magnésio, incluindo brucita ( $Mg(OH)_2$ ), Magnesita ( $MgCO_3$ ), dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ), e também carbonatos hidratados como a hidromagnesita ( $MgCO_3 \cdot (OH)_2 \cdot 3H_2O$ ). A estabilidade desses compostos pode ser descrita de acordo com as seguintes reações:



A solubilidade da dolomita é pouco conhecida. Os valores dessas constantes ficam entre  $10^{-16.5}$  e  $10^{-20}$ , o que revela que a mesma é muito menos solúvel do que a calcita.

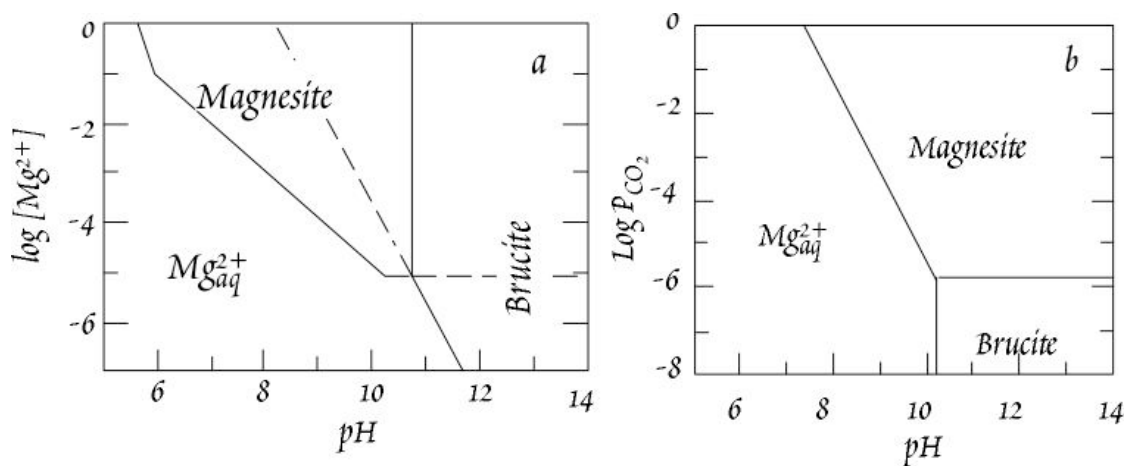


Figura 10. Gráfico com a estabilidade de diferentes compostos de Mg conforme o pH. Fonte: White (2005).

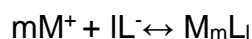
### 2.5.8. Complexação

A complexação é sempre descrita em termos de um metal, um íon central e moléculas que o circundam, referidas como ligantes. A mais comum dessas formas é aquela em que metais e água se juntam. Uma camada de solvatação circunda os íons. Ela consiste de moléculas de água, tipicamente 6, fracamente unidas por ligações eletrostáticas. Esta camada é referida como complex. 'Íons livres', em realidade não existem. O que existe são moléculas de água unidas aos íons. Além desse tipo de complexação, podemos definir outros dois tipos comuns:

a) Par de íons, onde íons de cargas opostas se associam através de ligações eletrostáticas, mesmo que ambos retenham parte de sua camada de solvatação;

b) Complexos, onde dois íons estão em contato e a camada de solvatação é distribuída entre ambos.

Em sua forma mais simples, a reação de formação de complexo entre um par de íons se dá por:



Como para todas as outras reações, devemos definir uma constante de equilíbrio como:

$$K = a_{M_mL_l} / a_m^M a_l^L$$

Nós podemos falar em equilíbrio aparente e constantes de estabilidade, onde as concentrações molares são usadas ao invés da atividade. De fato, em geologia, constantes aparentes de equilíbrio são mais usadas que as verdadeiras.

As constantes de equilíbrio devem estar relacionadas a energia livre de Gibbs. Interessantemente, a mudança de energia livre de Gibbs envolvida na complexação resulta mais de mudanças na entropia. Logo, mudanças na entalpia nas reações são muito desfavoráveis, e as reações ocorrem apenas devido a entropia positiva. Essa mudança de entropia decorre do deslocamento de moléculas de água da camada de solvatação (White, 2005).

### 2.5.9. Complexação no meio aquático

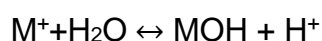
Quando apenas metais estão envolvidos, o cálculo da complexação é bastante simples. Águas naturais contém bastante íons. Os mais abundantes são o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ , e existem muitos complexos entre eles e entre  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$ . Para calcular a especiação dessas soluções um método de interação é preciso. Primeiro, nós precisamos das concentrações e a especiação dessas soluções, o coeficiente de atividade e as constantes de estabilidade de todas as espécies. Os metais principais das águas estão principalmente dispostos como íons livres (aquo-complexos), tal como os três principais anions  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$ . Os álcalis e os elementos terras raras também são largamente não complexados.  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cd}^{+2}$  são 50% complexados. Os metais restantes são necessariamente complexos. B, V, Cr, Mo e Re, como As e Se estão presentes como oxo-complexos aniônicos. Outros metais estão presentes como hidróxidos, carbonatos, clorados ou complexos orgânicos. Em condições redutoras,  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{-2}$  complexos são importantes. Em águas ricas em matéria orgânica como pântanos, os complexos orgânicos podem predominar.

### 2.5.10. Adsorção

Segundo Koretsky (2000), a topografia dos minerais, com sua complexa rede cristalina permite que exista uma grande variedade de reações químicas na sua estrutura. A captura de íons presentes em solução por minerais é chamado de sorção, absorção ou adsorção. Numa reação de absorção, uma espécie química é removida de solução e posta na estrutura do mineral. Já o termo adsorção, é referido quando o íon fica contido por uma camada externa do mineral na interface com a água. Essas ligações de adsorção geralmente são mostradas com símbolos tais como  $>$  e  $>\text{S}$  que representam as ligações dos íons com as estruturas. As ligações dos íons com a estrutura podem ser tanto eletrostáticas quanto de Van der Waals. Essa atração eletrostática ocorre entre íons de cargas opostas, e portanto cátions são atraídos por superfícies carregadas negativamente e vice-versa. Quando ocorre a perda da esfera de hidratação do íon absorvido, ele é incorporado mais intimamente à estrutura e conduz à mudanças estruturais do mineral. Quando essa esfera é mantida, a estrutura do mineral fica intacta. Isotermas de concentração são equações que determinam a

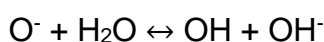
concentração de íons ligadas aos minerais e são usados como modelos empíricos. Essas equações são afetadas por diversos fatores, entre os quais podemos citar as especiações dos elementos, o pH e a composição da solução. A mudança de pH de 7.5 para 7 pode alterar a concentração de  $Zn^{+2}$  em solos em até um grau de magnitude. Este modelo deve ser usado com bastante cautela porque a estrutura dos minerais determina sua reatividade, e num ambiente heterogêneo, fica difícil determinar as concentrações dos íons ligados aos minerais.

Podemos começar analisando superfícies simples: aquelas de metais na forma de óxidos. Embora metais estejam presentes preferencialmente na forma de silicatos, ao invés de óxidos, é possível usar o mesmo método de análise da superfície de óxidos para tratar do estudo da superfície de silicatos. Oxigênios e átomos de metais não são completamente coordenados quando não estão no interior da estrutura do cristal. Conseqüentemente, superfícies minerais no interior, imersas na água podem atrair moléculas de água. Essas moléculas depois podem dissociar, deixando uma hidroxila presa na superfície. Esta reação pode ser descrita como:

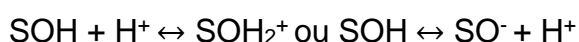


Onde M denota um metal preso à superfície.

De forma similar, oxigênios não completamente coordenados na superfície podem também atrair moléculas, que podem depois dissociar, de novo criando um grupo de hidroxila:



Portanto, a superfície gerada por um óxido imerso na água logo torna-se envolta por hidróxidos, que podem ser escritos como  $S>OH$  e que conseguiriam ser considerados parte da superfície mais do que da solução. Essas hidroxilas servem tanto como doadores de prótons como recebedores de prótons através de reações de associações ou dissociações, por exemplo:



Não surpreende que essas reações sejam muito dependentes do pH.

Adsorção de metais na superfície devem ocorrer através de substituição de um próton, enquanto ligantes serão absorvidos pela substituição de um grupo  $OH^-$ . O metal adsorvido adicionará um outro ligante, e este por sua vez adicionará um outro metal.

A adsorção de cátions aumenta com o aumento do pH, enquanto a adsorção de ânions diminui com o aumento do pH. A grande dependência do pH reflete a protonação da superfície, mas também reflete o grau de hidrólise de íons na solução.

A complexação de superfície é a captura de íons por grupos funcionais presentes em aluminossilicatos amorfos, óxidos/hidróxidos e matéria orgânica. Embora a troca de íons seja um processo de complexação superficial, ela é geralmente restrita às argilas. Enquanto a troca de íons ocorre devido a atração eletrostática e são caracterizadas por coeficientes de seletividade, a complexação de superfície engloba também variáveis ambientais tais como pH, Eh e concentração de solução e o potencial químico de atração entre a superfície do sólido e o íon.

O grau de complexação de superfície de uma espécie em particular depende da afinidade química da superfície pela espécie química e da atração eletrostática entre o sólido e os íons. A reação global de adsorção será representada pela seguinte reação:

$$K_{ads} = K_{int} \times K_{coul}$$

Onde  $K_{int}$  é o componente químico intrínseco de adsorção e  $K_{coul}$  é o componente eletrostático. O componente eletrostático deriva da quantidade de trabalho que deve ser realizado para que o íon seja trazido à superfície passando pela gradiente potencial presente perto da superfície do sólido devido à carga da superfície:

$$K_{coul} = \exp(-\Delta Z F \psi / RT)$$

Onde  $\Delta Z$  é a mudança da carga da superfície devido reação de adsorção,  $F$  é a constante de Faraday,  $\psi$  é a superfície potencial,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura.

#### 2.5.11. Argilas e suas propriedades

As argilas são basicamente folhas de silicatos. Nós podemos pensar em cada folha como consistindo de um tetraedro de sílica ligado a uma camada octaédrica, cujo cátion está em coordenação octaédrica da mesma forma que um hidróxido de gibbsita ou brucita. A gibbsita tem dois dos três espaços destinados aos

cátions vazio, enquanto a brucita possui os três espaços ocupados. A gibbsita é denominada dioctaédrica e a brucita trioctaédrica.

As argilas mais interessante do ponto de vista da troca são as da família da pirofillita. Essas argilas são compostas de uma camada octaédrica situada entre duas camadas tetraédricas. Nas pirofillitas, um dos três octaedros está vazio, sendo portanto uma argila dioctaédrica. Nestas argilas, a substituição de  $Al^{+3}$  por  $Si^{+4}$  nos tetraedros causam uma deficiência de cargas contrabalançada pela presença de um cátion entre as camadas. A de  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  por  $Al^{+3}$  nas camadas octaédricas também gera deficiência de cargas compensada pela adição de cátions entre as camadas. O cátion interlamelar das argilas pirofílicas pode ser o  $Ca^{+2}$  ou  $Na^{+}$  e ambos são trocáveis entre si dependendo da composição da solução. Numa solução com  $NaCl$ , será o  $Ca^{+2}$  e, numa solução com  $CaCl_2$ , será o  $Na$  (White, 2005).

#### 2.5.12. Troca de cátions nas argilas

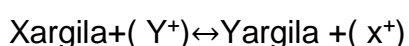
Segundo Deutsch (1997) a atração eletrostática é o principal fator determinante no processo de troca íons, as espécies mais carga são mais propensas a adsorção. Em soluções, a afinidade dos sólidos com diferentes íons tem uma hierarquia pré-determinada:



Os coeficientes de adsorção para íons divalentes são bastante parecidos e parecem ser afetados principalmente pela concentração dos íons. Assim, o  $Ca^{+2}$  e o  $Mg^{+2}$  podem substituir até mesmo o bário, quando possuem alta concentração.

O caso mais impactante da troca de cátions na avaliação da qualidade das águas é quando uma intrusão salina invade águas frescas. Essa intrusão aprisiona  $Ca^{+2}$  e libera  $Na^{+}$  em solução.

White (2005) discorre que a capacidade das argilas de trocarem cátions entre si é a propriedade mais importante que possuem. A reação de troca de dois íons monovalentes presentes no sólido e na solução pode ser descrito da seguinte maneira:





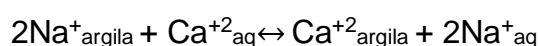
A constante de equilíbrio para essa expressão é escrita como:

$$K = a_{y\text{-argila}} a_{x+} / a_{x\text{-argila}} a_y$$

Expressar isso em termos de concentração molar ao invés de atividade, essa mesma expressão fica:

$$a_{y\text{-argila}} / a_{x\text{-argila}} = K' [Y'] / [X']$$

Kd é chamada de constante de seletividade. Ela expressa a seletividade da argila sobre um íon y sobre um íon x. O valor de Kd independe da concentração, e leva em conta apenas a composição da solução e da argila. No caso da troca entre o Cálcio e o Sódio, temos a seguinte reação:



A expressão de K é dada por:  $X_{\text{Ca}^{2+}} / X_{\text{Na}^+}^2 = K' [\text{Ca}^{2+}] / [\text{Na}^+]^2$

Assumir que (1) a fração molar de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  na argila equivale a 1, (2) concentrações molares de Na devem contrabalançar as concentrações de Ca e (3)  $K'=1$ , resolvendo a equação anterior, temos que  $X_{\text{Na}}=0,62$  e  $X_{\text{Ca}}=0,38$ . Se considerarmos as mesmas concentrações, apenas diluindo-a em mil vezes, obtemos  $X_{\text{Na}} = 0,03$  e  $X_{\text{Ca}} = 0,97$ . Portanto, diluindo a solução, os cátions divalentes podem quase que completamente substituírem os cátions monovalentes. A composição da argila dependerá da força iônica da solução. O cátion predominante na solução em ambientes continentais é o  $\text{Ca}^{2+}$ , mas o  $\text{Na}^+$  na água marinha.

