

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

**ANÁLISE DAS ASSINATURAS ISOTÓPICAS DE CHUMBO NA AVALIAÇÃO DAS  
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS DA BACIA DO RIO DOS SINOS, RS.**

ISADORA AUMOND KUHN

ORIENTADOR – Prof. Dr. Ari Roisenberg

Volume 1

Porto Alegre – 2017

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

**ANÁLISE DAS ASSINATURAS ISOTÓPICAS DE CHUMBO NA AVALIAÇÃO DAS  
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS DA BACIA DO RIO DOS SINOS, RS.**

ISADORA AUMOND KUHN

ORIENTADOR – Prof. Dr. Ari Roisenberg

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. Arthur Nanni** – Universidade Federal de Santa Catarina

**Dr. Marcos Alexandre Freitas** – Companhia de Pesquisa de Recursos  
Minerais

**Prof. Dr. Ruy Paulo Phillip** – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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

Porto Alegre – 2017

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**Reitor:** Rui Vicente Oppermann

**Vice-Reitora:** Jane Fraga Tutikian

## INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Diretor:** André Sampaio Mexias

**Vice-Diretor:** Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Kuhn, Isadora Aumond

Análise das assinaturas isotópicas de chumbo na avaliação das águas subterrâneas e superficiais da Bacia do Rio dos Sinos, RS. / Isadora Aumond Kuhn. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2016.

[61 f.] il.

Dissertação (Mestrado).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2016.

Orientador(es): Ari Roisenberg

1. Água subterrânea 2. Isótopos de chumbo 3. Análise de clusters 4. Bacia do Rio dos Sinos I. Título.

CDU 55

---

Catálogo na Publicação Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS  
Sônia Teresinha Duarte de Oliveira CRB 10/2310

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Prof. Dr. Ari Roisenberg, mestre e amigo, por ter me orientado e propiciado a realização desta dissertação.

Ao Laboratório de Geologia Isotópica, sob coordenação do Prof. Dr. Edinei Koester e demais funcionários do laboratório.

Ao Programa de Formação de Recursos Humanos em Geociências (PRH-PB 215), sob coordenação do Prof. Dr. Jair Weschenfelder e apoio da Agência Nacional do Petróleo e Petrobras pela concessão da bolsa de estudo.

À Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM – Serviço Geológico do Brasil) por possibilitar a finalização desta dissertação em meio às demandas de trabalho.

Aos colegas de laboratório, em especial ao Cássio e Paulo.

Ao Lucas pela companhia nos trabalhos de campo e na vida.

Ao Giovanni pela revisão do inglês.

Aos meus pais por me apoiarem, me ensinarem a crítica e o discernimento, e por terem me dado irmãs, minhas companheiras e exemplos de pesquisadoras.

Aos amigos por me ensinarem tanto da vida e de mim.

E à vida, *que me ha dado tanto.*

## RESUMO

A Bacia do Rio dos Sinos está localizada na região centro-oeste do Rio Grande do Sul, abrangendo 32 municípios com população de mais de 1,5 milhões de habitantes e importantes centros industriais. Três aquíferos são identificados na área: o Sistema Aquífero Serra Geral, o Sistema Aquífero Guarani e os Aquitardos Permianos. Este estudo busca compreender a interação entre água subterrânea, água superficial e atividades humanas na bacia, avaliando a aplicabilidade dos isótopos estáveis de chumbo para este propósito. As razões isotópicas de chumbo de 36 amostras de água subterrânea, 08 amostras de água superficial e 05 amostras de efluentes de curtumes e aterros sanitários foram mensuradas utilizando Espectrômetro de Massa com Ionização Térmica e Espectrômetro de Massa com Plasma Acoplado. As razões isotópicas das águas subterrâneas possuem maior variabilidade do que as águas superficiais, com médias menos radiogênicas:  $\bar{x}^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,189940$  vs  $38,4049794$  ( $\sigma = 0,3021694$  vs  $0,134317381$ ) e  $\bar{x}^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,295117$  vs  $18,4766453$  ( $\sigma = 0,2304584$  vs  $0,105934869$ ), respectivamente. Efluentes de origem industrial (curtumes e aterros sanitários industriais) possuem  $\bar{x}^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,195575$  e  $\bar{x}^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,316875$ , distinto do aterro sanitário doméstico ( $\bar{x}^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,235304$  e  $\bar{x}^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,660678$ ). A análise de *clusters* hierárquicos permitiu a distinção de 06 grupos de água subterrânea, representando os aquíferos da área, as mistura de águas e um grupo representando um poço altamente contaminado. Comparando os *clusters* obtidos com os perfis estratigráficos dos poços e análises químicas, pode-se distinguir os diferentes aquíferos da área e observar que o Sistema Aquífero Serra Geral possui razões  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  entre 18,471778 e 18,708884;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  entre 15,669158 e 15,677662;  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  entre 38,682584 e 38,761559;  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  entre 0,837192 e 0,862277;  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  entre 2,067059 e 2,096437. O Sistema Aquífero Guarani possui assinaturas isotópicas distintas, com maior variabilidade ( $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  variou entre 37,939334 e 38,127943 e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  entre 18,089186 e 18,321744). Mistura de águas entre os aquíferos é caracterizada por valores transicionais entre estes. Os resultados confirmam que a análise de agrupamentos sobre assinaturas isotópicas de chumbo constituem uma ferramenta útil para a discriminação de diferentes condições aquíferas, refletindo principalmente a composição isotópica natural das águas subterrâneas, exceto nos casos em que estão altamente impactadas por atividades antrópicas.

## ABSTRACT

The Rio dos Sinos Watershed area is located at Middle-West region of the Rio Grande do Sul State, Southern Brazil, along thirty two municipalities and affecting 1.5 million inhabitants and many important industrial centers. Three main aquifers are recognized in the study area: the unconfined-fractured Serra Geral Aquifer System; the porous Guarani Aquifer System, and the Permian Aquitard. This study aims to understand groundwater, surface water and human activity interactions in the Rio dos Sinos Watershed, evaluating the application of stable lead isotopic ratios analyzed for this propose. Thirty six groundwater samples, 08 surface water samples and 05 liquid effluents of tanneries and landfills samples were measured using a Thermal Ionization Mass Spectrometer Thermo-Finnigan and a Neptune Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer. Groundwater isotopic ratios have a wider range compared to the surface water, with less radiogenic means:  $\bar{x}^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.189940$  vs  $38.4049794$  ( $\sigma = 0.3021694$  vs  $0.134317381$ ) and  $\bar{x}^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.295117$  vs  $18.4766453$  ( $\sigma = 0.2304584$  vs  $0.105934869$ ), respectively. Industrial liquid effluents (tanneries and industrial landfill) have  $\bar{x}^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.195575$  and  $\bar{x}^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.316875$ , distinct from effluent sample of domestic sanitary landfill ( $\bar{x}^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.235304$  and  $\bar{x}^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.660678$ ). Hierarchical cluster analysis led to the distinguish of six groups of waters, representing the aquifers that occur in the area, complemented by clusters suggesting groundwater mixtures and one demonstrating a highly contaminated groundwater. Combining the cluster results to wells' stratigraphic profiles and multielemental chemical analysis, it could be distinguish the different aquifers involved in the area and establish that the Serra Geral Aquifer System has  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios between 18.471778 and 18.708884;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  between 15.669158 and 15.677662;  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  between 38.682584 and 38.761559;  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  between 0.837192 and 0.862277;  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  between 2.067059 and 2.096437. The Guarani Aquifer System has a distinct isotopic signatures with a wider range ( $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ranged from 37.939334 to 38.127943 and  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ranged from 18.089186 to 18.321744). Water mixing between the two aquifers systems is reflected by transitional results. The results confirm that the hierarchical cluster analysis of lead isotopes is a useful tool to discriminate different aquifers conditions, reflecting mostly the influence of the natural lead isotopic composition of the aquifers than the anthropogenic activities (urban and industrial), except when groundwater is highly contaminated by human activity.