### 3 REFERÊNCIAS

- Alley, W.M. 1993. *Regional Ground-Water Quality*. New York. Van Nostrand Reinhold. 625 p.
- Appelo, C.A.J, Postma D. 2010. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Leiden. A.A Balkema Publishers. 649 p.
- Abreu, I. B. 1981. *Estudo Hidrogeoquímico das Águas Subterrâneas no Estado do Rio Grande do Sul, RS*. Porto Alegre. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Araújo, L. M., França, A. B, Potter, P. E. 1999. Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná Basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer system, USA. *Hydrogeology Journal*, 7(3):317-336.
- Banks, D, Rhor-Torpe & E, Skharpagen, H. 1994. Groundwater resources in hard rock: experiences from the Hvaler study, Southeastern Norway. *Applied Hidrogeology*, 2(2): 33-42.
- Barton, C.A.; Zoback ,M.D & Moos, D.1995. Fluid flow along potentially active faults in crystalline rock. *Geology*, 23(8): 683-686.
- Bertachini, A.C. 1987. Estudo das características hidrogeológicas dos terrenos cristalinos sob clima úmido, na região de Jundiaí, SP. São Paulo, 180p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Bertossi, A. A. 2013. Seleção e agrupamento de indicadores da qualidade de águas utilizando Estatística Multivariada. *Agrárias*, Londrina, 34(5): 2025-2036, set./out. 2013
- Briz-Kishore, B.H. 1993. Assesment of yield characteristics of granitic aquifers in South India. *Ground Water*, 31(6): 921-928.
- Cosgrove, J.W. 1998. The role of Structural Geology in reservoir Characterization. Department of Geology, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London SW7 2BP, UK
- Custodio, E. & Llamas, M.R. 1983. *Hidrologia Subterranea*. Barcelona, Ômega, v. 2.
- Darby, D. Hazeldine, R.S & Couples, G.D., 1996. Pressure cells and pressure seals in the UK Central Graben. *Marine and Petroleum Geology*, 13: 865-878.
- Davis, S.N., De Wiest, R.J.M. 1966. *Hydrogeology*. Krieger Publishing Company. 463 p.
- Deutsch, W.J.1997. *Fundamentals and applications to contamination*. New York. Lewis publishers. 221 p.
- Dewes, R. 1980. *Características hidrodinâmicas dos aquíferos basálticos do Rio Grande do Sul, RS*. Porto Alegre, 103p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Domenico, P., Schwartz, F. 1990. *Physical and chemical hydrogeology*. Nova York. John Wiley & Sons, 824 p.
- Drever, J. I. 1988. *The Geochemistry of Natural Waters*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 437p.
- Dunne, W.M., Hancock, P.L. 1994. *Palaeostress analysis of small-scale brittle structures*. In: P. L. Hancock (ed.), *Continental Deformation*, Pergamon Press, U.K., p. 101-120.
- Fernandes, A.J. 2008. Aquíferos Fraturados: Uma revisão dos Condicionamentos Geológicos e dos Métodos de Investigação. *Revista do Instituto Geológico*, 29 (1/2): 49-72.
- Fetter, C.W. 1994. *Applied Hydrogeology*. New Jersey, Prentice Hall, 691p.
- Freeze, R.A., Cherry, J.A. 1979. *Groundwater*. New Jersey. Prentice Hall, 604 p.
- Fossen, H. 2010. *Structural Geology*. Edinburgh. Cambridge University Press. 464p.
- Fúlfaro V. J., Saad A. R., Santos M. V., Viana R. B. 1982. Compartimentação e evolução tectônica da Bacia do Paraná. *Rev.Bras.Geoc.*,12(4): 590 - 611.
- Gaciri, S.J., Davies, T.C. 1992. *The occurrences and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya*. *Hydrogeology Journal*, 143(3/4): 395-412.
- Gale, J., Rouleau, A. 1983. Characterizing and interpreting the geometry, permeability and porosity of fractures for repository evaluation. In: *International Symposium on Field Measurements in Geomechanics*, Zurich, proceedings, p. 1343-1369.
- Gudmundsson, A., Gjesdal, O., Brenner, L., Fjeldskaar, I. 2003. Effects of linking up of discontinuities of fracture growth. *Hydrogeology Journal*, 11(1):84-99.
- Hancock P.L. 1985. Brittle microtectonics: principles and practice. *J. Struct. Geol.*, 7:437-457.
- Hausmann, A. 1995. Esboço Hidrogeológico do Rio Grande do Sul. In: UFRGS, Centro Acad. Est. Geol, *Semana de debates geológicos*. p.37
- Hitchon, B.; Perkins, E.H., Gunter, W.D. 1999. *Introduction to Ground Water Geochemistry*. Geoscience Publishing Ltda. Alberta, Canadá. 310 p.
- Krauskopf, K.B. 1967. *Introduction to geochemistry*. New York. McGraw-Hill, 719 p.
- Kehew, A.E. 2001. *Applied Chemical Hydrogeology*. New Jersey. Prentice Hall. 368 p.

- Koretsky, C. 2000. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. *Journal of Hydrology*, 230(3): 127-171.
- Lay, C.D. 1999. *Álgebra Linear e suas aplicações*. Rio de Janeiro. Editora LTC, 504 p.
- Lawn, B.R., Wilshaw, T.R. 1975. *Fracture of brittle solids*. Cambridge Press University, 204 p.
- Lisboa, N. A. 1996. Fácies, Estratificações Hidrogeoquímicas e seus controladores geológicos em unidades hidrogeológicas do Sistema Aquífero Serra Geral, na Bacia do Paraná, RS. Porto Alegre, 135p. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Loiselle, M., EVANS, D. 1995. Fracture density distributions and well yields in Coastal Maine. *Ground Water*, 33(2): 190-196.
- Machado, J.L.F. 2005. *Compartimentação Espacial e Arcabouço Hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul*, RS. São Leopoldo, 237p. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade do Vale dos Sinos-UNISINOS.
- Machado, J. L. F. 2006. Sistema Aquífero Guarani: Novos dados sugerem nova dimensão de sua potencialidade. 2006. In: IV Fórum Nacional do Meio Ambiente, Santa Rosa. ANAIS DO IV FÓRUM NACIONAL DO MEIO AMBIENTE.
- Machado, J. L. F.; Freitas, M.A. de F., Caye, B. 2002. Evolução Hidrogeoquímica dos Aquíferos no Oeste Catarinense. In: XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2002, Florianópolis. Anais do XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas.
- Martins, J. C. S. 1979. *Pesquisa sobre o aquífero basáltico da região sudoeste do Rio Grande do Sul*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 75 p.
- Maxey, G. B. 1964. Hydrostratigraphic Units. *Journal of Hydrology*, 2(2): 124-129.
- Menegasse, L.N. 1991. *Estudo hidrogeológico das rochas metassedimentares do grupo São Roque a NW da Grande São Paulo: critérios para locação de poços profundos*, SP. São Paulo, 104p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

- Myrvang, A. 2001, *Beergmekanikk*. Trondheim, Institutt for geology bergteknikk, NTNU.
- Nanni, A. S. 2008. *O Flúor em Águas Subterrâneas no Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul: origem e condicionamento geológico*, RS. Porto Alegre, 127p. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Nordstrom, D.K & Jenne, E.A. 1977. Fluorite solubility equilibria in selected geothermal Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(2): 175-188
- Novakowski, K. 1995. Groundwater flow in fractured rocks. Waterloo Centre for Ground Water Research, Canada. Course notes. 46 p.
- Oliveira, D.B., Moreno, R.S., Miranda, D.J. , Ribeiro, C. S., Seoane, J.C.S., Mello, C. L. . Elaboração de um mapa de lineamento estrutural e densidade de lineamento através de imagem SRTM, em uma área ao norte do rio Doce, ES. In: XIV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 2009, NATAL - RN. ANAIS, 2009. p.4157-4163.
- Odling, N.E. 1997. Scaling and connectivity of joint systems in sandstones from western Norway. *Journal of Structural Geology*, 19(10):1257-1271.
- Palacio, A.Q.H. 2011. Similaridade e fatores determinantes na salinidade das águas superficiais do Ceará, por técnicas multivariadas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, .15(4): 395-402.
- Pankow, J. F. 1991. *Aquatic Chemistry Concepts*. Chelsea, MI. Lewis Publishers, p. 673.
- Paulipetro/Consórcio CESP/IPT. 1982. *Geologia da Bacia do Paraná*. São Paulo, 198 p.
- Pessoa, M. S. 1982. *Banco de Dados Hidrogeológicos e Análise Estatística da Vazão dos Poços no Estado do Rio Grande do Sul*, RS. Porto Alegre, 1v. Dissertação de Mestrado, Instituto de pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Pollard, D.P. & Aydin, A. 1988. Progress in understanding jointing over the past century. *Geological Society of American Bulletin*, 100:1181-1204.
- Ramsay, J.G & Huber, M.I. 1987. *The Techniques of Modern Structural Geology*. London. Academic Press. 703 p.

- Reginato P. A. R. 2003. *Integração de dados geológicos para prospecção de aquíferos fraturados em trecho da Bacia Hidrográfica Taquari - Antas(RS), RS*. Porto Alegre, 254 p Tese de Doutorado, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Reis, E. *Estatística multivariada aplicada*. Lisboa, 1997.
- Renne P. R., Ernesto M., Pacca I. G., Coe R. S., Glen J. M., Prévot M & Perrin M. 1992. The Age of Paraná Flood Vulcanism, Rifting of Gondwanaland, and the Jurassic – Cretaceous Boundary. *Science*, 258: 975-979.
- Sanberg, J. R. D. 1980. *Estudo Hidrogeológico nas Províncias litológicas do Estado do Rio Grande do Sul*, RS. Porto Alegre, 1 v. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade federal do Rio Grande do Sul.
- Scherer, C.M.S. & Lavina, E.L.C. 2005. Sedimentary cycles and facies architecture of aeolian-fluvial strata of the Upper Jurassic Guará Formation, Southern Brazil. *Sedimentology*, 52: 1323-1341.
- Soares, P. C., Matos J. T., Ballieiro M. G & Meneses P. R. 1982. Lineamentos e imagens de LANDSAT e RADAR e suas implicações no conhecimento tectônico da Bacia do Paraná. In: SBG, 1982, Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, 2, Atas, 1:143 -156.
- Tiren, S. 1991. Geological setting and deformation of a low-angle fracture zone at Finnsjon, Sweden. *Journal of Hydrology*, 126: 17-43
- Vicini, L. 2005. *Análise Multivariada. Da teoria à prática*. Santa Maria, UFSM, CCNE, 2005
- Zalán P. V., Wolf S., Conceição J. C. L., Astolfi A. M., Vieira I. S., Appi V. T., Zanotto O. A., Marques A. 1991. Tectonics and Sedimentation of Paraná Basin. In: International Gondwana Symposium, 7, *Proceedings*, p. 83 -117.
- Zalán, P.V. 1986. Identificação de falhas transcorrentes em seções sísmicas. *Revista Brasileira de Geociências*, 16(3): 258-265.
- White, M.W. *Geochemistry*. 2013. West Sussex. Wiley-Blackwell, 714p.

## 4 ARTIGO SUBMETIDO AO PERIÓDICO ABAS

### Hydrogeochemical evaluation of Mesozoic aquifers in the southern Paraná Basin in West of Rio Grande do Sul State, Brazil.

#### Abstract

The western region of Rio Grande do Sul (RS) is marked by successive water supply crisis during the dry season. Hydrogeological, Hydrogeochemical and structural studies were done in order to understand the dynamics of groundwater flow in the aquifers of the region. The aquifers in the western border of RS are represented by the Guarani Aquifer System (SAG) and Serra Geral Aquifer System (SASG). Approximately 90 % of the wells capture groundwater exclusively in SASG, while the other 10% capture in SAG. The SAG consists of four sedimentary hydrostratigraphic units: Butucatu, Guará and Pirambóia Formations and Rosário do Sul Group, while the SGAS consists of one hydrostratigraphic unit represented by volcanic rocks of the Serra Geral Formation. The main objective of this study is the hydrogeochemical characterization of Juro-Cretaceous aquifers from southwestern region of Rio Grande do Sul State. The hydrochemical data were obtained in the database SIAGAS from Geologic Service of Brazil (CPRM). Statistical analysis by principal components and clustering identified three groups of groundwater that were confirmed by dispersion diagrams. The groundwater of Group 1 percolates only the SGAS while Groups 2 and 3 show sodium enrichment indicating mixture with groundwaters from deeper confined sedimentary aquifers of the Parana Basin. The enrichment in sodium result from cation exchange by calcium in clay minerals. In addition to sodium, ions like fluoride, sulfate and chloride that appear with significant concentrations in many wells are coming from the Irati Formation, which is stratigraphically below Serra Geral and Guarani Aquifer.

Keywords: Hydrogeology, Geochemistry, Guarany Aquifer, Serra Geral Aquifer, Fractured Aquifer.

#### Introduction

The growing demand for groundwater for human supply in Rio Grande do Sul State, in the southern Brazil, makes necessary the detailed studies to ensure quality and potability of this resource used in the public and private suppliers.

Over the past few decades thousands of wells were installed in the Southern Paraná Basin, Rio Grande do Sul without geological and hydrogeological criterias necessary for the correct use of aquifers. Technical knowledge deficiency persisted for decades in Rio Grande do Sul as a result of the lack of investment in hydrogeology surveys and aimed at the appropriate qualitative and quantitative characterization and understanding of the evolutionary processes of aquifers. Little or almost nothing is known scientifically about structural geology and potentials of the aquifers of the Western of Rio Grande do Sul in the Southern of Paraná Basin. This constitutes a barrier to the establishment of criteria and appropriate policies for the management of the aquifers.

Drilling of wells is still uncontrolled in the studied region and most of the wells have not lithological, construction and hydrochemical data or pump tests. The public database with registration of 7,692 wells with location, total discharge, lithological description, constructive profile and chemical analysis conducted by CPRM (2005) is a great advance in the knowledge of the current situation of drilling wells, besides being an important source of information for the management of groundwater in the State.

In this study are elaborate qualitative models of the processes operating in aquifers that define the groundwater chemical composition. These models are based on groundwater chemical data and geological characteristic of aquifers. In addition, these models will provide subsidies for the management and proper use of groundwater.

The overall objective of this paper is the hydrogeological and hydrochemical characterization of the Serra Geral Aquifer System (SGAS) and Guarani Aquifer Systems (GAS) in the Western region of Rio Grande do Sul, southern Paraná Basin. The specific objectives are the following :

- Determine the geochemical characteristics of groundwater of SGAS and GAS in the western part of Rio Grande do Sul
- Correlate the chemical composition of groundwater and tectonic lineaments affecting the aquifers.
- Evaluate the occurrence of mixture of groundwater from different aquifers.
- Generate data and information to serve as subsidy for the management of aquifers in the region.



## Study Area

The study area covers 56 municipalities in the Western portion of Rio Grande do Sul (Figure 1) and comprises part of West, Central and North tectonic compartments of the Guarani Aquifer System and Serra Geral Aquifer System (Machado, 2005).

The Guarani Aquifer System (Figure 2) is confined by SGAS and consists mainly of eolic arenites composed of quartz and subordinated K-feldspars. The groundwater composition is predominantly calcium and sodium bicarbonated and concentration of total dissolved solids is lower than 150 mg/L in most wells.

The Serra Geral Aquifer System is stratigraphically above the Guarani Aquifer System (Figure 2), and is composed of volcanic rocks and represents one of the main manifestation of vulcanism on the earth. In the studied area, the SGAS presents basically calcic bicarbonated and magnesian groundwaters. Some wells register sodium bicarbonated groundwater indicating mixtures with groundwater from GAS that ascend through fractures. The salinity is very low due to weak rock-water interaction except in some locals where basalts have amygdalas filled with calcite or there are mixtures with groundwater from deeper aquifers. The dissolution of amygdalar calcite increases the calcium and bicarbonate concentrations while the mixture results in increase of sodium and other ions.

High salinisation recorded in some places of the Serra Geral and Guarani Aquifer System is caused by mixing with groundwater from lower strata in the stratigraphic sequence of the Paraná basin that ascend through faults and fractures. The mineralogical composition of the lithotypes of the Serra Geral and the Guarani Aquifer Systems is not compatible with the content and composition of total dissolved solids in many wells of two hidroestratigráficas units. The rise of ancient and deep groundwaters is the most likely cause of salinization in such aquifers.

Still according to Koretsky (2000) many surface hydroxyl groups are thought to be amphoteric (i.e. they may protonate or deprotonate) and give rise to charge at the mineral surface. This charge depends on the pH of the solution; the pH for a given mineral at which positively and negatively charged sites balance to give a neutral surface is known as the pH of the point of zero charge (pHZPC).

The adsorption of metals on the mineral surface must occur through exchange of a proton, while ligands will be adsorbed through the OH<sup>-</sup> substitution. The adsorbed metal will add another ligand, and this in turn will add another one in a string mode. After the adsorption, occurs the exchange of Na<sup>+</sup> for Ca<sup>2+</sup> (White, 2005).

Calcium and sodium are important components of groundwater salinity. In groundwater media sodium is more soluble than calcium, which tend to precipitate as calcite

when its concentration is relatively high. Sodium, on the other hand, doesn't precipitate but can be absorbed by oxides and clay mineral and organic compounds. If there is dissolved calcium in groundwater it tends to replace the sodium adsorbed in minerals by cations exchange. This cations exchange occur because of calcium has higher positive valency.

According to Meng et al (2001) the origin of sodium of GAS came probably from two different sources: as product of feldspar dissolution or could be the result of saline intrusion. However, we must mention that the feldspar is rare and there is no correlation between sodium and chloride in the GAS. These authors say that high  $\text{HCO}_3^-$  concentration indicate that calcite dissolution is dominant in the area and  $\text{Ca}^{++}$  concentration is directly related to this dissolution.

The  $\text{Na}^+$  concentration tends to increase in deep and confined portions of Guarani Aquifer System. The chemical composition of the groundwater ranges from calcium bicarbonate near the recharge zone to sodium bicarbonate in confined portions (Gastmans *et al.*,2010). Petalas *et al.* (2009) observed that calcite dissolution is favored by exchange of sodium by calcium. The dissolution of gypsum that is very common in the Parana basin, on the other hand, enhances the additional exchange of  $\text{Ca}^{2+}$  by  $\text{Na}^+$  in the aquifer.

Clark and Fritz (1997) mention that high  $\text{Na}^+$  concentrations in groundwater are associated with the decrease of  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  in response to ion exchange, mainly by clay minerals. A similar mechanism must favor the increase of  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{F}^-$  in the Guarani System Aquifer.

## **Materials and methods**

This study was carried out based mainly on hydrogeological and hydrochemical data published by the Geological Survey of Brazil in the SIAGAS database (<http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/>) and comprises the following activities:

### **Preparation of hydrological and hydrochemical database**

At this stage was generated a database with 2,670 wells from the area registered by Geological Service of Brazil. From this database 220 wells that present hydrochemical data were organized in a separate worksheet for processing and interpretation. The hydrochemical parameters used in this study are electrical conductivity (EC),  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , total alkalinity and pH. The data were evaluated statistically and wells with spurious values were eliminated from the database.

## **Statistical analysis**

Multivariate statistical analysis of hydrochemical data using SPSS software (version 18) were carried out to verify the existence of different chemical types of groundwater in studied aquifers. It was initially carried out the factor analysis of the main components and with these results the cluster analysis. The cluster analyses separates the samples in hydrochemically similar populations individualizing different groups of groundwater if they exist.

### **Principal components analyses (PCA).**

According to Viccini (2005), the PCA has the main objective to reduce the number of variables present in database through synthesis of new variables. This reduction is made transforming the original variables into new variables maintaining most of the initial variability of the set. In practice, the algorithm is based on the variance-covariance matrix or correlation matrix, where are extracted the eigenvectors and eigenvalues.

The principal components analyses replace a set of correlated variables from original database for a set of new variables not correlated and place them in descending order by their variances. The new variables are called CP and have statistical independence and are not correlated. This means that if the original variables are not correlated the ACP do not offer any advantage.

To determine the main components it is necessary to calculate the variance-covariance matrix or correlation matrix, find the eigenvalues and eigenvectors and write the linear combinations with each main component being a linear combination of all the original variables. These variables are interdependent with each other and estimated for the purpose of holding in order and in terms of total variation contained in the initial data.

The parameters used in the statistical analysis are the following: electric conductivity, total hardness, total alkalinity, chlorine, sodium, and calcium, as they are present in large number of wells.

### **Cluster analyses**

The clustering method comprises a variety of algorithms and techniques and the purpose is to separate objects in similar groups. In this method, unlike the principal component method, the grouping does not done by means of variance-covariance matrices, but through the calculation of distance and the Euclidean distance is the most used. This method uses a graphical tool of great practicality denominated dendrogram.

The Euclidean distance is the measure used in the technique group. By the Pythagorean theorem, we obtain distances between  $p$  variables. Considering the variable  $x$  and the variable  $x'$ , we calculate the distance between them by IBD ( $x_{ij}-x'_{ij}$ ). According to Malhotra (2001), the hierarchical grouping is established on the basis of a hierarchy or tree structure. The grouping starts from separate groups. Then groups are gathered into larger and larger groups. The process continues until all objects are members of a single group, being this the sequential method. The basic process of all agglomerative methods is similar. It starts with the calculation of distance between the variables and ends with the dendrogram, where you can check the successive mergers of the groups to form a single larger group. There are two ways to represent a dendrogram: it can be represented in both vertical and horizontal form. Dendrogram provides a visual summary of the clustering processes, presenting a picture of the groups and their proximity with a drastic reduction in dimensionality of the original data Kazi et al. (2009).

### **Treatment and interpretation of data**

The hydrogeological and hydrochemical data were processed and interpreted by binary chemical correlation diagrams and the correlation with tectonic lineaments and geology of aquifers to understand the dynamics and chemical evolution of such groundwaters.

### **Results and Discussion**

In this section are presented and discussed the hydrogeological parameters of the Serra Geral Aquifer and Guarani Aquifers identified in wells from the Western Rio Grande do Sul State. The hydrogeological parameters give an idea of the behaviour of the aquifer as their intrinsic characteristics. In the study area has 2,690 registered wells and around 1,000 of them present hydrogeological data such as depth, geological profile, flow and static and dynamic levels. Approximately 90% of the Wells capture groundwater only from Serra Geral Aquifer System while the remaining 10% (near to 260 wells) capture groundwater from Guarani Aquifer System and Serra Geral Aquifer System. According to Teixeira and Viero (2015) large tectonic lineaments generally coincide with the highest flow of wells from the Serra Geral Aquifer.

### **Hydrogeochemistry**

In this section are presented and discussed the hydrochemical data from the registered wells. Statistical analysis identified 3 important chemical groups of groundwater in the study area. Discrimination of these groups is important to identify the source of the ions

dissolved in groundwater and also indicate the aquifer characteristics where groundwater circulated and Wells are located. In the area it is common groundwater of Serra Geral Aquifer System arising the deeper hydrostratigraphic units connected through regional fractures and faults (Kern *et al.*, 2007, Nanni *et al.*, 2013).

Table 1 shows the correlation coefficients between the chemical and physico-chemical parameters used in the statistical analysis. It is observed in this table correlation coefficients greater than 0.5 for CE and total alkalinity, EC and chloride, EC and sodium, total alkalinity and calcium and total alkalinity and sodium. Note that the total alkalinity has a better correlation with sodium than calcium, which indicate cation exchange process in the aquifer.

Table 2 shows the values of the principal components 1 and 2 for analysed parameters. The component 1 shows values greater than 0.68 for electric conductivity, total alkalinity, sodium and chlorine, while the component 2 has significant value only for calcium. In aquifers contaminated with seawater, the correlation between the chloride and the electric conductivity is of the order of 0.9, as shown by (Palacio *et al.*, 2011). in study made in a coastal aquifer.

The distribution of chemical groups is shown in Figure 3. The Group 1 and Group 3 occur in all the studied area, while the Group 2 is registered mainly in the Southwest and West portions. All the wells from Group 1 capture groundwater exclusively in the Serra Geral Aquifer System, while in Groups 2 and 3 some of the wells also capture groundwater in the Guarani Aquifer System.

The Group 1 has very low concentrations of sodium which are much lower than the other groups. In this group calcium and bicarbonate are the main dissolved ions characterizing them as bicarbonate calcic groundwater. The groups 2 and 3, in addition to calcium, also have higher sodium and sulphate, with the largest concentrations of sodium in the Group 3 (Table 3). Group 3 also reports the highest concentrations of fluoride with values up to 2.2 mg/L. The Group 2, on the other hand, has the highest magnesium content. High concentrations of sodium and fluoride are not expected in groundwater of the Serra Geral Aquifer System because they are not elements present in the low solubility minerals filling amygdalas that are common in basalts. The calcite, on the other hand, is an abundant hydrothermal mineral filling the amygdalas of basalts, which favors the solubilization of calcium and bicarbonate in groundwater. Groundwaters that circulate only in Serra Geral Aquifer System have calcium bicarbonate composition and low concentrations of total dissolved solids (TDS). The hydrochemical characteristics of Group 1 indicate that these groundwaters have recharge and circulation restricted to the Serra Geral Aquifer System.

Groups 2 and 3 have higher levels of sodium, sulfate, chloride and fluoride, which is incompatible with the chemical and mineralogical properties of the Serra Geral

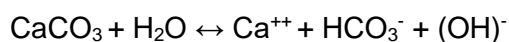
Aquifer. Thus, these groups probably represent groundwaters with longer residence time and coming from ascending recharge from deeper sedimentary aquifers of the Paraná Basin. The wells of Groups 2 and 3 mark the hydraulic connection and mixing of groundwaters of aquifers from different crustal levels.

The electrical conductivity presents average values of 275  $\mu\text{S}/\text{cm}$  and maximum of 1,662  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Its spatial distribution is characterized by higher values in areas with higher density of fractures where there are hydraulic connections with deeper aquifers (Figure 4). The correlation between Electric Conductivity and fracture density indicates that the groundwater mixture is the most effective salinization process of Serra Geral Aquifer System.

The highest electric conductivity, with values above 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , occurs predominantly in the southwest portion of the study area, where the thickness of basalt is small or is outcropping Guarani Aquifer. In the other region the highest values are associated with high-density areas of tectonic lineaments. The histogram of Figure 5 shows that only 203 wells (12%) have electrical conductivity over 500  $\text{mg}/\text{L}$ , indicating that significant salinization of groundwater by mixing occurs in a restricted number of wells. The electrical conductivity is always directly related to TDS contents, which increase in aquifers with the residence time suggesting mixing of different aquifers (Tweed *et al.*, 2004).

Magnesium has average concentrations of 10.1  $\text{mg}/\text{L}$  with maximum value of 90.4  $\text{mg}/\text{L}$  and Group 2 differs from the others by presenting the highest values (Table 3). The occurrence of high magnesium concentrations is recorded along zones of high tectonic lineaments density, which indicates that this ion may originate in the deep waters aquifers of the Paraná basin and ascend to the Serra Geral Aquifer through faults and fractures. Probably the magnesium source is dolomite ( $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ ) which is abundant in the Irati Formation of the Paraná Basin.

Calcium presents average concentration of 23,7  $\text{mg}/\text{L}$  and maximum of 170  $\text{mg}/\text{L}$ . The main source of calcium is probably the hydrolysis of calcite, as described in equation:

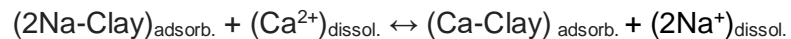


Calcite is a common mineral in various hydrostratigraphic units of the Paraná Basin, such as the Rio Bonito, Irati and Estrada Nova Formations, Guarani Aquifer in its confined portions and filling amygdalas and fractures of Serra Geral Aquifer.

In the Group 1, the Calcium and the Bicarbonate are the most abundants ions and present a good correlation (Figure 6), indicating that calcium source is mainly calcite contained in the basalt amygdalas and its concentration is not affected significantly by others geochemical processes. In this way it can be concluded that the Group 1 groundwaters have

restrict circulation in the Serra Geral Aquifer System, having no mixtures with deeper waters, especially from the Permian hydrostratigraphic units of Parana Basin.

Differently from Group 1, Group 2 and 3 do not show good correlation between calcium and bicarbonate (total alkalinity). However, there is a good correlation in these groups between alkalinity and calcium plus sodium (Figures 6 and 7). This suggests that the most probable source of calcium is the carbonates (calcite) from sedimentary rocks from the Paraná Basin. However the good correlation between alkalinity and calcium plus sodium indicate that must occur some reactions of ion exchange between sodium and calcium in clay minerals:



The exchange reactions restore the mass balance and the correlation between cations and anions as the calcium tends to be adsorbed by the clay minerals.

In the Group 3, the exchange between calcium and sodium is more intense because alkalinity has good correlation only with sodium (Figure 8). There are no soluble minerals with sodium and carbonate in their chemical compositions so that the existence of correlation between sodium and alkalinity requires the exchange reactions of calcium or magnesium by sodium. Calcium and magnesium come from the hydrolysis or dissolution calcite and dolomite.

The diagrams of Figures 6 and 7 and 8 show that in the Group 2 about 50% of the calcium derived from calcite is adsorbed and replaced by sodium, while in Group 3 the exchange of calcium by sodium is up to 90%.

The anhydrite can also be a source of calcium as it is a very soluble mineral present in sedimentary rocks of the Paraná Basin, especially the Irati Formation. The anhydrite dissolution appears to be an effective salinization process of Group 3 groundwater, in addition to the hydrolysis carbonates and cation exchange. This is indicated by the high correlation between alkalinity+sulfate and calcium+sodium (Figure 9).

The average concentration of sodium is 38 mg/L and the maximum value is 291 mg/L in the study area (Table 3). Sodium has very low concentrations in group 1 (average = 10.3 mg/L), intermediary value in Group 2 (average = 40.9 mg/L) and higher contents in group 3 (average = 84.7 mg/L). Sodium is the main indicator of the mixture between rainfall recharge groundwater of Serra Geral Aquifer System and upward recharge groundwater from deeper sedimentary hydrostratigraphic units of the Paraná Basin. The main source of sodium is probably related to cation exchange with calcium, which is evident in diagrams of Figures 7 and 8.

The chloride shows low concentrations in the study area with the average of about 15.5 mg/L. The Group 1 has the lowest values with an average of 6.9 mg/L while in Groups 2 and 3 the contents are similar and a little superior. Concentrations higher than 50 mg/L are registered in six wells of the Group 2 and three wells of Group 3. It should be noted that there is no correlation between chloride and sodium indicating that their main sources are not the same (Figure 10). As previously shown sodium is related to the exchange of cations while the chlorine may be from both the meteoric water (low concentrations) as dissolving salts (higher concentrations) which may be present in sedimentary rocks of marine environment such as Irati Formation.

The fluoride has an average concentration of 0.4 mg/L in the study area with the higher values in Group 3 where the average is 0.57 mg/L and the maximum is 2.2 mg/L. Approximately 20% of wells from Group 3 have fluoride concentration exceeding 1.5 mg/L which is the potability limit determined by World Health Organization (WHO). Like the sodium fluoride appears to be originated in the deep sedimentary hydrostratigraphic units of the Paraná Basin and it presents insignificant concentrations in the Serra Geral Aquifer System results from the groundwater mixtures. According to Kernet al. (2007), the main source of fluoride in the Paraná Basin aquifers is the Irati Formation which has diagenetic fluorite associated mainly to bituminous shales.