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 mapa de localização da BRS, com limites municipais e principais vias de acesso.....	11
Figura 2 Mapa geológico da Bacia do Rio dos Sinos, modificado de CPRM (2006).	12
Figura 3 Mapa hidrogeológico da Bacia do Rio dos Sinos. Modificado de CPRM (2005).....	15
Figura 4 Mapa hidrogeológico com a localização dos pontos amostrados. Modificado de CPRM (2006). .....	19
Figura 5 Estação de tratamento de efluente.....	21
Figura 6 Coleta de água e medição dos parâmetros físico-químicos.....	21
Figura 7 Rio dos Sinos próximo à nascente, Município de Caraá.....	21
Figura 8 Rio dos Sinos próximo à foz, Município de Canoas. ....	21
Figura 9 matriz de dispersão de teores de metais versus razões isotópicas de chumbo. ....	42

## SUMÁRIO

RESUMO .....	1
ABSTRACT .....	2
LISTA DE FIGURAS .....	3
Sobre a estrutura da dissertação.....	5
1. INTRODUÇÃO .....	6
1.1 OBJETIVOS.....	7
1.2 JUSTIFICATIVA .....	7
1.3 O ESTADO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA BACIA DO RIO DOS SINOS.....	7
1.4 O PROCESSO DE CURTIMENTO E SEUS ASPECTOS AMBIENTAIS .....	9
2. A ÁREA DE ESTUDO .....	11
2.1 GEOLOGIA .....	12
2.2 HIDROGEOLOGIA.....	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 COLETA E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS .....	19
3.2 ANÁLISES ISOTÓPICAS: ABERTURA E DIGESTÃO DE AMOSTRAS.....	22
3.3 ANÁLISES ISOTÓPICAS PB/PB POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM IONIZAÇÃO TÉRMICA E ESPECTRÔMETRO DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO .....	23
3.4. ANALISE ESTATÍSTICA .....	23
4 OS ISÓTOPOS DE CHUMBO EM ESTUDOS DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL..	24
5 ARTIGO .....	27
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	41
REFERÊNCIAS.....	44
ANEXOS.....	1

### **Sobre a estrutura da dissertação**

Esta dissertação de mestrado está estruturada em torno de artigo submetido ou publicado em periódicos ou publicações equivalentes. Consequentemente, sua organização compreende as seguintes partes principais:

- a) Introdução sobre o tema e descrição do objetivo da pesquisa, onde estão sumarizados os objetivos e o estado da arte sobre o tema de pesquisa.
- b) Artigo submetido a periódico com corpo editorial permanente e revisores independentes. No caso em pauta o artigo foi submetido ao periódico Journal of Environmental Radioactivity (Editora Elsevier).
- c) Anexos, compreendendo tabelas de dados e perfis de sondagens dos poços analisados.

## 1. INTRODUÇÃO

Mais de 50% das cidades brasileiras dependem pelo menos parcialmente das águas subterrâneas para o abastecimento público. No Rio Grande do Sul a exploração de água subterrânea tem aumentado devido principalmente à perda de qualidade dos mananciais superficiais. A contaminação das águas subterrâneas é um assunto preocupante, pois, uma vez contaminado, a descontaminação de aquíferos é difícil, quando não impossível. Além disto, ainda é pouco conhecida a relação entre a qualidade das águas superficiais e subterrâneas.

A Bacia do Rio dos Sinos (BRS) está inserida na região leste/nordeste do Rio Grande do Sul e o Rio dos Sinos, principal curso d'água da bacia, é o rio mais contaminado do estado. As principais fontes de contaminação são relacionadas ao pobre sistema de coleta de esgoto e a intensa atividade industrial, onde se destaca o curtimento de couro, uma atividade tradicional na região. A indústria coureiro-calçadista é responsável pela geração de grandes volumes de efluentes enriquecidos em metais como Al, Cr, Pb, Hg e Cd (Rodrigues e Formoso, 2006), estando a má disposição desses resíduos relacionada com a perda da qualidade das águas do rio.

Muitos estudos e projetos governamentais têm focado as BRS, mas os recursos hídricos subterrâneos ainda são pouco detalhados quando comparados com os superficiais. Um estudo de hidrogeoquímica multi-elementar realizado por Abreu e Roisenberg (2017) em amostras de águas subterrâneas de 37 poços distribuídos ao longo da BRS revelaram contaminação pontual por Pb, Cu e Sb. O autor realizou análise de clusters hierárquicos e concluiu que na maioria dos casos as características químicas refletem a composição natural dos aquíferos.

Os isótopos de chumbo são uma técnica tradicional em estudos ambientais, sendo considerados uma ferramenta eficiente para o traçado das fontes de contaminação (Chow e Johnstone, 1965; Potot *et al.*, 2012). Apesar disto, a aplicação desta metodologia para águas subterrâneas no Brasil ainda tem tido pouco enfoque, com maior número de estudos em outros compartimentos naturais, como solos e atmosfera.

O presente estudo foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e contemplou sub-projetos que tinham como ênfase a caracterização estrutural e hidrogeológica da área, os processos de fluxo subterrâneo, bem com a caracterização hidroquímica e isotópica das águas subterrâneas.

## 1.1 OBJETIVOS

O presente estudo visa rastrear a contaminação antropogênica ao longo da BRS através da análise de isótopos estáveis de chumbo ( $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ ) em amostras de água subterrânea, água superficial, efluentes líquidos de aterros e de curtumes. Como objetivo específico, o trabalho trata de avaliar a aplicabilidade da análise isotópica em compartimentos ambientais distintos (água superficial vs. água subterrânea e diferentes sistemas aquíferos).

## 1.2 JUSTIFICATIVA

A elevada densidade e o caráter altamente contaminante das atividades industriais desenvolvidas na BRS levam à necessidade de maior conhecimento da hidrogeoquímica dos recursos hídricos, dos quais ainda se tem pouca informação integrada. Maior destaque tem sido dado às águas superficiais em razão do elevado grau de contaminação, em comparação com as águas subterrâneas, que por sua vez constituem recurso com importância sócio-econômica crescente.

Este quadro revela a necessidade de estudos integrativos, justificando a proposta desta dissertação.

## 1.3 O ESTADO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA BACIA DO RIO DOS SINOS

A intensa degradação ambiental da qualidade das águas superficiais da BRS conduziu a necessidade do desenvolvimento de projetos de caracterização da bacia e das principais fontes de contaminação. Em 1990 foi instalada a Rede Integrada de Monitoramento do Rio dos Sinos, parceria da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (Fepam), Companhia Riograndense de Saneamento (Corsan) e Departamento Municipal de Águas e Esgotos de Porto Alegre (Demae). Em 2006 a rede foi suspensa, mas a Fepam continuou o monitoramento em seus dez pontos de amostragem. São monitorados bimensalmente Oxigênio Dissolvido (OD), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Coliformes Termotolerantes e é estabelecido anualmente o Índice de Qualidade da Água (IQA) para cada ponto monitorado.

Os dados comprovam a diminuição da qualidade das águas desde as nascentes em direção à foz, com acentuação nos períodos de estiagem. Foi observada a piora de todos os parâmetros nos pontos de coleta nos Arroios Portão e Luiz Rau, atribuída à presença de 40 curtumes ao longo do curso do arroio Portão (Municípios

de Portão e Estância Velha), à drenagem de esgotos cloacais de Novo Hamburgo e à existência de indústrias metalúrgicas ao longo do arroio Luiz Rau.

O Diagnóstico da Poluição Hídrica Industrial na Região Hidrográfica do Guaíba (Fepam, 2001) apresenta a quantificação das cargas poluidoras geradas pelas indústrias, bem como a redução das mesmas devido aos sistemas de tratamento de efluentes. Os dados sobre a redução foram extraídos do Sistema de Automonitoramento de Efluentes Líquidos (SISAUTO), que possuía até o ano de execução do diagnóstico 106 indústrias com potencial poluidor na BRS. Diversas empresas não constam no cadastro e tampouco possuem sistema de tratamento, perfazendo 343 indústrias monitoradas, de um total de 3990 em toda Região Hidrográfica do Guaíba. A BRS figura entre as três bacias com maior concentração industrial (650 indústrias, sendo 198 metalúrgicas e 80 curtumes).

Segundo o mesmo diagnóstico, a carga bruta de cromo produzida na BRS é de aproximadamente 250 t/ano, representando 42% do total gerado para a Região Hidrográfica do Guaíba. Para o ferro, a carga bruta corresponde a 294,77 t/ano (57% do total) e para o níquel corresponde a 8,41 t/ano (15% do total). Dentre as 100 indústrias com maior potencial poluidor, 29 estão na Bacia dos Sinos e dentre as 100 indústrias por setor, 39 são relacionados ao couro, que representa o maior potencial para o lançamento de cromo.

O Comitê de Gerenciamento da Bacia do Rio dos Sinos (COMITESINOS) possui projetos voltados ao estudo e recuperação da qualidade ambiental da BRS, sendo exemplos o Projeto Dourado, o Projeto Piloto de Recomposição da Mata Ciliar da Bacia Sinos, o Projeto Verdes Sinos e o Projeto Monalisa.