### **Final considerations**

The results obtained in this study permit conclude what follows:

There are more than 2,600 wells in the study area and more than 90% of them capture groundwater exclusively in the Serra Geral Aquifer System. The remaining 10% also capture groundwater directly from Guarani Aquifer System.

Three groups of groundwaters chemically distinct (Group 1, Group 2 and Group 3) were identified in the area using multivariate and discriminant statistical analysis. Group 1 has calcium bicarbonate composition and its circulation is restricted to the Serra Geral Aquifer System having no evidences of mixing with groundwater coming from deeper and more saline aquifers of Paraná Basin.

Groups 2 and 3 have Sodium-Bicarbonate and Calcium-Sodium-Bicarbonate compositions, respectively, and show evidence of mixture with groundwater coming from deeper aquifers. The mixture is more intense in Group 3 where sodium is higher. The groundwater of this group also indicate the occurrence of more advanced cation exchange processes of sodium by calcium in clay minerals.



Fluoride and sodium are originated probably in sedimentary rocks of Paraná Basin, mainly Irati Formation, and come into the SASG through the regional fractures by upward recharge. The concentrations of these elements have good correlation with densely fractured areas. The alkalinity presents good correlation with Sodium+Calcium in the Group 3 and with Sodium in the Group 2 indicating the occurrence of cations exchange with sorption of calcium and solubilization of sodium by clay minerals and organic matter.

The source of calcium and bicarbonate is mainly calcite present in the Serra Geral Aquifer System and in the sedimentary aquifers of the Paraná Basin. There is no other source to the bicarbonate so the correlation of this anion (alkalinity) with sodium and calcium+sodium in Groups 2 and 3 result exclusively from cation exchange. The exchange reactions in clay minerals do not affect bicarbonate.

The anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) is another source of calcium in groundwater of study area. This mineral is registered only in Irati Formation so the registration of significant concentrations of sulfate in some wells from Groups 2 and 3 supports the hypothesis of upward recharge and mixing of waters in both Serra Geral and Guarani Aquifer Systems.

Magnesium appears with the highest concentrations in Group 2, indicating that the hydrolysis of dolomite is an important process in the chemical evolution of these groundwaters. In the Paraná Basin dolomite is also recorded only in Irati Formation.

The interpretation of hydrochemical data presented suggests that the Irati Formation of the Paraná Basin is the main source of the high concentrations of some ions (as sodium, fluoride, chloride and sulfate) dissolved in groundwaters of the Serra Geral and Guarani Aquifer Systems in the study area.

### **Acknowledgements**

The Institute of Mathematics (UFRGS) for support with the statistical analysis.

### **References**

BERTOSSI, A.P.A, MENEZES, J.P.C, CECÍLIO, R.A, GARCIA, G.O, NEVES, M.A. (2013). Seleção e agrupamento de indicadores da qualidade das águas utilizando Estatística Multivariada. Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 35, n.5, p.2025-2036.

CLARK, I.D; FRITZ, P. (1997). Environmental Isotopes in Hidrogeology. Cleaveland: CRC Press.

DEUTSCH, W.J. (1997). Fundamentals and applications to contamination. New York: Lewis publishers.

DREVER, J. I. (1988). The Geochemistry of Natural Waters. Englewood Cliffs: Prentice Hall.

FOSSEN, H. (2010) Structural Geology. Edinburgh: Cambridge University Press.

GAO, X; WANG, Y and LI, Y. (2007). Enrichment of fluoride in groundwater under the impact of saline water intrusion at the salt lake area of Yuncheng basin, northern China. Environmental Geology, v.53, n.4, p.795-803.

GASTMANS, D; CHANG, H.K; HUTCHEON, I. (2010). Groundwater geochemical evolution in the northern portion of the Guarani Aquifer System (Brazil) and its relationship to diagenetic features. Applied Geochemistry Journal, v. 25, n. 1, p. 16-33.

GIAMBASTIANI, B,M,S; COLOMBANI, N; MASTROCICCO, M; FIDELIBUS, M,D. (2013). Characterization of the lowland coastal aquifer of comacchio (Ferrara, Italy): hydrology, hydrochemistry and evolution of the system. Journal of hydrogeology, v. 501, September, p. 35-44.

KERN, M.L; VIERO, A.P; MACHADO, G. (2008). The fluoride in the groundwater of Guarani Aquifer System: the origin associated with black shales of Paraná Basin. Environmental Geology Journal, v. 55. n.6, p. 1219-1233.

KORETSKY, C. (2000). The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. Journal of Hydrology, v, 230, n. 3-4, p. 127-171.

MACHADO, J.L.F. (2005). Compartimentação Espacial e Arcabouço Hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul, RS. Unisinos, São Leopoldo, Brazil, 2005. 237 p. Tese (Doutoramento em Hidrogeologia). Universidade do Vale do Rio dos Sinos-UNISINOS.

Mapa Hidrogeológico do Rio Grande do Sul. Relatório Final. Rio de Janeiro: 2005. Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais. Área: Rio Grande do Sul.

MALHOTRA, N, K. (2001). Pesquisa de Marketing: Uma Orientação Aplicada. Porto Alegre: Bookman.

MENG, S. X; MAYNARD J.B. (2001). Use of statistical analysis to formulate conceptual models of geochemical behaviour: water chemical data from the Botucatu aquifer in São Paulo state, Brazil. Journal of Hydrology. v, 250, n. 1-4, p.78-97.

NANNI, A.S; ROISENBERG, A; HOLLANDA, M.H.B.M; MARIMON, M.P.C; VIERO, A.P; SCHEIBE, L.F. (2013). Fluoride in the Serra Geral Aquifer System: Source Evaluation Using Stable Isotopes and Principal Component Analyses. *Journal of Geology Research*, v. 2013, p.1-9.

PALÁCIO, H.A.Q; NETO, J.R.A; MEIRELES, A.C.M; ANDRADE, E.M; SANTOS, J.C.N; CHAVES, L.C.G. (2011) Similaridade e fatores determinantes na salinidade das águas superficiais do Ceará, por técnicas multivariadas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, V, 4, n. 4, p. 395-402.

PETALAS, C; PISINARAS, V; GEMITZI, A; TSIHRINTZIS, V, A; OUZOUNIS, K. (2009). Current conditions of saltwater intrusion in the coastal Rhodope aquifer system, northeastern Greece. *Science Direct Journal*, v.237, n. 1-3, p. 22-41.

VICINI, L. (2005). *Análise multivariada. Da teoria à prática*. Santa Maria, Santa Maria, Brazil, 2005. 215 pp. Monografia de graduação. Universidade de Santa Maria.

TEIXEIRA, G.V; VIERO, A.P. (2015). Caracterização estrutural das águas subterrâneas dos aquíferos juro-cretáceos do Oeste do Rio Grande do Sul. XXI Simpósio brasileiro de recursos hídricos, 2015, Brasília. [http://www.evolvedoc.com.br/sbrh/detalhes-173\\_caracterizacao-estrutural-das-aguas-subterraneas-dos-aquiferos-juro-cretaceos-do-oeste-do-rio-grande-do-sul](http://www.evolvedoc.com.br/sbrh/detalhes-173_caracterizacao-estrutural-das-aguas-subterraneas-dos-aquiferos-juro-cretaceos-do-oeste-do-rio-grande-do-sul)

TWEED, S.O; WEAVER, T.R; CARTWRIGHT, I. (2005). Distinguishing groundwater flow paths in different fractured-rock aquifers using groundwater chemistry: Dandenong Ranges, southeast Australia. *Hidrogeology Journal*, v.13, n.5, p.771-786.

WHITE, M.W. (2013). *Geochemistry*. West Sussex: WILEY-BLACKWELL.

## Tables

### Table caption

Table 1. Coefficient of correlation between the parameters used in statistical analysis with SPSS software.

Table 2. Two principal components generated from original data using SPSS software.

Table 3. Chemical data of Group 1 Group 2 and Group 3 and all groups together.

Table 1. Coefficient of correlation between the parameters used in statistical analysis with SPSS software.

		EC	Total Alkalinity	Ca	Cl	Total Hardness	Na
EC	Pearson Correlation	1.0	0.8	0.50	0.60	0.53	0.65
	N	355.0	355.0	354.00	334.00	354.00	351.00
Total Alkalinity	Pearson Correlation	0.8	1.0	0.54	0.31	0.56	0.61
	N	355.0	355.0	354.00	334.00	354.00	351.00
Calcium (Ca)	Pearson Correlation	0.5	0.5	1.00	0.41	0.93	-0.01
	N	354.0	354.0	354.00	333.00	353.00	350.00
Chlorine(Cl)	Pearson Correlation	0.6	0.3	0.41	1.00	0.46	0.39
	N	334.0	334.0	333.00	334.00	333.00	331.00
Total Hardness	Pearson Correlation	0.5	0.6	0.93	0.46	1.00	0.00
	N	354.0	354.0	353.00	333.00	354.00	350.00
Sodium (Na)	Pearson Correlation	0.6	0.6	-0.01	0.39	0.00	1.00
	N	351.0	351.0	350.00	331.00	350.00	351.00

Table 2. Two principal components generated from original data using SPSS software.

Parameter	Components	
	1	2
Sodium	0.939	-0.211
Electric Conduc.	0.831	0.409
Total Alkalinity	0.744	0.430
Chloride	0.558	0.409
Hardness	0.178	0.961
Calcium	0.144	0.958

Table 3. Statistical summary of hydrochemical data of Groundwater from study area.

		EC	Total Alkalinity	Hardness	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>
		μS/cm	mg/L-CaCO <sub>3</sub>	mg/L						
All Samples	Average	324,0	139,1	105,1	23,7	35,0	15,5	14,3	0,4	10,1
	SD	218,0	87,0	107,0	22,9	39,0	22,7	27,1	0,36	13,6
	Minimum	16,0	1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Maximum	1420,0	402,3	743,0	170,7	188,0	134,1	250,0	2,2	90,4
	N	203,0	177,0	178,0	175,0	180,0	179,0	157,0	140	160
Group 1	Average	194,6	88,3	78,4	19,6	10,5	6,9	6,2	0,26	6,9
	SD	104,9	58,5	50,5	13,4	8,8	7,5	10,1	0,215	7,3
	Minimum	16,0	1,0	8,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0	nd
	Maximum	437,0	227,0	250,9	54,7	41,5	45,8	71,4	1,01	40
	N	111,0	101,0		99,0	101,0	100,0	80,0	76	94
Group 2	Average	593,3	251,7	245,2	57,1	40,9	39,3	28,6	0,41	27,5
	SD	244,2	67,3	115,4	29,9	24,8	38,0	45,9	0,2	19,8
	Minimum	184,0	141,0	77,6	0,8	4,9	7,5	0,0	0	2,2
	Maximum	1420,0	402,3	740,0	170,7	88,0	134,1	250,0	0,7	90,4
	N	38,0	31,0		30,0	33,0	33,0	33,0	22	31
Group 3	Average	400,0	175,4	61,9	10,8	84,7	17,3	18,6	0,57	3,4
	SD	153,8	53,4	111,9	10,3	39,3	17,6	24,6	0,53	5,4
	Minimum	95,0	85,2	0,0	0,1	23,0	0,5	0,0	0	0,1
	Maximum	742,0	317,6	743,0	43,0	188,0	69,9	106,4	2,2	31,1
	N	54,0	45,0		46,0	46,0	46,0	44,0	42	35

nd: not detected; SD: standard deviation; EC: electric conductivity; N: number of samples.

## Figures

### Figure caption

Figure 1. Localization of Study Area delimited by black line.

Figure 2. Hidrogeology units of Study Area. Serra Geral Aquifer System predominates in the area. The Guarani Aquifer System has few outcrops I the area and is stratigraphically below the Serra Geral Aquifer System (Modified from Machado and Freitas, 2005). BR-290: Federal Highway.

Figure 3. Distribution of groundwater groups on density lineament map. White cross: Group 1; white lozenge: Group 2; white circle: Group 3. Dark color represents higher lineament density. White color represents lower lineament density.

Figure 4. Electrical Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) plotted on density lineament map . Symbology: Stars:  $< 250$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Circle:  $250 - 500$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Cross:  $500 - 1400$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Figure 5. Frequency histogram of the values of electrical conductivity. Most of the wells (921) have conductivity up to  $250$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Only 5 wells have conductivity above  $1000$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Figure 6. Binary variation diagram showing good correlation of the Ca with alkalinity only in Group 1.

Figure 7. Binary correlation diagram showing the correlation between Ca with alkalinity. It is worth mentioning that in Group 1 the correlation exists between calcium and alkalinity, which is absent in groups 2 and 3.

Figure 8. Binary correlation diagram showing the good correlation between sodium and the alkalinity in Group 3, where the exchange of calcium for sodium is more intense.

Figure 9. Diagram of binary correlation of  $\text{Ca}+\text{Na}$  vs  $\text{SO}_4$ +alkalinity

Figure 10. Diagram of binary correlation between sodium and chlorine. There is no correlation between them.

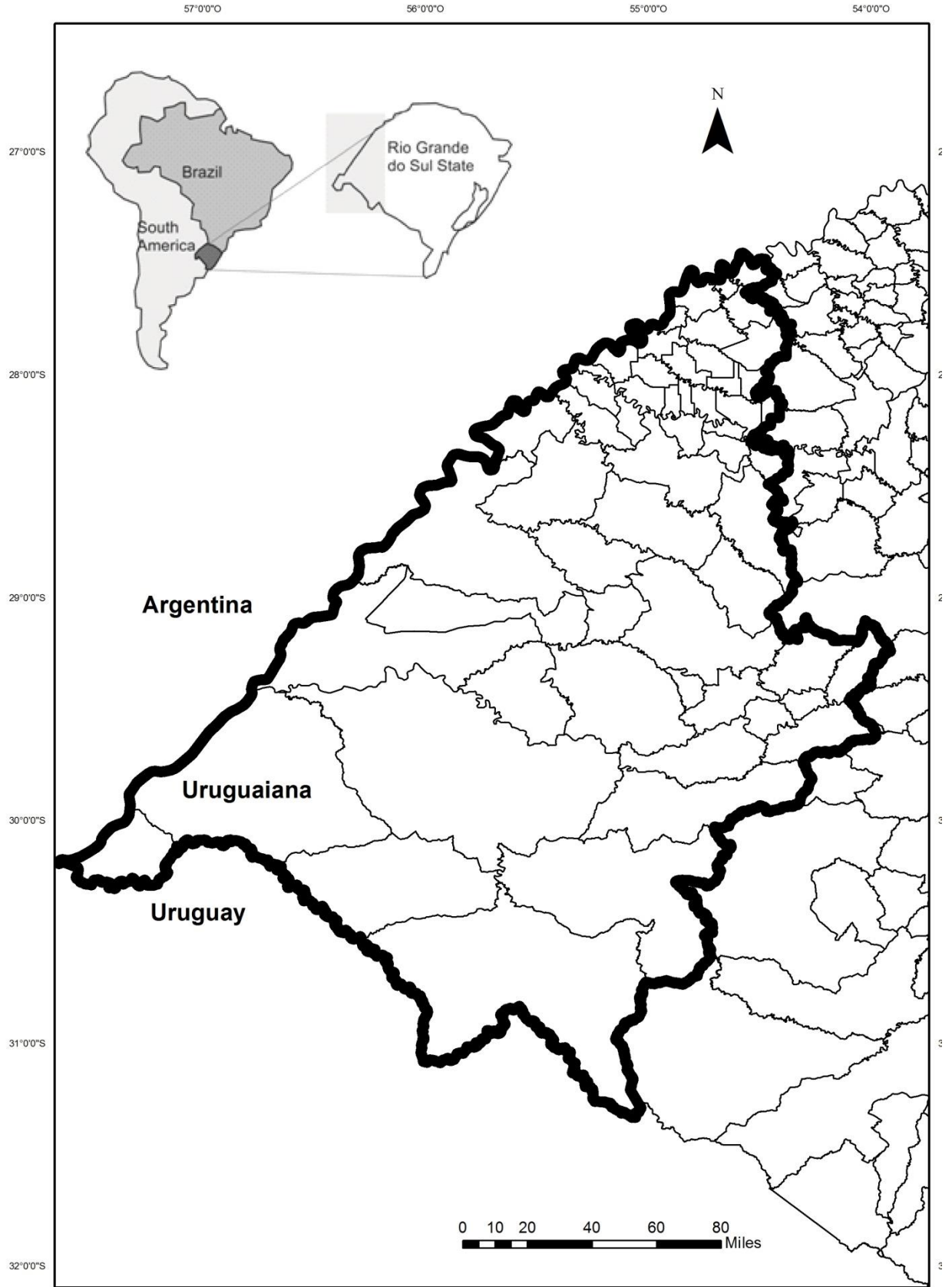


Figure 1. Localization of Study Area delimited by black line.