Em 2007 foi iniciado o Plano da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos (Plano Sinos) através do Consórcio Público de Saneamento Básico da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos (PróSinos), que consiste em uma parceria com a Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), englobando diagnóstico e prognóstico da situação ambiental da bacia e o plano de ações para a recuperação.

A Síntese da Situação Atual dos Recursos Hídricos da Bacia do Rio dos Sinos (UNISINOS, 2008) é resultado do PlanoSinos. Segundo este relatório, a porção baixa da Bacia responde por 81% do total de demandas de água, sendo 76% destinada ao abastecimento humano. As águas subterrâneas, em termos globais, correspondem a 15% dos usos, sendo os usos preponderantes o abastecimento humano e industrial.

Em termos de qualidade das águas superficiais, o relatório reporta condição favorável apenas nas áreas de nascente da bacia. Em direção à jusante ocorre diminuição progressiva da qualidade, chegando ao Baixo Sinos com a condição de Classe 3 a 4, com fósforo, nitrato e DBO elevados e baixo Oxigênio Dissolvido, o que diz mais respeito ao despejo de efluentes domésticos ao longo do curso d'água.

Rodrigues e Formoso (2006) avaliaram os fluxos afluentes e efluentes de cromo nos rios Cadeia e Feitoria, na Bacia do Rio Caí (fronteira norte da BRS), visando identificar aportes de curtumes da região. Foram obtidos baixos teores de Cr e o cálculo do incremento do potencial de risco à saúde humana indicou ausência de efeitos toxicológicos. Todavia, os autores identificaram incrementos em períodos do ano com menor disponibilidade hídrica, que destacam a contribuição pontual dos curtumes.

Robaina *et al* (2002) avaliou o incremento do teor de metais em sedimentos de corrente do Rio dos Sinos e afluentes, determinando o nível de base pelos teores médios definidos para as rochas e os solos, o Índice de Geoacumulação (IGeo) e o Risco Ambiental de Contaminação por Metais. Todos os elementos apresentaram algum grau de risco em pelo menos um arroio. O cromo apresentou risco moderado a alto no Arroio Kruze e extremo no Arroio Pampa e Gauchinho, sendo que o primeiro também apresentou risco extremo de contaminação por zinco. Já o Arroio Luiz Rau apresentou risco de contaminação extrema por zinco e cobre e moderado a alto por cromo e chumbo.

#### **1.4 O PROCESSO DE CURTIMENTO E SEUS ASPECTOS AMBIENTAIS**

O Brasil é um dos principais produtores de couro, contribuindo com cerca de 13% da produção mundial (FAO, 2013). Cerca de 30% dos estabelecimentos de curtimento e finalização de couro do Brasil estão localizados no Rio Grande do Sul, onde o maior polo de indústrias ligados ao setor localiza-se na BRS.

Segundo Pacheco (2005) o processo de transformação de peles em couro consiste de três etapas: cura, ribeira e curtimento. O processo utiliza grande volume de água e produtos químicos como sais, ácidos (sulfúrico, clorídrico, acético, bórico), álcalis (soda cáustica, bicarbonato de sódio), inseticidas, fungicidas, detergentes, solventes, metais (sulfato básico complexo de cromo, sais de alumínio, titânio, magnésio e zircônio), corantes e óleos, gerando grande volume de efluentes.

Devido às exigências de órgãos ambientais, grande parte dos curtumes na BRS possuem estações próprias de tratamento de efluentes, que possuem boa eficácia

quando trabalhando em condições adequadas. O tratamento usual de efluentes líquidos consiste numa pré-separação dos efluentes: os efluentes do curtimento ao cromo passam por um tratamento específico para remoção do metal, normalmente por precipitação alcalina, passando por remoção dos sólidos maiores e oxidação do sulfeto residual, para evitar a formação de ácido sulfídrico quando misturado com outros efluentes ácidos. A seguir faz-se o tratamento físico-químico dos efluentes homogeneizados, que consiste em coagulação, floculação, decantação e tratamento biológico.

Em estudo realizado em área industrial de produção de couro em Kasur, no Paquistão, Afzal *et al.* (2013) analisaram os teores de metais no solo e água subterrânea. A contaminação por curtumes tem afetado a população local, pois grande número de indústrias de pequena escala não possui sistema de tratamento de efluentes. Os solos e as águas subterrâneas das áreas próximas aos curtumes nesta região estão contaminados por metais, chegando a 0,143 ppm de Pb e 1,32 ppm de Cr em amostras de água. Nas amostras de solo, tratadas por digestão ácida, a média de teores de Cr e Pb foram 2443 ppm e 7,18 ppm, respectivamente. Análises estatísticas de correlação mostraram que os metais possuem origem em comum nos dois compartimentos, estando associada aos curtumes.

## 2. A ÁREA DE ESTUDO

A Bacia do Rio dos Sinos possui área aproximada de 3.800 km<sup>2</sup> e está localizada na região leste do Estado do Rio Grande do Sul, pertencendo à Região Hidrográfica do Guaíba. Compõe o Bloco Morfotectônico da Fachada Atlântica Dissecada e apresenta forte afetação por tectônica rúptil (Lisboa, 1996).

O Rio dos Sinos constitui o principal curso d'água da bacia, com nascente no Município de Caraa, a 600 metros de altitude e foz no Delta do Jacuí, no Município de Canoas. Seus principais afluentes são, no sentido das cabeceiras para a foz: o Rio Rolante, o Rio da Ilha e o Rio Paranhana, todos desaguando na margem direita e com nascentes nas áreas altas (municípios de São Francisco de Paula e Canela).

As principais vias de acesso são a BR116, que liga Porto Alegre à região metropolitana no sentido norte-sul (passando por Canoas, Esteio, Sapucaia do Sul, São Leopoldo e Novo Hamburgo); a RS239, que cruza a bacia no sentido leste-oeste na sua porção mediana, ligando as cidades de Estância Velha, Sapiranga, Araricá, Parobé, Taquara, Rolante e Riozinho e as RS115 e RS020, que ligam a região central às cidades ao norte da bacia (Igrejinha, Três Coroas, Gramado e Canela).

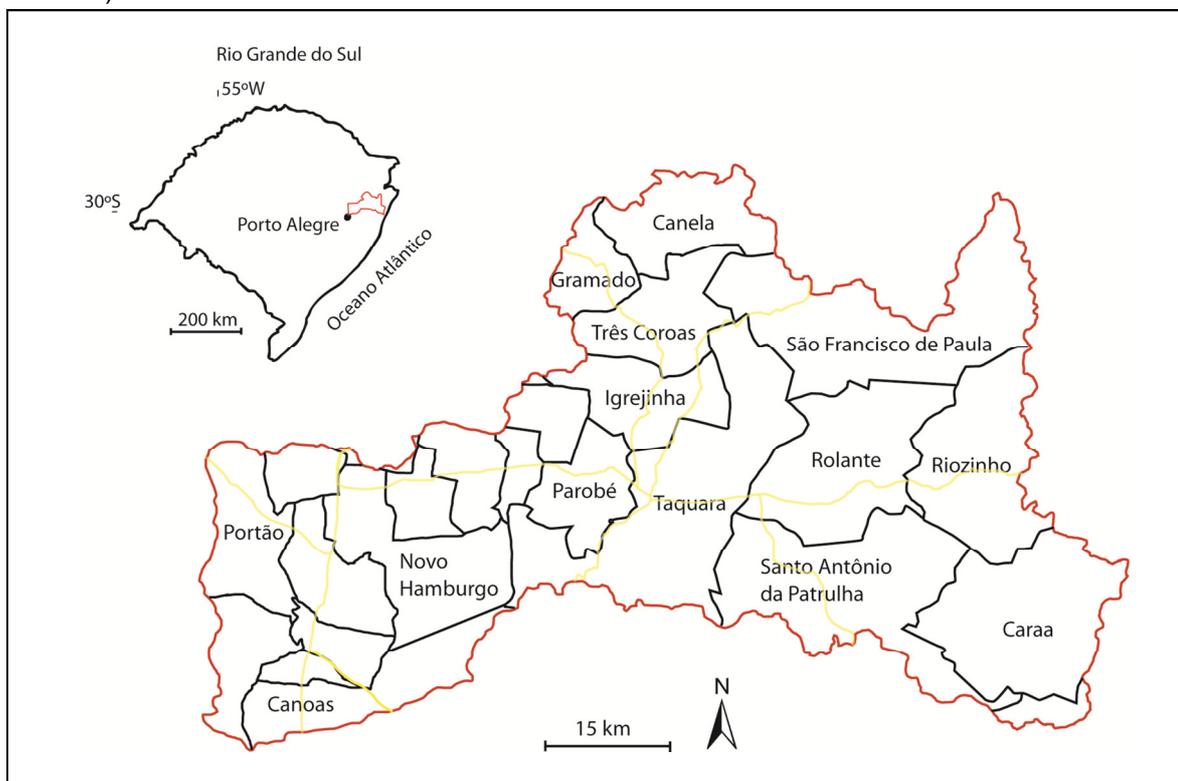


Figura 1 mapa de localização da BRS, com limites municipais e principais vias de acesso.