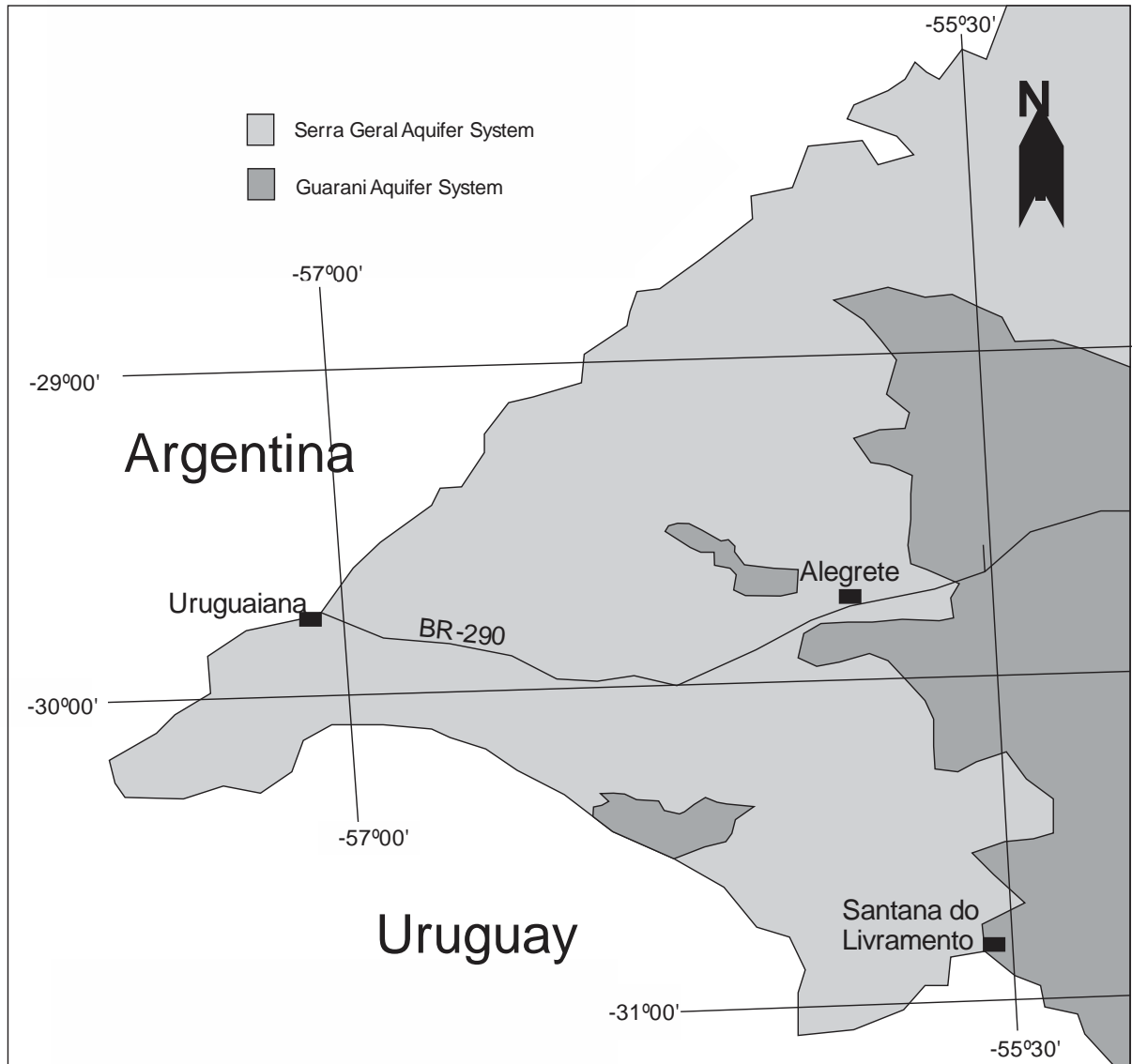


Figure 2. Hidrogeology units of Study Area. Serra Geral Aquifer System predominates in the area. The Guarani Aquifer System has few outcrops I the area and is stratigraphically below the Serra Geral Aquifer System (Modified from Machado and Freitas, 2005). BR-290: Federal Highway.



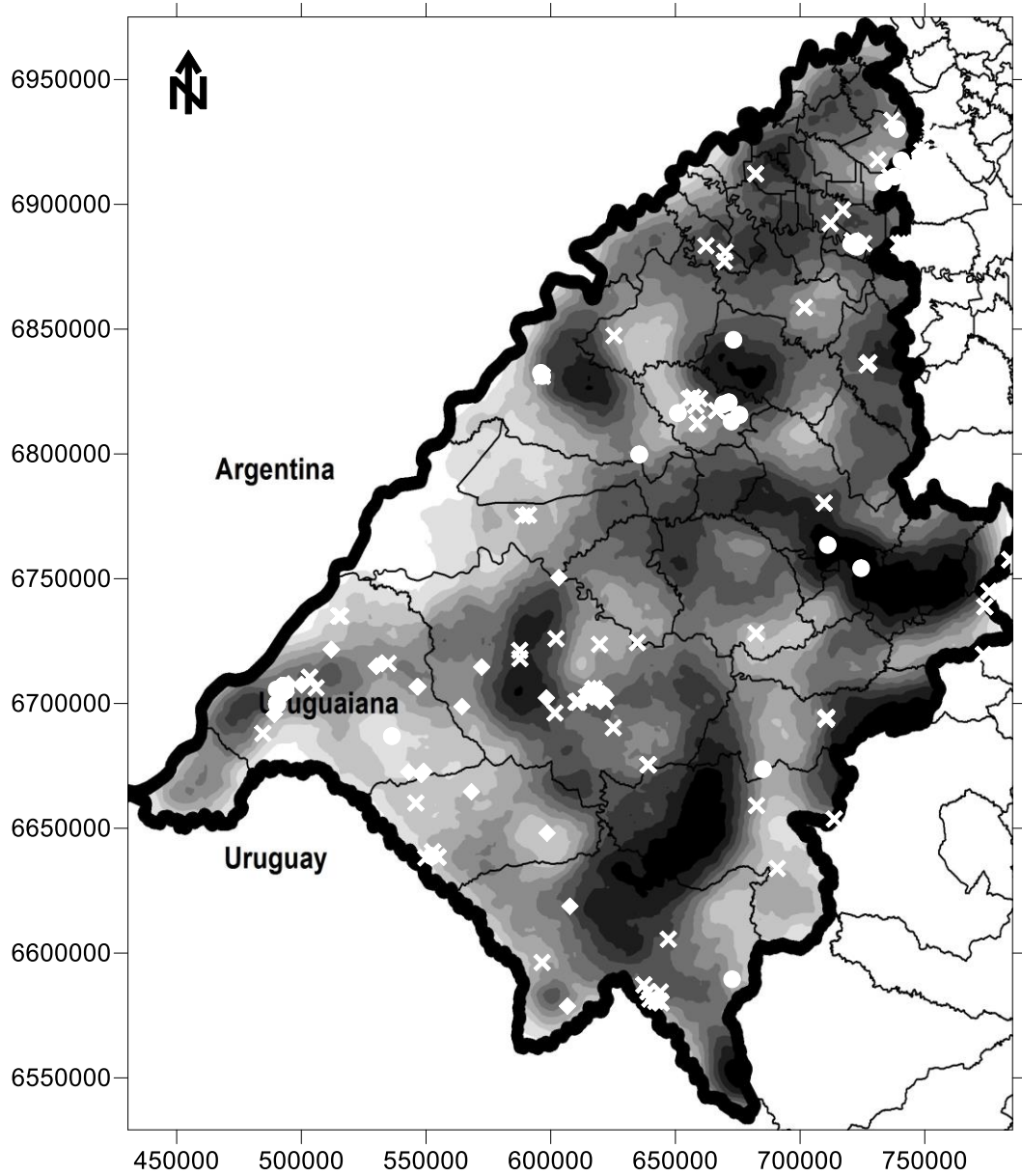


Figure 3. Distribution of groundwater groups on density lineament map. White cross: Group 1; white lozenge: Group 2; white circle: Group 3. Dark color represents higher lineament density. White color represents lower lineament density.

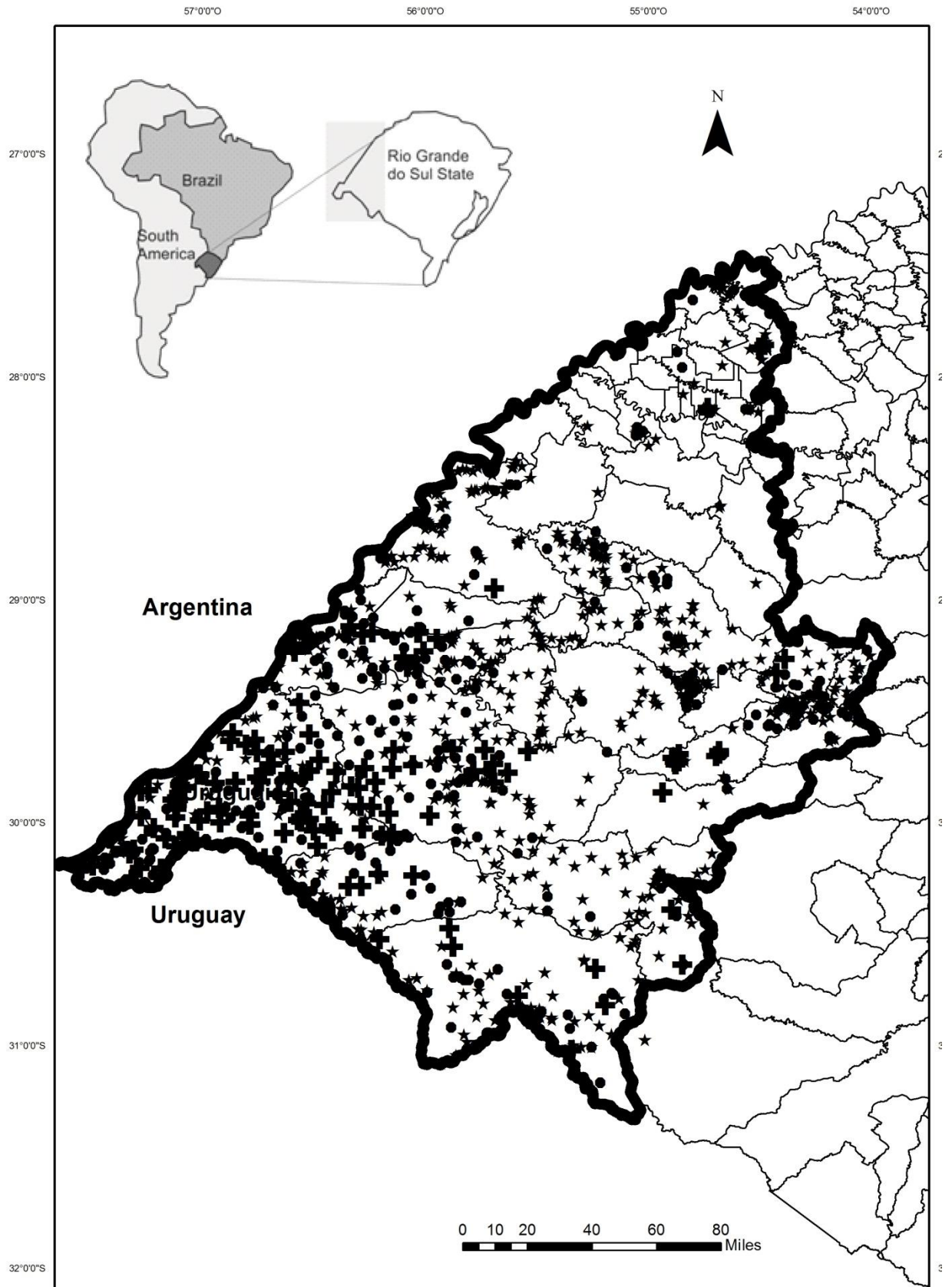


Figure 4. Distribution of Electrical Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) in study area. Symbology: Stars:  $< 250$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Circle:  $250 - 500$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Cross:  $500 - 1400$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

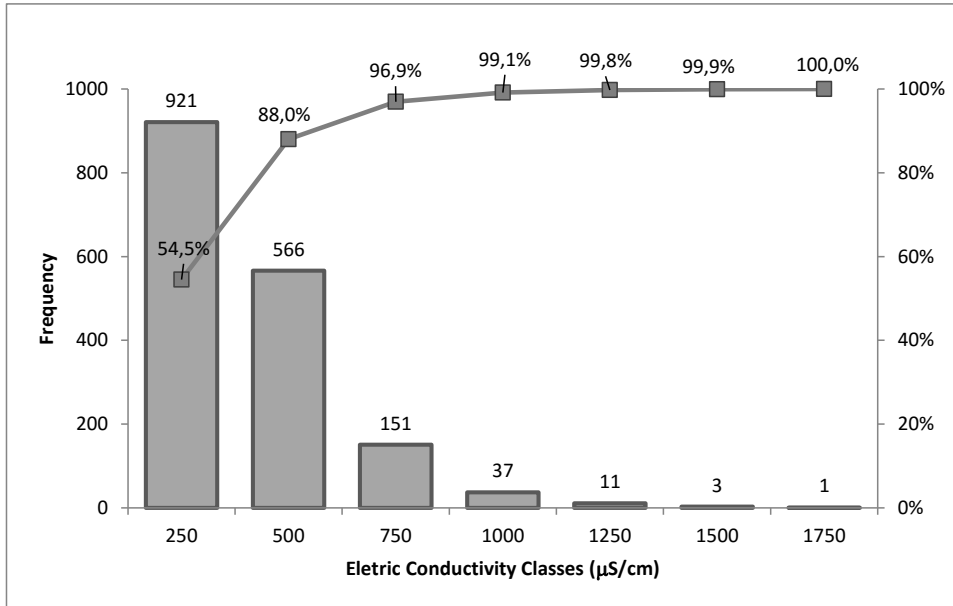


Figure 5. Frequency histogram of the values of electrical conductivity. Most of the wells (921) have conductivity up to 250 μS/cm. Only 15 wells have conductivity above 1000 μS/cm.

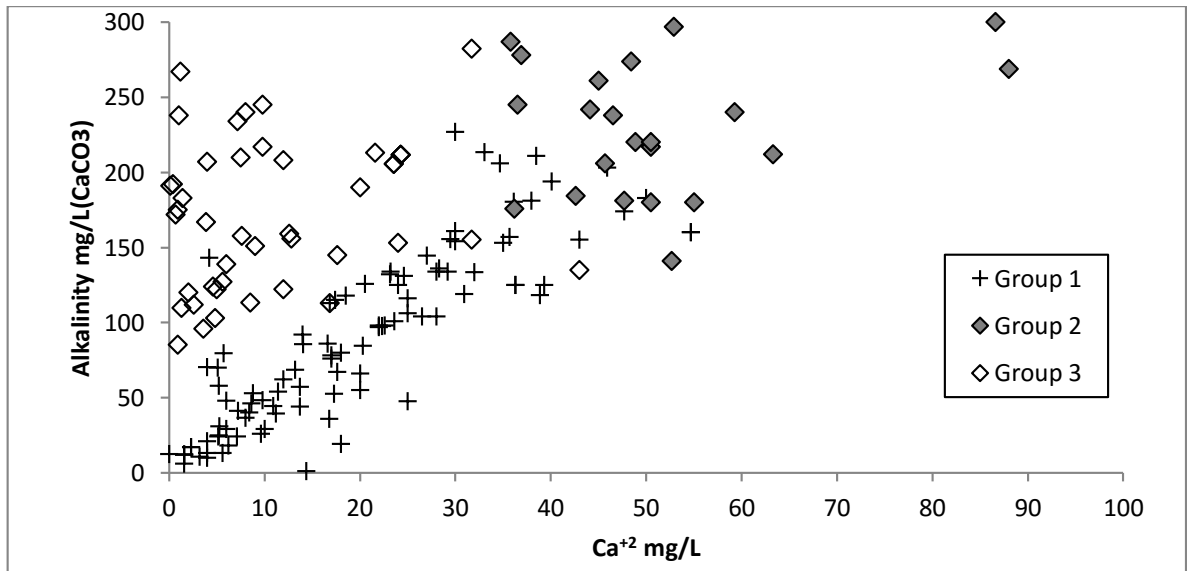


Figure 6. Binary variation diagram showing good correlation of the Ca with alkalinity only in Group 1.

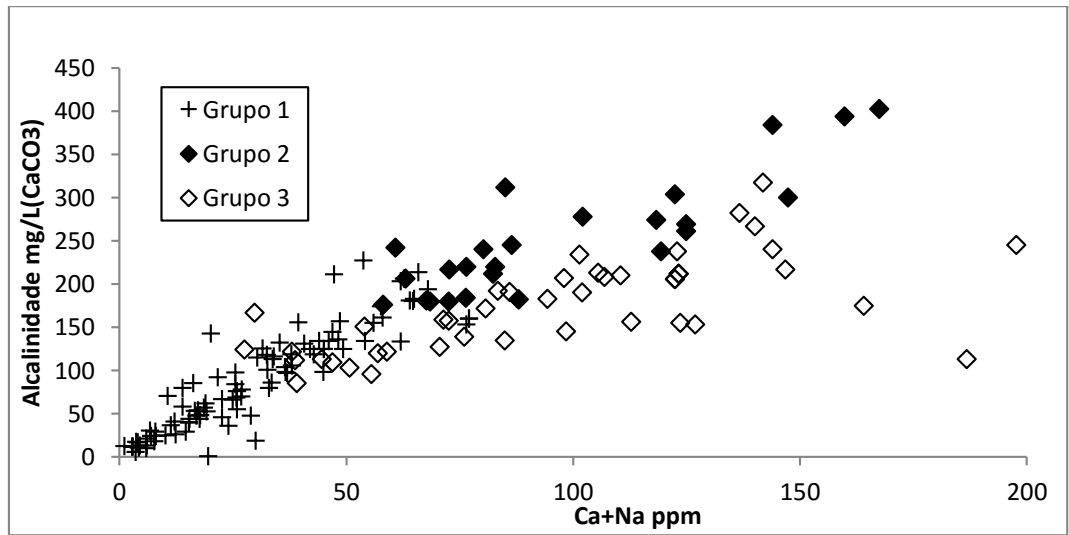


Figure 7. Binary correlation diagram showing the correlation between Ca with alkalinity. It is worth mentioning that in Group 1 the correlation exists between calcium and alkalinity, which is absent in groups 2 and 3.

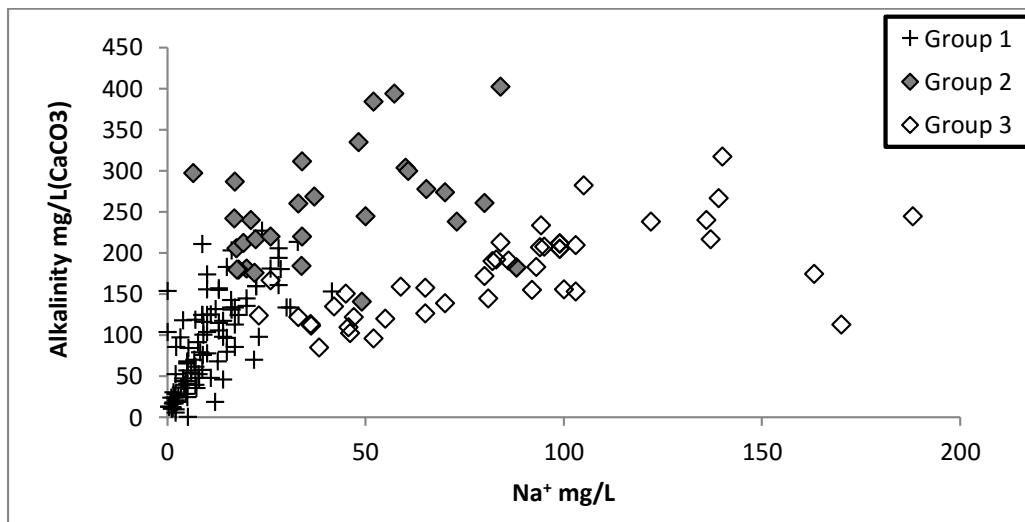


Figure 8. Binary correlation diagram showing the good correlation between sodium and the alkalinity in Group 3, where the exchange of calcium for sodium is more intense.

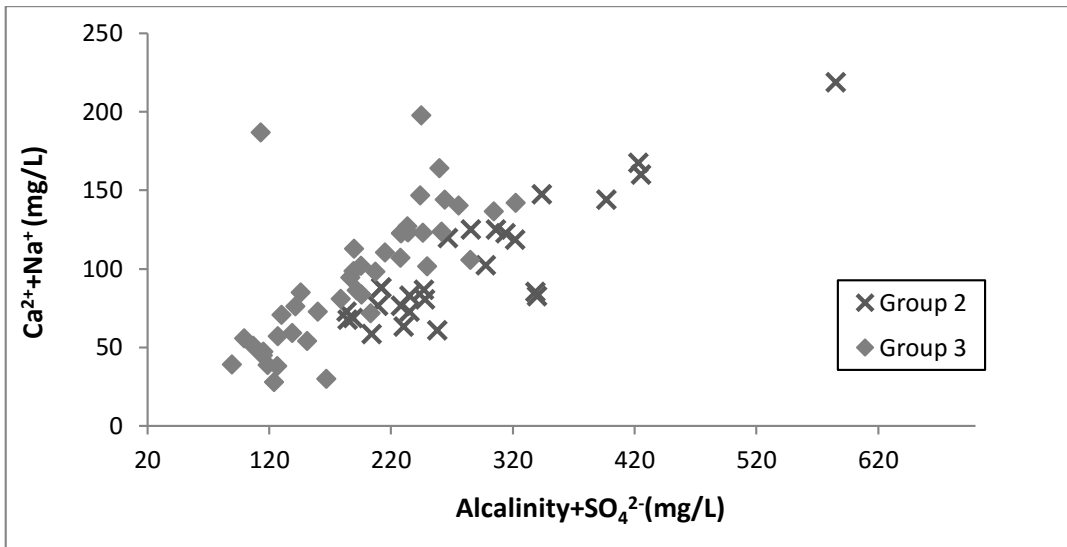


Figure 9. Diagram of binary correlation of Ca+Na vs SO<sub>4</sub>+alkalinity

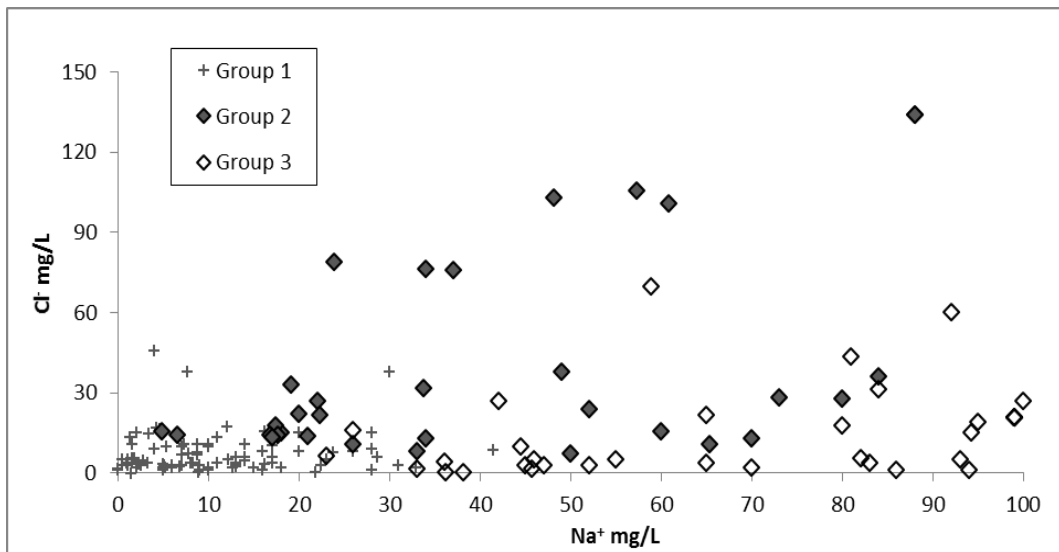


Figure 10. Diagram of binary correlation between sodium and chlorine. There is no correlation between them.

## REFERÊNCIAS

- Alley, W.M. 1993. Regional Ground-Water Quality. New York. Van Nostrand Reinhold. 625 p.
- Appelo, C.A.J, Postma D. 2010. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Leiden. A.A Balkema Publishers. 649 p.
- Abreu, I. B. 1981. *Estudo Hidrogeoquímico das Águas Subterrâneas no Estado do Rio Grande do Sul, RS*. Porto Alegre. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Araújo, L. M., França, A. B, Potter, P. E. 1999. Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná Basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer system, USA. *Hydrogeology Journal*, 7(3):317-336.
- Banks, D, Rhor-Torpe & E, Skharpagen, H. 1994. Groundwater resources in hard rock: experiences from the Hvaler study, Southeastern Norway. *Applied Hydrogeology*, 2(2): 33-42.
- Barton, C.A.; Zoback ,M.D & Moos, D.1995. Fluid flow along potentially active faults in crystalline rock. *Geology*, 23(8): 683-686.
- Bertachini, A.C. 1987. Estudo das características hidrogeológicas dos terrenos cristalinos sob clima úmido, na região de Jundiaí, SP. São Paulo, 180p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Bertossi, A. A. 2013. Seleção e agrupamento de indicadores da qualidade de águas utilizando Estatística Multivariada. *Agrárias*, Londrina, 34(5): 2025-2036, set./out. 2013
- Briz-Kishore, B.H. 1993. Assesment of yield characteristics of granitic aquifers in South India. *Ground Water*, 31(6): 921-928.
- Cosgrove, J.W. 1998. The role of Structural Geology in reservoir Characterization. Department of Geology, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London SW7 2BP, UK
- Custodio, E. & Llamas, M.R. 1983. *Hidrologia Subterranea*. Barcelona, Ômega, v. 2.

- Darby, D. Hazeldine, R.S & Couples, G.D., 1996. Pressure cells and pressure seals in the UK Central Graben. *Marine and Petroleum Geology*, 13: 865-878.
- Davis, S.N., De Wiest, R.J.M. 1966. *Hydrogeology*. Krieger Publishing Company. 463 p.
- Deutsch, W.J.1997. *Fundamentals and applications to contamination*. New York. Lewis publishers. 221 p.
- Dewes, R. 1980. *Características hidrodinâmicas dos aquíferos basálticos do Rio Grande do Sul,RS*. Porto Alegre, 103p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Domenico, P., Schwartz , F. 1990. *Physical and chemical hydrogeology*. Nova York. John Wiley & Sons, 824 p.
- Drever, J. I. 1988. *The Geochemistry of Natural Waters*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 437p.
- Dunne, W.M., Hancock, P.L. 1994. *Palaeostressanalysis of small-scale brittle structures*. In: P. L. Hancock (ed.), *Continental Deformation*, Pergamon Press, U.K., p. 101-120.
- Fernandes, A.J. 2008. Aquíferos Fraturados: Uma revisão dos Condicionamentos Geológicos e dos Métodos de Investigação. *Revista do Instituto Geológico*, 29 (1/2): 49-72.
- Fetter, C.W. 1994. *Applied Hydrogeology*. New Jersey, Prentice Hall, 691p.
- Freeze, R.A., Cherry, J.A. 1979. *Groundwater*. New Jersey. Prentice Hall, 604 p.
- Fossen, H. 2010. *Structural Geology*. Edinburgh. Cambridge University Press. 464p.
- Fúlfaro V. J., Saad A. R., Santos M. V., Viana R. B. 1982. Compartimentação e evolução tectônica da Bacia do Paraná. *Rev.Bras.Geoc.*,12(4): 590 - 611.
- Gaciri, S.J., Davies, T.C. 1992. *The occurrences and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya*. *Hydrogeology Journal*, 143(3/4): 395-412.
- Gale, J., Rouleau, A. 1983. Characterizing and interpreting the geometry , permeability and porosity of fractures for repository evaluation. In: *International Symposium on Field Measurements in Geomechanics*, Zurich, proceedings, p. 1343-1369.
- Gudmundsson, A., Gjesdal,O., Brenners.L., Fjeldskaar, I. 2003. Effects of linking up of discontinuities of fracture growth. *Hidrogeology Journal*, 11(1);84-99.