## 2.1 GEOLOGIA

A Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos está situada na borda sudeste da Bacia do Paraná e compreende unidades sedimentares Neopaleozóicas e Mesozóicas. As primeiras são representadas pelas Formações Piramboia e Rio do Rastro, pertencentes ao Grupo Passa Dois, enquanto que as unidades Mesozóicas são representadas pelas Formações Botucatu e Serra Geral, do Grupo São Bento. As unidades mais antigas afloram na parte sul da bacia, no Baixo e Médio Sinos. A Formação Botucatu ocorre na escarpa do planalto e no vale do Rio dos Sinos, na porção central da bacia, enquanto a Formação Serra Geral aparece nas áreas altas, ao norte e leste. Nas regiões com menor e maior declividade são expressivos os depósitos aluvionares e coluvionares quaternários, respectivamente (Figura 2).

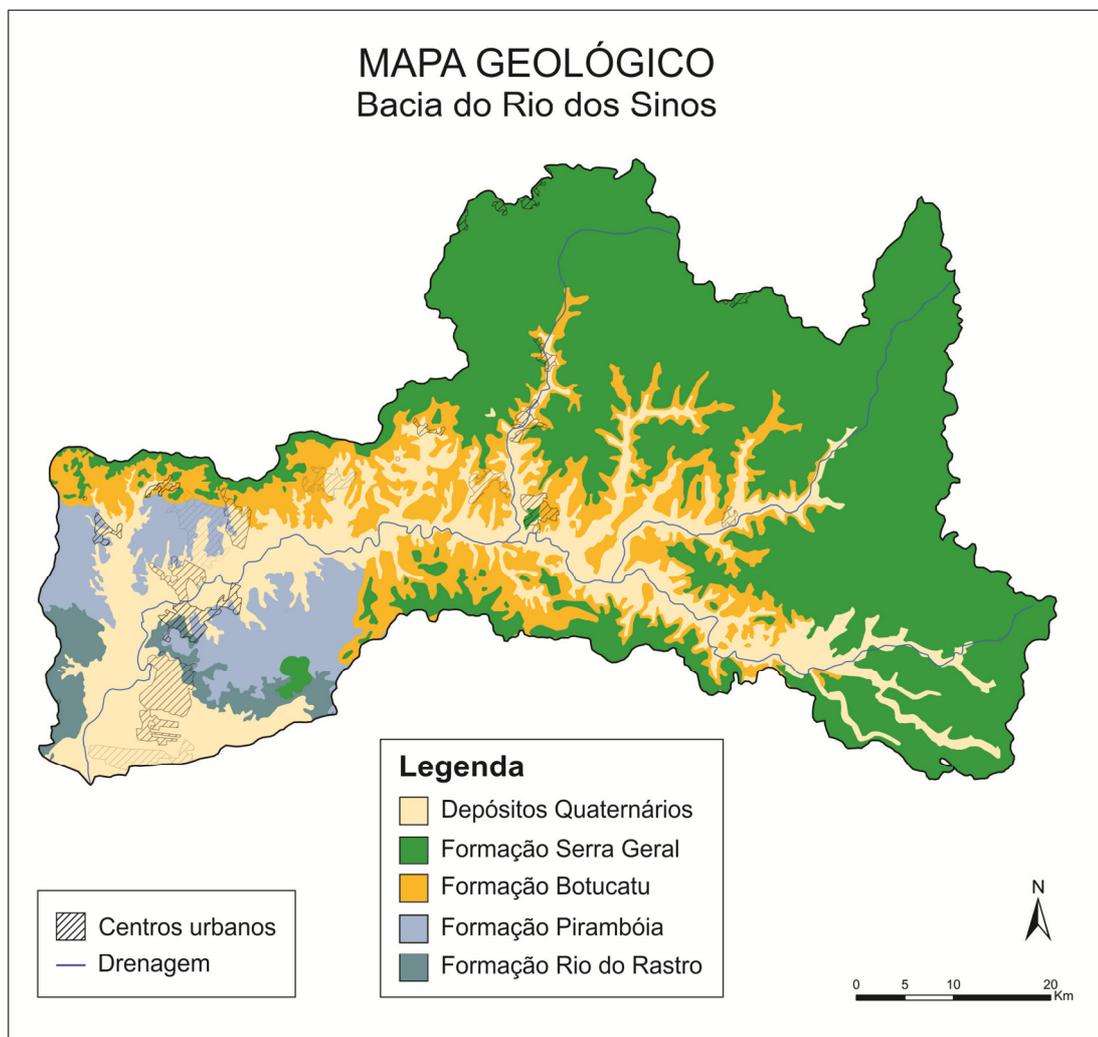


Figura 2 Mapa geológico da Bacia do Rio dos Sinos, modificado de CPRM (2006).

O Grupo Passa Dois é composto pelas Formações Piramboia, Rio do Rastro, Estrada Nova e Irati (CPRM, 2006), destas, somente as Formações Piramboia e Rio

do Rastro afloram na BRS. A Formação Rio do Rastro foi descrita por White (1908) e Gordon Jr. (1947) a elevou à categoria de Formação, dividindo-a em dois membros: Serrinha e Morro Pelado, com contato concordante e gradacional entre ambos.

O Membro Serrinha é constituído por arenitos finos bem selecionados com laminação cruzada, ondulada, intercalados com siltitos e argilitos com laminação plano-paralela, contendo localmente lentes de calcário margoso. Foi formado em ambiente marinho (Schneider *et al.*, 1974; Aboarrage e Lopes, 1986). O Membro Morro Pelado é constituído por lentes de arenitos finos com estratificação cruzada acanalada, laminação plano-paralela e cruzada, intercalados com siltitos e argilitos. Segundo Schneider *et al.* (1974), o ambiente deposicional era estritamente continental, enquanto Aboarrage e Lopes (1986) consideram que foi depositado em ambiente flúvio-deltáico.

As idades de deposição da Formação Rio do Rastro, estabelecidas pelo conteúdo fossilífero, estão entre o Permiano Superior e o Triássico Inferior. O contato com a Formação Teresina, na base, é transicional. Há controvérsias quanto ao tipo de contato com a Formação Piramboia, no topo, caracterizado como transicional (Warren, 2008) e erosivo (Soares, 2008).

A Formação Piramboia pertence à supersequência Gondwana II e é relacionada com a Formação Sanga do Cabral (Milani, 2007). É constituída por dois pacotes de arenitos médios a finos com geometria lenticular, formados em ambiente continental fluvial e eólico (Soares, 2008). O pacote inferior possui cerca de 10m de espessura e é caracterizado por arenitos fluviais de granulometria grossa, imaturos, com clastos de lamito vermelho, dispostos em *sets* de estratificação cruzada acanalada intercalados com arenitos maciços. O pacote superior, com cerca de 70m de espessura, é composto por arenitos avermelhados, com maturidade mineralógica moderada e estratificação cruzada e sub-horizontal, associados a depósitos de dunas e interdunas. A Formação Piramboia é carente de fósseis com valor cronoestratigráfico.

A Formação Botucatu é representada por arenitos alaranjados, finos a grossos com boa maturidade textural e estratificação cruzada de grande porte relacionada à migração de dunas em ambiente continental desértico. Ocorrem também arenitos grossos na forma de lentes descontínuas, interpretados como depósitos de lençóis de areia e fluxos torrenciais (Scherer, 1998).

A relação de contato entre o pacote eólico da Formação Piramboia e os arenitos da Formação Botucatu é difícil de ser identificada. Ambos compõem um mesmo

sistema desértico, passando de uma condição úmida para seca, superposto pelo vulcanismo da Formação Serra Geral (Washburne 1930; Almeida, 1950; Sanford e Lange, 1960).