- Hancock P.L. 1985. Brittle microtectonics: principles and practice. *J. Struct. Geol.*, 7:437-457.
- Hausmann, A. 1995. Esboço Hidrogeológico do Rio Grande do Sul. In: UFRGS, Centro Acad. Est. Geol, Semana de debates geológicos. p.37
- Hitchon, B.; Perkins, E.H., Gunter, W.D. 1999. *Introduction to Ground Water Geochemistry*. Geoscience Publishing Ltda. Alberta, Canadá. 310 p.
- Krauskopf, K.B. 1967. *Introduction to geochemistry*. New York. McGraw-Hill, 719 p.
- Kehew, A.E. 2001. *Applied Chemical Hydrogeology*. New Jersey. Prentice Hall. 368 p.
- Koretsky, C. 2000. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. *Journal of Hydrology*, 230(3): 127-171.
- Lay, C.D. 1999. *Álgebra Linear e suas aplicações*. Rio de Janeiro. Editora LTC, 504 p.
- Lawn, B.R., Wilshaw, T.R. 1975. *Fracture of brittle solids*. Cambridge Press University, 204 p.
- Lisboa, N. A. 1996. Fácies, Estratificações Hidrogeoquímicas e seus controladores geológicos em unidades hidrogeológicas do Sistema Aquífero Serra Geral, na Bacia do Paraná, RS. Porto Alegre, 135p. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Loiselle, M., EVANS, D. 1995. Fracture density distributions and well yields in Coastal Maine. *Ground Water*, 33(2): 190-196.
- Machado, J.L.F. 2005. *Compartimentação Espacial e Arcabouço Hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul*, RS. São Leopoldo, 237p. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade do Vale dos Sinos-UNISINOS.
- Machado, J. L. F.. Sistema Aquífero Guarani: Novos dados sugerem nova dimensão de sua potencialidade. 2006. In: IV Fórum Nacional do Meio Ambiente, 2006, Santa Rosa. ANAIS DO IV FÓRUM NACIONAL DO MEIO AMBIENTE.
- Machado, J. L. F.; Freitas, M.A. de F., Caye, B. 2002. Evolução Hidrogeoquímica dos Aquíferos no Oeste Catarinense. In: XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2002, Florianópolis. Anais do XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas.



- Martins, J. C. S. 1979. *Pesquisa sobre o aquífero basáltico da região sudoeste do Rio Grande do Sul*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 75 p.
- Maxey, G. B. 1964. Hydrostratigraphic Units. *Journal of Hydrology*, 2(2): 124-129.
- Menegasse, L.N. 1991. *Estudo hidrogeológico das rochas metassedimentares do grupo São Roque a NW da Grande São Paulo: critérios para locação de poços profundos*, SP. São Paulo, 104p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Myrvang, A. 2001, *Beergmekanikk*. Trondheim, Institutt for geology bergteknikk, NTNU.
- Nanni, A. S. 2008. *O Flúor em Águas Subterrâneas no Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul: origem e condicionamento geológico*, RS. Porto Alegre, 127p. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Nordstrom, D.K & Jenne, E.A. 1977. Fluorite solubility equilibria in selected geothermal Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(2): 175-188
- Novakowski, K. 1995. Groundwater flow in fractured rocks. Waterloo Centre for Ground Water Research, Canada. Course notes. 46 p.
- Oliveira, D.B., Moreno, R.S., Miranda, D.J. , Ribeiro, C. S., Seoane, J.C.S., Mello, C. L. . Elaboração de um mapa de lineamento estrutural e densidade de lineamento através de imagem SRTM, em uma área ao norte do rio Doce, ES. In: XIV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 2009, NATAL - RN. ANAIS, 2009. p.4157-4163.
- Odling, N.E. 1997. Scaling and connectivity of joint systems in sandstones from western Norway. *Journal of Structural Geology*, 19(10):1257-1271.
- Palacio, A.Q.H. 2011. Similaridade e fatores determinantes na salinidade das águas superficiais do Ceará, por técnicas multivariadas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 15(4): 395-402.
- Pankow, J. F. 1991. *Aquatic Chemistry Concepts*. Chelsea, MI. Lewis Publishers, p. 673.
- Paulipetro/Consórcio CESP/IPT. 1982. *Geologia da Bacia do Paraná*. São Paulo, 198 p.

- Pessoa, M. S. 1982. *Banco de Dados Hidrogeológicos e Análise Estatística da Vazão dos Poços no Estado do Rio Grande do Sul*, RS. Porto Alegre, 1v. Dissertação de Mestrado, Instituto de pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Pollard, D.P. & Aydin, A. 1988. Progress in understanding jointing over the past century. *Geological Society of American Bulletin*, 100:1181-1204.
- Ramsay, J.G & Huber, M.I. 1987. *The Techniques of Modern Structural Geology*. London. Academic Press. 703 p.
- Reginato P. A. R. 2003. *Integração de dados geológicos para prospecção de aquíferos fraturados em trecho da Bacia Hidrográfica Taquari - Antas(RS)*, RS. Porto Alegre, 254 p Tese de Doutorado, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Reis, E. *Estatística multivariada aplicada*. Lisboa, 1997.
- Renne P. R., Ernesto M., Pacca I. G., Coe R. S., Glen J. M., Prévot M & Perrin M. 1992. The Age of Paraná Flood Vulcanism, Rifting of Gondwanaland, and the Jurassic – Cretaceous Boundary. *Science*, 258: 975-979.
- Sanberg, J. R. D. 1980. *Estudo Hidrogeológico nas Províncias litológicas do Estado do Rio Grande do Sul*, RS. Porto Alegre, 1 v. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade federal do Rio Grande do Sul.
- Scherer, C.M.S. & Lavina, E.L.C. 2005. Sedimentary cycles and facies architecture of aeolian-fluvial strata of the Upper Jurassic Guará Formation, Southern Brazil. *Sedimentology*, 52: 1323-1341.
- Soares, P. C., Matos J. T., Ballieiro M. G & Meneses P. R. 1982. Lineamentos e imagens de LANDSAT e RADAR e suas implicações no conhecimento tectônico da Bacia do Paraná. In: SBG, 1982, Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, 2, Atas, 1:143 -156.
- Tiren, S. 1991. Geological setting and deformation of a low-angle fracture zone at Finnsjon, Sweden. *Journal of Hydrology*, 126: 17-43
- Vicini, L. 2005. *Análise Multivariada. Da teoria à prática*. Santa Maria, UFSM, CCNE, 2005

Zalán P. V., Wolf S., Conceição J. C. L., Astolfi A. M., Vieira I. S., Appi V. T., Zanutto O. A., Marques A. 1991. Tectonics and Sedimentation of Paraná Basin. *In: International Gondwana Symposium, 7, Proceedings*, p. 83 -117.

ZALÁN, P.V. 1986. Identificação de falhas transcorrentes em seções sísmicas. *Revista Brasileira de Geociências*, 16(3): 258-265.

White, M.W. *Geochemistry*. 2013. West Sussex. Wiley-Blackwell, 714p.

5 ANEXO I – ARTIGO PUBLICADO EM ANAIS XXI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS – 22 a 27 novembro de 2015, Brasília – DF.

## **CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DOS AQUÍFEROS JURO-CRETÁCEOS DO OESTE DO RIO GRANDE DO SUL**

*Teixeira, Guilherme Vargas<sup>1</sup>; Viero, Antonio Pedro<sup>1</sup>*

**Resumo:** Este estudo tem por objetivo a caracterização estrutural dos aquíferos Juro-Cretáceos da região Oeste do Rio Grande do Sul através do mapeamento das estruturas rúpteis a partir da interpretação de imagens de relevo sombreado. Na área estudada predomina o Sistema Aquífero Serra Geral com mais de 90% da área aflorante e as estruturas tectônicas têm orientação preferencial nos quadrantes Noroeste-Sudeste. No Sistema Aquífero Serra Geral, de natureza fissural, a circulação das águas subterrâneas ocorre escusivamente nas fraturas, e a densidade de fraturas parece estar diretamente relacionada às maiores produtividades dos poços tubulares, tanto em lineamentos regionais quanto de escala local, com menos de 5.000 metros de extensão. A movimentação vertical de blocos tectônicos foi investigada a partir de dados de cotas da interface Formação Botucatu-Fomação Serra Geral obtidos nos perfis geológicos de dezenas de poços tubulares da região. Os resultados mostram soerguimento tectônico no lado Leste da área, onde a interface Formação Botucatu-Fomação Serra Geral encontra-se de 100 a 150 metros mais elevada do que no lado Oeste.

**Palavras-chaves:** Geologia Ambiental; Geologia Estrutural; Hidrogeologia.

## **STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CRETACEOUS--JURASSIC AQUIFERS OF WESTERN RIO GRANDE DO SUL**

**Abstract:** This study is aimed at structural characterization of the Jurassic - Cretaceous aquifers in the Western region of Rio Grande do Sul through the mapping of brittle structures from the interpretation of shaded relief images. The study area is dominated by the Serra Geral Aquifer System with more than 90 % of the outcrop area and the tectonic structures have preferred orientation in the Northwest -Southeast quadrants. In the Serra Geral Aquifer System of fissural nature, the movement of groundwater occurs solely on fractures and fractures density seems to be directly related to the higher productivity of wells and both regional as local lineaments with

---

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Programa de Pós Graduação de Geociências da UFRGS. Autor do trabalho. E-mail: teixeira\_guilherme@yahoo.com.br

less than 5000 m long have the same behaviour. The vertical movement of tectonic blocks was investigated using altimetric data from the interface Botucatu - Serra Geral formation obtained in the geological profiles of dozens of wells in the area. The results show tectonic uplift on the east side of the area, where the Botucatu - Serra Geral Formation interface is 100-150 meters higher than on the west side.

**Key-words:** Environmental Geology; Estructural Geology; Hidrogeology

## INTRODUÇÃO

O papel principal da tectônica no fluxo de água subterrânea é exercer forte controle sobre a abertura, orientação e densidade de fraturas e, conseqüentemente, sobre a conectividade e armazenamento do aquífero. Banks *et al.* (1994) apresentam estudos de caso, nos quais constatou-se a relação entre o esforço tectônico e a produtividade dos poços em fraturas de maior abertura hidráulica. Barton *et al.* (1995) observaram que 80% das fraturas identificadas como condutoras estavam em orientação ótima com relação ao campo de esforços. As fraturas condutoras são do tipo extensional (tipo I) ou fazem um ângulo agudo 30 ou 40° com este esforço (tipo II). Tiren (1991) conclui que as zonas de fraturas mais favoráveis para conduzir água são aquelas que sofreram longa e complexa história tectônica. A análise da produção de poços em função de sua localização com relação a diversas características de lineamentos (proximidade, direção, densidade e intersecção) é bastante comum. A intersecção de lineamento está ligada à questão da conectividade de fraturas e, de fato, está associada a maiores produções de poços.

A crescente demanda por águas subterrâneas de boa qualidade para o consumo humano remete ao estudo detalhado destes recursos, pois a sua utilização é cada vez maior nos setores públicos e privados. A região da fronteira oeste do Rio Grande do Sul (RS) é marcada por sucessivas crises de abastecimento de água nos períodos de estiagem. O conhecimento científico da estruturação, potencialidades e restrições de potabilidade dos aquíferos da Região Oeste do RS é precário e isto se constitui num entrave para o estabelecimento de critérios e políticas adequadas para a gestão dos mesmos. Machado (2005) estudou em escala regional os aspectos estruturais da região, de modo que investigações em escala maior são necessárias para a atualização dos dados e para aprofundar o conhecimento hidrogeológico e hidroquímico dos aquíferos, o que é apresentado neste trabalho. Os resultados deste estudo poderão fornecer subsídios importantes para a melhor gestão e uso das águas subterrâneas.

O objetivo deste projeto reside em: caracterizar a geologia estrutural dos Aquíferos Serra Geral e Sistema Aquífero Guarani da região oeste do Rio Grande do Sul; avaliar o potencial hídrico dos aquíferos; gerar dados e informações que sirvam de subsídio para a gestão das águas subterrâneas.

## MATERIAL E MÉTODOS

A área de estudo abrange 56 municípios da porção Oeste do RS e compreende parte do Compartimento Oeste, Central e Norte do Sistema Aquífero Guarani definido por Machado (2005) e do aquífero Serra Geral. Nesse conjunto de áreas municipais, destacam-se pela extensão territorial, Alegrete, Santana do Livramento, Uruguaiana, Rosário do Sul, São Borja, Itaqui e Quaraí.

Dados hidrogeológicos, como vazão e aquífero explotado, foram obtidos no banco de dados SIAGAS da CPRM, no qual estão cadastrados mais de 2.000 poços tubulares na região estudada.

O mapeamento das estruturas rúpteis (falhas e fraturas) foi realizado com o traçado dos lineamentos tectônicos em imagem de relevo sombreado, produzida a partir do processamento de imagem de satélite com resolução original de 30 metros. E, a partir das imagens de relevo sombreado, foram feitos os tratamentos das mesmas por meio de traçados de lineamentos, de modo que cada linha representa uma feição consequência de tectônica rígida. As escalas utilizadas foram 1:500.000, 1:250.000 e 1:100.000, o que permitiu traçar estruturas de escala regional e local.

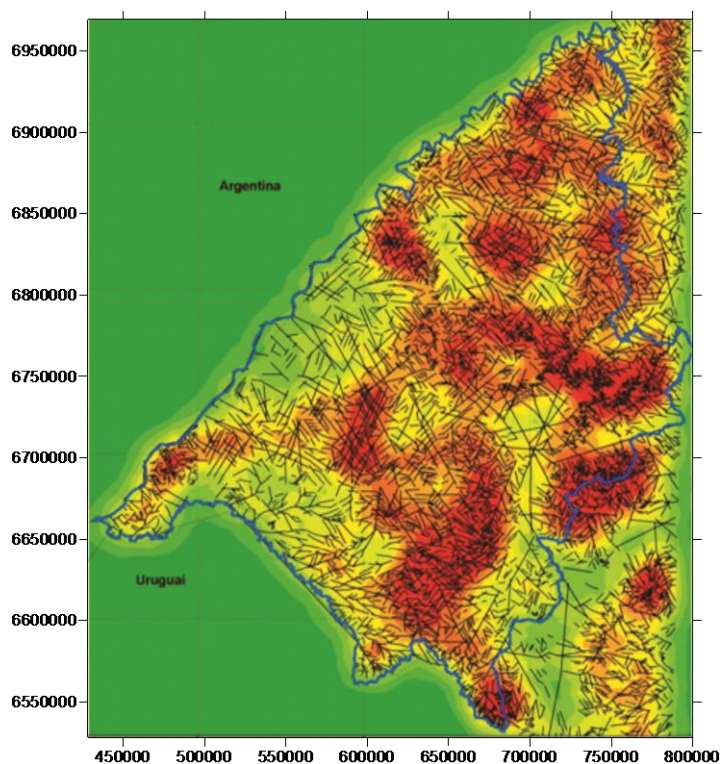
Com o uso de ferramentas que integram o ArcGis, foram realizados tratamentos nas imagens a fim de ressaltar as principais feições geomorfológicas e, principalmente, as estruturas geradas pela tectônica rígida. Dessa forma, atenção especial é dada na transformação de imagens de Modelo Numérico do Terreno (MNT) em relevo sombreado. Para isso, são utilizadas as MNT do trabalho publicado por Hesenack e Weber (2004), o qual agrupou e gerou modelos digitais de elevação em formato Geotiff e arquivo vetorial Shape file..