A Formação Serra Geral constitui um vulcanismo de platô associado à tectônica distensiva que ocasionou a ruptura do supercontinente Gondwana e a abertura do Oceano Atlântico Sul (Roisenberg e Viero, 2000). Na BRS é representada pelas Fácies Gramado (baixo-Ti) e Caxias. A Fácies Gramado compreende derrames basálticos com horizontes vesiculares no topo preenchidos por zeolitas, carbonatos, apofilitas e saponita. Possuem estrutura de fluxo e *pahoehoe* e intercalações com os arenitos da Formação Botucatu. As razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  variam entre 18,4 e 19,1 (Peate, 1997). A Fácies Caxias compreende derrames de composição ácida, como riodacitos e riolitos, com assinaturas  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  maiores do que 19,0. Datações radiométricas  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  indicam um intervalo entre 138 e 127 Ma para esta formação (Stewart *et al.*, 1996).

A Formação Serra Geral está sotoposta em discordância aos arenitos da Formação Botucatu. Segundo Scherer (1998), a sedimentação da Formação Botucatu no Rio Grande do Sul ocorreu algumas centenas de milhares de anos antes do vulcanismo, podendo-se assumir que, no extremo sul da Bacia do Paraná, a Formação Botucatu possui cerca de 132 Ma.

Os depósitos sedimentares quaternários são representados por depósitos aluviais e coluviais, que ocorrem em regiões mais elevadas e com maior declividade. São quatzos-arenosos e com granulometria heterogênea. Os depósitos aluvionares são constituídos areias finas a grossas com níveis de cascalhos e lentes silto-argilosas (CPRM, 2005). Em pequena área do vale do Rio dos Sinos, próximo a Campo Bom, ocorre um depósito de turfeira.

## 2.2 HIDROGEOLOGIA

Optou-se por classificar as unidades hidroestratigráficas presentes na área de estudo com base nas características litológicas a fim de possibilitar a comparação dos dados isotópicos com os perfis construtivos e litológicos dos poços amostrados. Foram subdivididos três sistemas aquíferos: Serra Geral, Guarani e Aquitardos Permianos (Figura 3). Ressalta-se que esta classificação é distinta daquela adotada por CPRM (2006), onde os sistemas aquíferos foram subdivididos com base na possibilidade para água subterrânea e no tipo de porosidade.

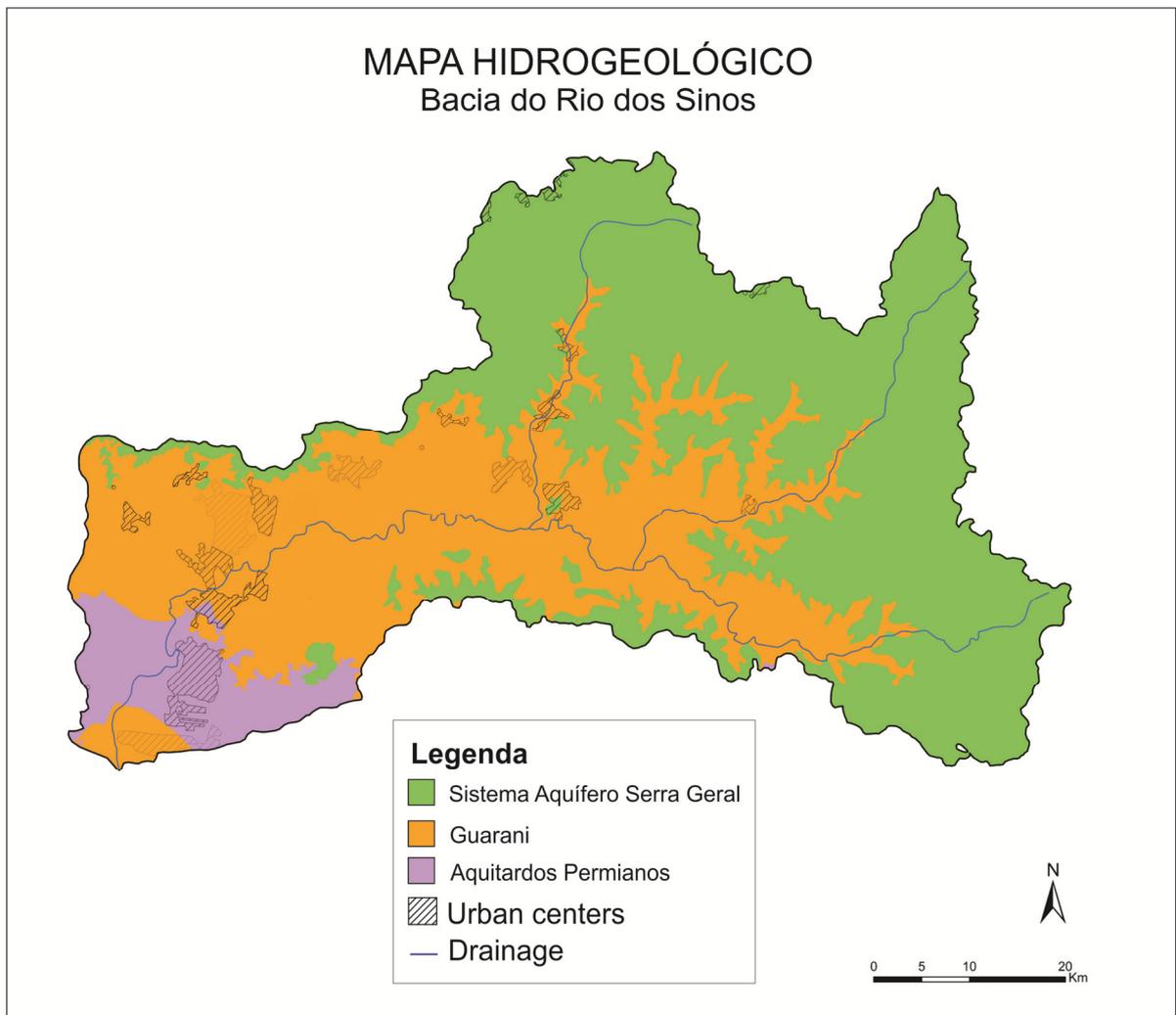


Figura 3 Mapa hidrogeológico da Bacia do Rio dos Sinos. Modificado de CPRM (2005)

O Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) corresponde à área de ocorrência da sequência vulcânica da Formação Serra Geral. Ocupa parte significativa da BRS, principalmente nas regiões norte e leste, abrangendo os municípios de Canela, São Francisco de Paula, Rolante, Riozinho, Três Coroas, Dois Irmãos, Taquara, Nova Hartz, Santo Antônio da Patrulha e Caraá. Trata-se de aquíferos fraturados, onde o

fluxo da água se dá ao longo dos planos de descontinuidade de caráter tectônico, juntas de contração e no contato entre derrames. Possuem comportamento heterogêneo, variando de poços sem aproveitamento a poços com baixa vazão, que produzem água de boa qualidade, em geral bicarbonatada cálcica (Lisboa, 1993; Bittencourt *et al.*, 2003; Machado, 2005) e com índice de vulnerabilidade natural mediano. Pode haver similaridade composicional com as águas do Sistema Aquífero Guarani, visto que há comunicação hidráulica ao longo de planos tectônicos, o que possibilita a ascensão de água de aquíferos sotopostos (Szikszay *et al.* 1981; Nanni, 2008; Scheibe e Hirata, 2008; Nanni, 2009).

Reginato (2004) utilizou análises químicas de 137 poços profundos realizados pela CORSAN em amostras do SASG em parte da bacia hidrográfica Taquari-Antas (a norte da BRS) com o intuito de caracterizar hidroquimicamente as águas. O autor identificou três grupos principais: águas bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas (80,1%), águas bicarbonatadas sódicas (18,4%) e águas sulfatadas cálcicas ou magnesianas (1,4%). O autor observou que o principal problema relacionado à qualidade das águas desse sistema aquífero são teores elevados de Fe e Mn.

O Sistema Aquífero Guarani (SAG) ocupa parte do Brasil, Uruguai, Argentina e Paraguai, com uma extensão aproximada de cerca de 1.200.000 km<sup>2</sup>, ocupando cerca de 55% do território do Rio Grande do Sul. Na BRS ocorre de forma expressiva nos municípios de Dois Irmãos, Campo Bom, Igrejinha, Estância Velha, Nova Hartz, Parobé, Santo Antônio da Patrulha, São Leopoldo e Novo Hamburgo. É composto por uma sequência de camadas sedimentares predominantemente arenosas, sendo constituído por nove Unidades Hidroestratigráficas: Botucatu, Guará, Mata, Caturrita, Alemoa, Passo das Tropas 1, Passo das Tropas 2, Sanga do Cabral e Piramboia (Machado, 2005).

Na BRS o SAG ocorre sob a forma de aquíferos confinados a semiconfinados correspondentes as Formações Botucatu, Piramboia e Sanga do Cabral. Estas unidades foram afetadas por movimentação de blocos, que pode conferir caráter misto ao aquífero. Apresenta condições favoráveis à exploração de água subterrânea, com teores de sólidos totais dissolvidos de 300 mg/L e baixa vulnerabilidade.

Machado (2005) sugeriu a compartimentação do SAG no Rio Grande do Sul em quatro áreas com características estruturais e hidrogeológicas distintas: Compartimentos Leste, Oeste, Central (Missões) e Norte (Alto Uruguai). A BRS está situada no compartimento leste, área de influência do Sistema de Falhas Dorsal de

Canguçu (SFDC). A estrutura que representa o prolongamento do SFDC nas rochas gondwânicas é conhecida como Falha do Leão, que delimita a porção ocidental deste compartimento.

Em dissertação de mestrado desenvolvida no Bloco Morfotectônico da Fachada Atlântica, na região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, Betiollo (2006) realizou análise de *clusters* em dados de 166 poços tubulares, contendo informações hidrogeológicas e hidroquímicas dos SAG e SASG. Utilizou também imagens de satélite para o traçado de lineamentos e definição de padrões estruturais condicionantes da hidrogeologia.

O autor individualizou três lineamentos regionais de direção NE, que se somam ao denominado Sistema de Falhas Terra de Areia-Posadas, concluindo que a densidade de lineamentos não constitui fator de controle da vazão específica, mas as maiores vazões ocorrem nos lineamentos de médio porte (10 a 100 km), cuja direção dominante é NW.

A composição química das águas é predominantemente bicarbonatada cálcica e/ou sódica com menor incidência de águas bicarbonatadas cálcico-magnesianas e raras sulfatadas e cloretadas. A análise estatística, utilizando o conteúdo de cátions, definiu seis agrupamentos químicos. O grupo de águas com baixo conteúdo iônico é representativo do SASG, composição relacionada às águas meteóricas. Segundo o autor, os demais grupos refletem em maior ou menor grau influência das formações gondwânicas permo-triássicas. O autor conclui que a ocorrência de *clusters* característicos do SAG no SASG demonstra a ascensão de água subterrânea através dos lineamentos, evidenciando a importância da tectônica no condicionamento dos sistemas aquíferos da área.

Em algumas áreas dos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e São Paulo, o SAG apresenta elevada salinidade e altas concentrações de flúor. Até o presente momento essas anomalias geoquímicas não têm a sua origem conhecida, mas alguns autores sugerem que a origem deste elemento esteja associada à mistura com águas das formações mais antigas, como Ponta Grossa, Irati e Sanga do Cabral (Silvério Silva, 2002; Kern *et al.*, 2008; Marimon *et al.*, 2013) por meio de estruturas regionais, que constituem conectores hidráulicos entre os pacotes sedimentares.

Os Aquitardos Permianos (AP) na BRS são compostos pelas litologias finas das Formações Rio do Rastro e Irati. Afloram no Baixo Sinos, nos municípios de Nova Santa Rita, Sapucaia do Sul, Esteio, Canoas, Cachoeirinha e Gravataí. Embora a

unidade hidroestratigráfica Rio do Rastro presente baixa produtividade, vem sendo amplamente explorada como fonte alternativa de abastecimento. Os poços, geralmente com mais de 200 metros de profundidade, captam os níveis arenosos finos e apresentam vazões médias de 3,8 m<sup>3</sup>/h e capacidades específicas menores do que 0,1 m<sup>3</sup>/h/m.

As águas da unidade hidrogeológica Rio do Rastro são bicarbonatadas cálcicas magnesianas e bicarbonatadas sódicas. Em geral são duras devido às concreções calcárias presentes nesta formação. Análises físico-químicas indicam águas ácidas a pouco alcalinas, com teor médio de sais dissolvidos de 296,2 mg/l, flúor entre 0,01 a 2,86 mg/l e dureza entre 8,8 e 288,7 mg/l CaCO<sub>3</sub> (UNISINOS, 2008).

Embora não aflore na área de estudo, alguns poços da região captam água da unidade hidroestratigráfica Irati. Ela é composta por folhelhos e siltitos pretos com níveis betuminosos e lentes de calcário impuro, apresentando baixa permeabilidade. No entanto, apresenta-se bastante fraturada o que, aliado à presença de soleiras e diques de diabásio da Formação Serra Geral, aumentam a possibilidade de ocorrência de água subterrânea. Em geral as águas são salobras, muitas vezes impróprias para consumo humano, chegando a valores sólidos totais dissolvidos (STD) maiores que 1.000.000 µgL<sup>-1</sup> (Descovi Filho, 2009).

Muradás (2011) confeccionou um mapa de vulnerabilidade de aquífero baseado no método DRASTIC (Depth water table, Recharge, Aquifer media, Soil type, Topography, Impact of vadose zone, Hydraulic Conductivity) para a região de Portão e Estância Velha, que perfazem parte do SAG na BRS. O mapa indica que 25% possui alto grau de vulnerabilidade, 72,4% grau intermediário e 2,6% baixo grau, embora a análise de 41 amostras de água não evidenciou degradação dos aquíferos. A autora ressalta que a contaminação pode estar presente, porém a baixa resolução das análises químicas e análises incompletas quanto às espécies metálicas e demais componentes tóxicos pode acarretar a não detecção. A autora enfatiza, ainda, a importância do controle quantitativo e qualitativo das águas subterrâneas da região, na qual há sobreposição de alta vulnerabilidade com manchas urbanas e atividades industriais.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Preliminarmente foi organizado o banco de poços tubulares da área, com dados obtidos através da plataforma SIAGAS e da empresa de perfuração de poços Hidrogeo. Seleccionaram-se 36 poços tubulares distribuídos por toda a BRS para amostragem (ANEXO 1). Foram incorporados ao banco os principais curtumes e aterros sanitários existentes na BRS para coleta de amostras de efluentes, bem como seleccionados pontos de amostragem de água superficial ao longo do Rio dos Sinos, Paranhana e Rolante.

#### 3.1 COLETA E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS

O trabalho de campo se desenvolveu entre dezembro de 2011 e abril de 2013, tendo sido coletadas um total de 49 amostras (Figura 4), sendo 36 amostras de águas subterrâneas de poços tubulares providos de bomba hidráulica; 08 amostras de águas superficiais; 3 amostras de efluentes líquidos de curtumes e 2 amostras de efluentes líquidos de aterros sanitários industriais e domésticos (Tabela 1).