As imagens de relevo sombreado resultam de associação de dados altimétricos com ângulos hipotéticos de incidência de iluminação, assim, produzindo imagens sombreadas que destacam a morfologia do terreno. Com o uso da ferramenta Hillshade disponível no ArcGis, atribui-se como base de dados altimétricos o MNT, onde os valores de cota do terreno são apresentados por variação dos teores de cinza, associados com azimutes e ângulos de iluminação hipotéticos. O traçado de lineamentos em ambiente SIG permite que valores de coordenadas, comprimento e azimute sejam extraídos mais facilmente, gerando uma tabela de atributos de lineamento, que fornece informações para tratamentos estatísticos posteriores. Com o uso da ferramenta Calculate Geometry. No ambiente SIG, os lineamentos traçados têm o azimute e comprimento atribuídos ao seu arquivo de dados, a partir dos quais são construídos diagramas de rosetas e de densidade de fraturas. Com as informações de comprimentos, os lineamentos foram separados em três classes: pequeno porte (<1000m), médio porte (de 1000 a 5000m) e grande porte(>10000m). O mapa de densidade de fraturas foi gerado com todos os lineamentos traçados. Além do mapa de densidade de fraturas, foi gerado um mapa de relevo do topo da Fm. Botucatu, com dados de cotas desta formação em 204 poços tubulares da região e um mapa de

vazões, utilizando o softwares Surfer. Os valores das vazões foram cruzados com a densidade de fraturas. O mapa de cotas do topo do SAG tem por objetivo a visualização de movimentação vertical de blocos tectônicos que podem segmentar o Sistema Aquífero Guarani (SAG) e o Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) gerando compartimentos com decontinuidades laterais.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

O mapeamento estrutural da deformação rúptil e o processamento dos dados obtidos permitiram a determinação das direções preferenciais das falhas e fraturas, sua extensão e densidades e o as cotas do topo do SAG e base do SASG. A partir dos traçados elaborou-se mapas de lineamentos e de densidade de lineamentos e diagramas de rosetas. A Figura 1 apresenta o mapa de lineamentos tectônicos e de densidades de lineamentos, construídos com todos os lineamentos traçados.



**Figura 1.** Mapa de lineamentos tectônicos e de densidade de lineamentos traçados em imagem de relevo sombreado nas escalas 1:500.000, 1:250.000 e 1:100.000. Cores vermelhas: mais alta densidade de lineamentos; cores verdes: mais baixa densidade de lineamentos.

Os diagramas de roseta permitiram determinar as direções preferenciais dos lineamentos verificados na área de estudos em 3 escalas distintas. Estes diagramas mostram a predominância de direções NW-SE e NE-SW nos lineamentos de grande extensão, tanto aqueles superiores a 5.000 metros quanto 10.000 m. Cabe destacar que as grandes estruturas, com mais de 10.000 metros de comprimento, são orientadas essencialmente segundo direções NW-SE (Figura 2a e 2b). Quando considerados todos os lineamentos, inclusive aqueles de pequeno porte, não se

observa orientação preferencial, com azimutes em todas as direções, à exceção da direção N-S (Figura 2c).

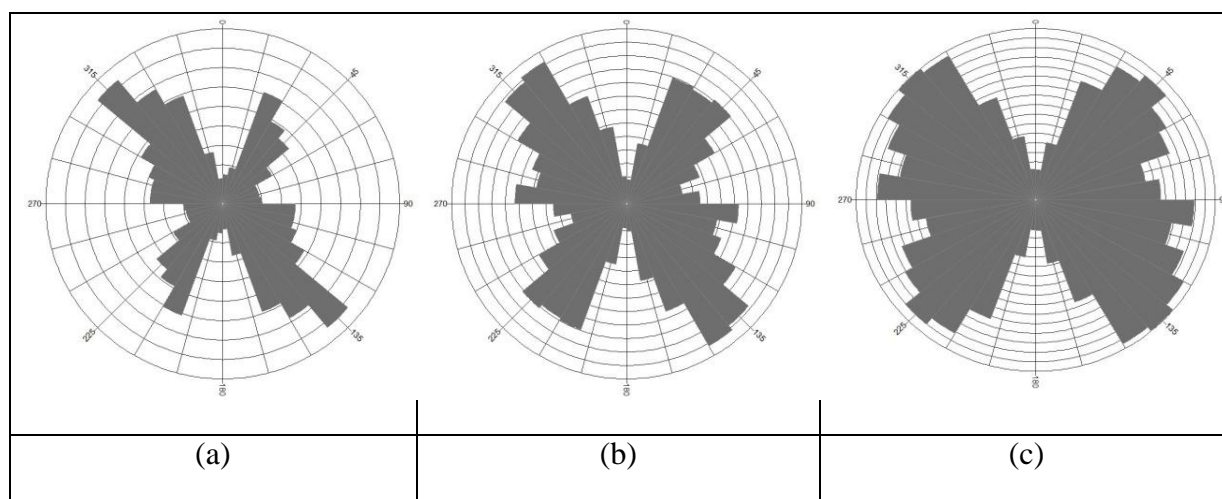


Figura 2. Diagramas de roseta de lineamentos com comprimentos maiores que 10.000 m(a), 5.000 (b) e todas as extensões (c)

A Figura 3 mostra a distribuição de vazões dos poços cadastrados na região e nela observa-se que vazões significativas, com valores acima de  $20 \text{ m}^3/\text{h}$ , são registradas em toda a área estudada. Os poços da Formação Serra Geral com vazões mais elevadas coincidem com as áreas de maior densidade de fraturas, identificadas pelas cores avermelhadas no mapa. Na zona oeste da área, nos municípios de Santana do Livramento e Uruguaiiana é registrado um grande número poços com vazões altas em locais de baixa densidade de fraturas. Estes poços tem captação direta no Sistema Aquífero Guarani.



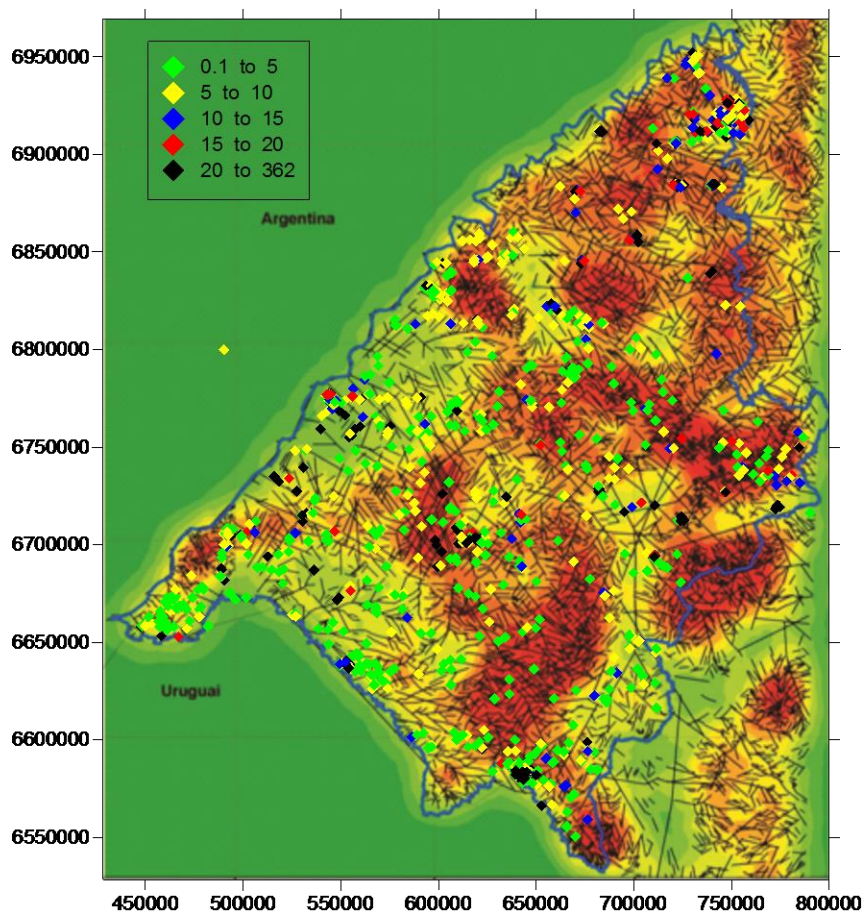
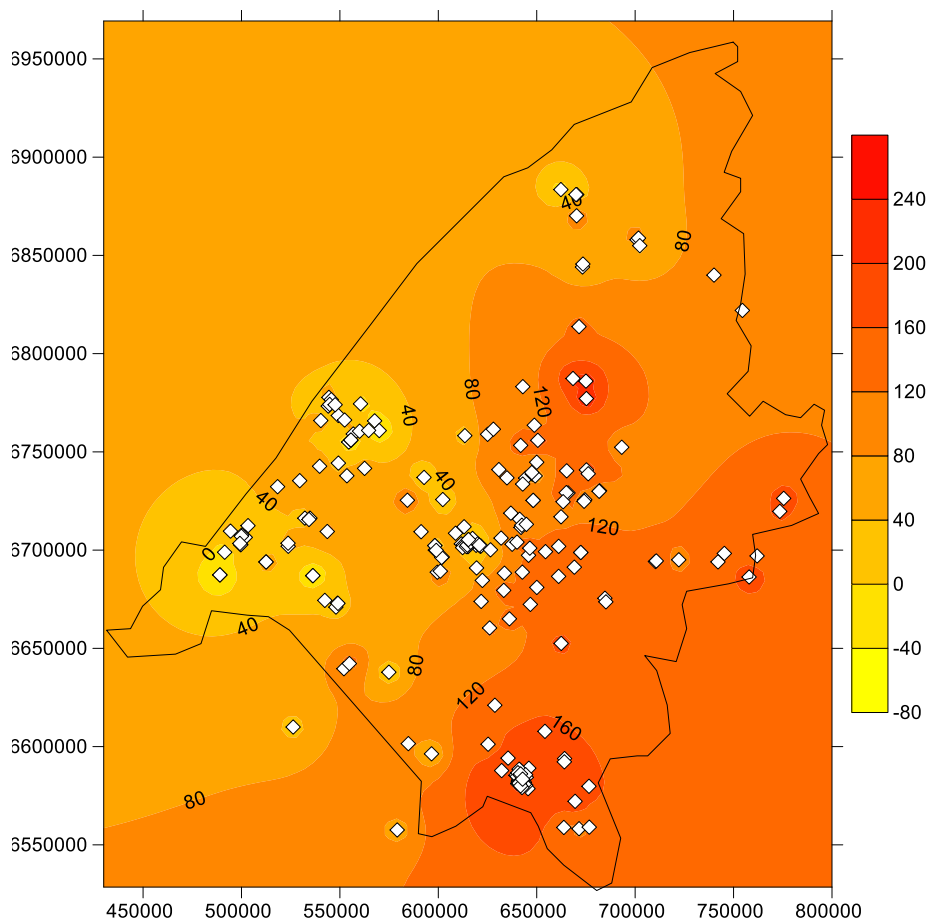


Figura 3. Mapa de vazões ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) nos poços da área estudada

O mapa de cotas do topo da Formação Botucatu permitiu averiguar a existência de movimentos verticais de blocos e a compartimentação tectônica e hidráulica do Sistema Aquífero Aquífero Guarani na área. A movimentação vertical gera descontinuidade lateral nas camadas sedimentares do SAG e nas vulcânicas do SASG ao longo dos planos de falha, interferindo na vazão dos poços e também na química da água. Na análise do mapa de isolinhas das cotas do topo da Fm. Botucatu, nota-se a existência de pelo menos uma estrutura de direção NE-SW que promove a movimentação vertical de blocos, sendo o lado leste-sudeste soerguido e o lado oeste-noroeste rebaixado (Figura 4). O bloco soerguido, na porção oriental da imagem, possui cotas altimétricas que passam de 120 metros, ao passo que bloco rebaixado, na porção ocidental da imagem, apresenta cotas da ordem de 20 metros, o que implica num rejeito vertical próximo de 100 metros.



**Figura 4:** Mapa com as cotas altimétricas (m) do topo do SAG. Cores vermelhas mostram cotas mais elevadas, as quais ocorrem na porção leste-sudeste da área. Os losangos brancos representam os poços tubulares que alcançam o SAG.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo permitem concluir o que segue:

- Os lineamentos tectônicos com mais de 5.000 metros de comprimento registrados na área de estudo apresentam preferencialmente direções NW-SE e NE-SW.
- Os grandes lineamentos, com mais de 10.000 metros de comprimento, tem direções NW-SE predominantes.
- Lineamentos menores com menos de 5.000 metros de comprimento ocorrem em todas as direções, com excessão da direção N-S.
- Os poços do Sistema Aquífero Serra Guarani apresentam altas vazões independentemente das estruturas rúpteis.
- Os poços do Sistema Aquífero Serra Geral possuem vazões muito variadas, sendo as maiores relacionadas a zonas de alta densidade de fraturas.
- Movimentos verticais de blocos foram identificados na área, com soerguimento da porção Leste-Sudeste em relação ao lado Oeste e rejeito vertical de pelo menos 100 metros.

## REFERÊNCIAS

BANKS, D.; RHOR-TORPE, E.; SKHARPAGEN, H. (1994). Groundwater resources in hard rock: experiences from the Hvaler study, Southeastern Norway. *Applied Hydrogeology*, 2(2), pp. 33-42.

BARTON, C.A.; ZOBACK, M.D.; MOOS, D.(1995). Fluid flow along potentially active faults in crystalline rock. *Geology*, 23(8), pp.683-686.

FERNANDES, A.J. (2005). Aquíferos Fraturados: Uma revisão dos Condicionamentos Geológicos e dos Métodos de Investigação. *Revista do Instituto Geológico* 29 (1/2), pp. 49-72.

HESENACK, H.; WEBER, E.(2004)Manual do usuário do Idrisi: Exercícios tutoriais. UFRGS, Porto Alegre, 1998. In: ROSA, R. Sistema de Informação Geográfica. Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Geografia, Laboratório de Geoprocessamento. Uberlândia.

MACHADO, J.L. F. (2005). *Compartimentação Espacial e Arcabouço Hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul*, RS. São Leopoldo, 237p. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade do Vale dos Sinos-UNISINOS.

TIREN, S. (1991). Geological setting and deformation of a low-angle fracture zone at Finnsjon, Sweden. *Journal of Hydrology*, 126, pp.17-43.

## 6 ANEXO II- COMPROVANTE DO ARTIGO SUBMETIDO

[RAS] Agradecimento pela submissão (3) Pessoas

'tu Guilherme Vargas Teixeira' via **Águas Subterrâneas** <everton@hidroplan.com.br> Jan 27 em 4:16 PM  
Para tu Guilherme Vargas Teixeira

tu Guilherme Vargas Teixeira,

Agradecemos a submissão do trabalho "Hydrogeochemical evaluation of Mesozoic aquifers in the southern Paraná Basin in West of Rio Grande do Sul State, Brazil." para a revista **Águas Subterrâneas**.  
Acompanhe o progresso da sua submissão por meio da interface de administração do sistema, disponível em:

URL da submissão:  
<http://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/author/submission/28577>  
Login: ivanchuk84

Em caso de dúvidas, entre em contato via e-mail.

Agradecemos mais uma vez considerar nossa revista como meio de compartilhar seu trabalho.

Everton de Oliveira  
Águas Subterrâneas

Águas Subterrâneas <http://aguassubterraneas.abas.org/>

← Responder   << Responder a todos   → Encaminhar   ... Mais

m/neo/launch?.rand=40qqmj0uhujk