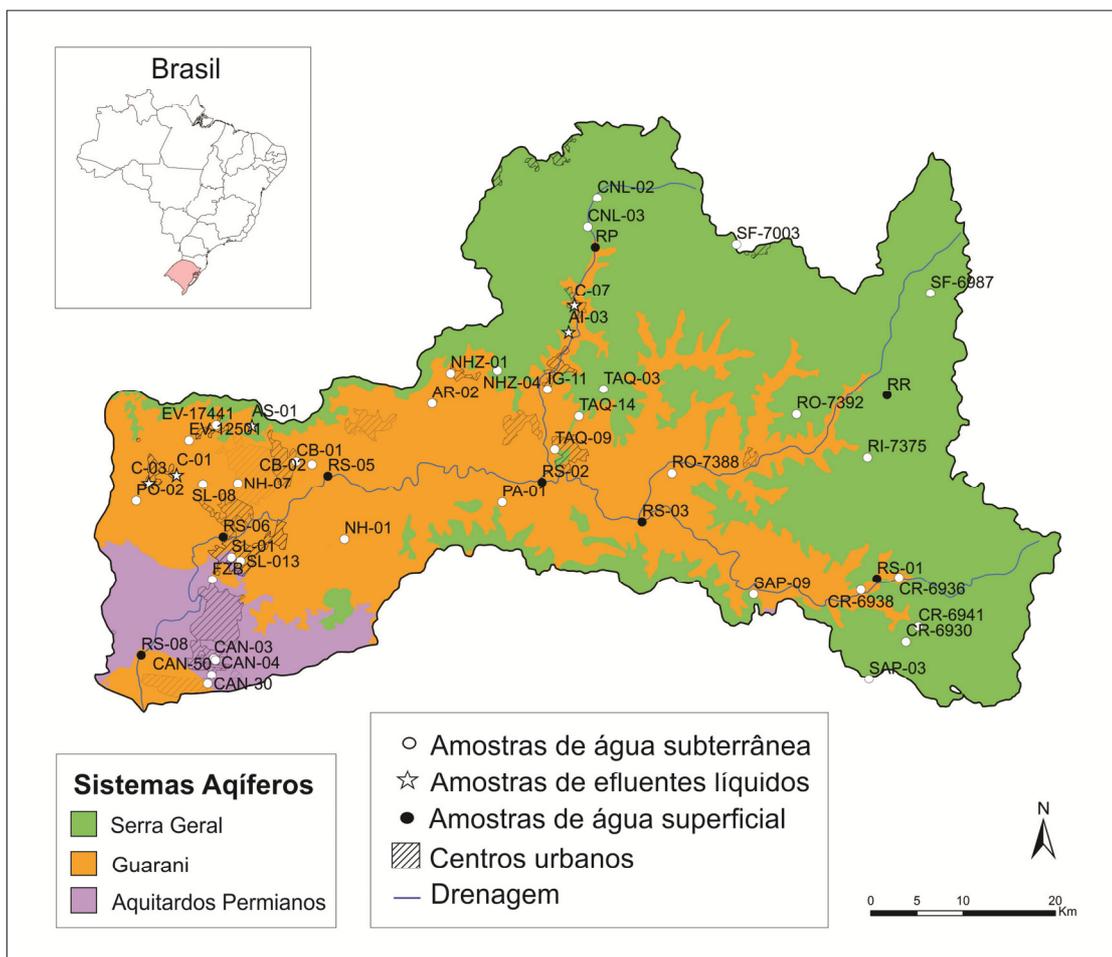


Figura 4 Mapa hidrogeológico com a localização dos pontos amostrados. Modificado de CPRM (2006).

Tabela 1 Localização das amostras coletadas.

<b>Água superficial</b>			<b>Água Subterrânea</b>		
<b>Amostra</b>	<b>UTM N</b>	<b>UTM E</b>	<b>Amostra</b>	<b>UTM N</b>	<b>UTM E</b>
RS-01	6707200	555395	CAN-30	6691992	483880
RS-02	6715904	518774	SF-7003	6742803	538371
RS-03	6712076	529776	SF- 6987	6738570	502309
RS-05	6715444	495693	RO-7388	6717613	532711
RS-06	6707903	485663	RO-7392	6724665	545810
RS-08	6694784	476548	RI-7375	6720405	553694
RR	6727391	555615	NHZ- 04	6727781	513344
RP	6741711	523198	NHZ- 01	6727200	508300
<b>Efluente de Indústrias de Couro</b>			CB-01	6716765	492231
<b>Amostra</b>	<b>UTM N</b>	<b>UTM E</b>	CB-02	6716480	493860
C-01	6741924	479507	SL-08	6713771	482230
C-03	6713635	476400	PO-02	6711552	475134
C-07	6735314	521320	FZB	6703364	483790
<b>Efluente de Aterros Sanitários</b>			EV-12501	6718429	480481
<b>Amostra</b>	<b>UTM N</b>	<b>UTM E</b>	EV-17441	6720235	483336
AI-03	6732340	520679	SAP-09	6704790	542206
AS-01	6720854	487458	SAP-03	6696269	555117
			CR-6938	6705873	553732
			CR-6930	6700528	558887
			CR-6941	6702253	560136
			CR-6936	6707472	557772
			IG-11	6725973	518831
			CL-03	6743878	522258
			TAQ-14	6723230	522373
			TAQ-09	6719613	519967
			AR-02	6723790	506477
			NH-07	6714064	486000
			NH-01	6708544	497797
			SL-01	6706090	485966
			SL-13	6705577	486724
			CAN-03	6681778	497758
			CAN-04	6694674	484576
			CAN-50	6693028	484247
			CL-02	6747168	523226
			PA-01	6713457	514598
			TAQ-03	6726324	524874

No caso dos fluentes líquidos foram coletadas tanto amostras de efluentes tratados quanto brutos, dependendo da disponibilidade das empresas. Na coleta de amostras de águas superficial e subterrânea, pH, temperatura e condutividade elétrica foram medidos *in situ* (Figura 5 a 8).

Todas as amostras foram coletadas em frasco de polipropileno esterilizado e acidificadas a  $\text{pH} \leq 2$  com ácido nítrico bidestilado e refrigeradas a temperaturas da ordem de  $4^{\circ}\text{C}$ .



Figura 5 Estação de tratamento de efluente.



Figura 6 Coleta de água e medição dos parâmetros físico-químicos.



Figura 7 Rio dos Sinos próximo à nascente, Município de Caraá.



Figura 8 Rio dos Sinos próximo à foz, Município de Canoas.

### 3.2 ANÁLISES ISOTÓPICAS: ABERTURA E DIGESTÃO DE AMOSTRAS

A abertura das amostras e as análises isotópicas Pb/Pb foram feitas no Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, utilizando Espectrômetro de Massa com Ionização Térmica (TIMS) Thermo-Finnigan, modelo Triton, multi-coletor, equipado com 9 coletores Faraday, uma multiplicadora de elétrons axial e 6 MIC's (multi-ion channeltron) e o Espectrômetro de Massa com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (LA-ICPMS) modelo *Neptune* equipado com 9 detectores Faraday, multiplicadora de elétrons axial (SEM) e 6 MIC's (multi-ion channeltron) e dotado de uma sonda a laser NdYAG 196nm (Photon Machine).

A preparação das amostras exige reagentes ultrapuros e ambiente ultralimpo. A pré-preparação consistiu na evaporação em chapa elétrica de 100 ml de amostra e ataque do resíduo com ácidos até que houvesse completa digestão dos mesmos, para posterior separação química. Todo processo utiliza frascos de teflon nos sucessivos ataques químicos.

O primeiro ataque químico das amostras consiste na adição de 2 ml de HNO<sub>3</sub> e 5ml HF concentrados. As amostras permanecem na chapa quente até total evaporação. No segundo ataque é adicionada a mesma quantidade dos ácidos, sendo as amostras conservadas fechadas por três dias. As amostras são então abertas, permanecendo em chapa quente até completa evaporação. No terceiro ataque é adicionado 3 ml de HCl e a amostra é fechada por um dia, sendo posteriormente aberta e secada em chapa elétrica até secura total. Após esses ataques as amostras são centrifugadas em tubos de teflon com 3 ml de HCl. Algumas amostras de efluente, por possuírem teores elevados de matéria orgânica, passaram por mais ataques com ácido nítrico para completa eliminação da mesma.

Depois de digeridas completamente a solução passa por colunas de separação isotópica preenchidas com resina de troca iônica para a separação do chumbo (Figura 9). Esta operação é precedida pela limpeza da resina, realizada com 2 ml de HCl 6N, 2ml de água deionizada (Milli-Q) e 1 ml de HBr 0,6N. 1 ml da solução a ser analisada é diluída em HBr e adicionada à coluna, que é lavada com 4 adições sucessivas de 2 ml de HBr 0,6N. Finalmente a coleta de chumbo é realizada com a passagem de 1 ml de HCl 6N, repetindo-se a operação. As duas alíquotas de ácido contendo chumbo são recolhidas em um frasco de teflon.

### **3.3 ANÁLISES ISOTÓPICAS PB/PB POR ESPECTROMETRIA DE MASSA COM IONIZAÇÃO TÉRMICA E ESPECTRÔMETRO DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Os espectrômetros de massa são equipamentos utilizados para análises químicas e isotópicas que utilizam as relações de massa e carga dos átomos e moléculas para separá-los. Os íons são submetidos a variações do campo magnético e elétrico e, de acordo com as suas razões massa/carga, sofrem desvios na sua trajetória.

São compostos por sistema de introdução de amostra, câmara de ionização e aceleração de íons, separador de massas, detector e registrador ou sistema de dados. Existem vários tipos de espectrômetros de massa, variando a forma como cada um dos componentes funciona.

A amostra é introduzida em uma câmara de vácuo, onde é submetida a uma fonte de energia que ioniza seus elementos. Os íons gerados são acelerados num gradiente de potencial elétrico e focalizados em um feixe através de fendas e placas eletrostaticamente carregadas. Este feixe de íons passa por um campo magnético que o dispersa em feixes separados com base nas razões massa/carga. Cada detector recebe um feixe de íons que é convertido em corrente elétrica, sendo esta proporcional à quantidade de íons que atinge o detector.

As principais diferenças entre o TIMS e o ICPMS são o sistema de introdução da amostra e a fonte de energia. Para as análises no TIMS a amostra é depositada juntamente com os padrões em filamentos de Re, que são colocados em um torrete. Este torrete é acoplado à câmara de vácuo, onde o filamento é aquecido pela passagem de corrente elétrica, atingindo temperaturas da ordem de 1500°C, causando ionização da amostra. No ICPMS as amostras podem ser analisadas na forma sólidas ou líquida, exigindo uma preparação mais simples. O mecanismo de ionização é o plasma, que permite uma ionização mais eficiente.

Para as análises de isótopos de chumbo, o ICPMS possibilita menor preparação das amostras e sua introdução no espectrômetro é mais fácil e rápida, no entanto a precisão e acurácia são menores quando comparado ao TIMS.

### **3.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA**

As análises estatísticas exploratória dos dados e de *clusters* hierárquicos foram feitas com o *software* SPSW *Statistics* 18. A análise de *cluster* hierárquico foi realizada com as assinaturas isotópicas das amostras de água subterrânea,

definindo grupos com base na similaridade entre seus componentes. Foi utilizado o método Ward (Ward, 1963) de conexão entre os dados, utilizando a distância euclidiana como medida de similaridade. Foram gerados agrupamentos cujos membros são mais similares aos seus pares do que a qualquer membro de outro grupo.

Os resultados foram comparados com os resultados obtidos por Abreu e Roisenberg (2017), que consistiu na análise fatorial de componentes principais e na análise de *clusters* hierárquicos de análises químicas multi-elementares de amostras de água subterrânea coletadas nos mesmos poços de coleta do presente estudo.

#### **4 OS ISÓTOPOS DE CHUMBO EM ESTUDOS DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL**

A partir da década de 60, alguns trabalhos (Chow, 1965; Doe, 1970 e Patterson *et al.*, 1976) comprovaram a aplicabilidade das razões isotópicas do chumbo em problemas de contaminação ambiental. Segundo Komarek *et al.* (2008), a abundância dos isótopos de chumbo em uma amostra depende diretamente da concentração primordial de Pb, U e Th e do tempo da meia vida dos isótopos-pai.

Uma vez que as composições isotópicas de chumbo não são afetadas por processos físico-químicos, ou seja, não há fracionamento, o chumbo disperso no ambiente possui as características isotópicas do mineral do qual ele foi derivado, funcionando como impressão digital da contaminação e podendo-se através delas determinar as fontes poluidoras e as trajetórias dos elementos contaminantes.

As razões isotópicas do chumbo são expressas na forma de razões, como  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , sendo  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a mais utilizada em razão da abundância destes isótopos e da relativamente boa precisão analítica. Normalizações para  $^{204}\text{Pb}$  ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) mostram maior variabilidade entre os reservatórios (Komarek *et al.* 2008).

Segundo Ellam (2010) nem todos os diagramas de razões isotópicas de chumbo são eficazes para a distinção de múltiplas fontes de chumbo, pois quase todo o chumbo presente na Terra é colinear em alguns *plots* utilizados na literatura, dando uma falsa impressão de mistura binária simples. O autor ressalta a importância da determinação de  $^{204}\text{Pb}$ , apesar da maior dificuldade de adquiri-las, e sugere a utilização dos *plots*  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

Em geral, a assinatura isotópica de solos não poluídos é mais radiogênica do que de solos poluídos, pois sendo derivados de rochas alteradas, nas quais a razão

isotópica do Pb evoluiu ao longo do tempo, refletem a razão U/Pb e Th/Pb inicial do material parental. Em solos poluídos, as razões isotópicas se assemelham às daquelas dos minérios do qual o chumbo foi extraído.

Os minérios de Pb são anomalias geoquímicas que possuem razões Pb/U e Pb/Th elevadas se comparadas às rochas e, conseqüentemente, suas composições isotópicas sofrem menor variação desde a sua formação. Os minérios de Pb são caracterizados por composições isotópicas relativamente não radiogênicas ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  entre 16 e 18,5 para a maioria dos minérios, exceto os do tipo Mississippi Valley, com razões  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  maiores que 19) (Hansmann e Koppel, 2000).

Mirlean *et al.* (2005) realizaram análises de razões isotópicas de chumbo em amostras de possíveis fontes poluidoras, precipitados atmosféricos e solos superficiais na Cidade de Rio Grande. Os autores identificaram três fontes de contaminação: tintas à base de cobre utilizadas nas casas do centro histórico, materiais de construção com chumbo e restos de chumbo utilizados pelos pescadores na fabricação de pesos para pesca. Os autores observaram que os solos da área industrial apresentavam-se menos contaminados do que solos do centro e subúrbio da cidade, onde se situa a vila de pescadores.

Gioia *et al.* (2006) utilizaram isótopos de chumbo do Lago Paranoá, um lago artificial construído em 1959 na Cidade de Brasília, com o objetivo de caracterizar as fontes potenciais de chumbo e suas evoluções ao longo do tempo. Foram analisadas as razões isotópicas e concentrações de chumbo de amostras de sedimentos superficiais do lago, de possíveis fontes contaminantes e de rochas e solos da região, aliados a datações por  $^{210}\text{Pb}$  em um perfil de sedimentos do lago.

Concluiu-se que as principais fontes antropogênicas de chumbo são a estação de tratamento de esgoto e a deposição relacionada à queima de combustíveis em barcos. As rochas do Grupo Paranoá foram os maiores contribuintes de chumbo geogênico. A relação dos teores, razões isotópicas de chumbo e datações por  $^{210}\text{Pb}$  permitiram identificar três períodos distintos na história do lago.

Midugno (2012) realizou análises de isótopos de chumbo e zinco em amostras de material em suspensão em 3 arroios da cidade de Porto Alegre (RS): Passo das Pedras, Cavalhada e Lami, sub bacias da Bacia Hidrográfica do Guaíba, distribuídos radialmente em torno do centro urbano e fluindo cada um para uma direção. As razões isotópicas indicaram que, apesar do impacto antropogênico ser visível pelo aspecto organoléptico dos arroios, as assinaturas isotópicas não sofreram influência, exibindo razões mais geogênicas do que antropogênicas.

O autor observou que há linearidade nas razões isotópicas de chumbo das amostras do Lago Guaíba e dos rios Jacuí e Gravataí, demonstrando a dependência das águas do lago em relação à dos rios. No entanto, ao longo do curso dos arroios as assinaturas isotópicas são variáveis e não se pôde estabelecer um padrão. O autor interpretou que razões mais altas refletem áreas com menor urbanização ou maior transporte de materiais naturais, corroborando o critério de paisagem (mais urbanizado *versus* menos urbanizado).

Em resumo, os isótopos de chumbo representam uma ferramenta eficiente e confiável no estudo das fontes e caminhos de contaminação recente, tanto pela boa precisão analítica obtida, quanto pela relativa imobilidade do chumbo no meio ambiente. Para tanto, um bom conhecimento do cenário a ser estudado é necessário, bem como a definição das fontes potenciais de contaminação por chumbo.

## 5 ARTIGO

Ref: JENVRAD\_2017\_48

Title: Combining lead isotopes and cluster analysis to distinguish the Guarani and Serra Geral Aquifer Systems and contaminated waters in a highly industrialized area in Southern Brazil.

Journal: Journal of Environmental Radioactivity

Dear Miss. Aumond Kuhn,

Thank you for submitting your manuscript for consideration for publication in Journal of Environmental Radioactivity. Your submission was received in good order.

To track the status of your manuscript, please log into EVISE® at:

[http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL\\_ACR=JENVRAD](http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL_ACR=JENVRAD) and locate your submission under the header 'My Submissions with Journal' on your 'My Author Tasks' view.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Journal of Environmental Radioactivity

Have questions or need assistance?

For further assistance, please visit our Customer Support site. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about EVISE® via interactive tutorials. You can also talk 24/5 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email.

-----  
Copyright © 2017 Elsevier B.V. | Privacy Policy

Elsevier B.V., Radarweg 29, 1043 NX Amsterdam, The Netherlands, Reg. No. 33156677.

## Combining lead isotopes and cluster analysis to distinguish the Guarani and Serra Geral Aquifer Systems and contaminated waters in a highly industrialized area in Southern Brazil.

Isadora Aumond Kuhn (Kuhn, I.A.)

Institution: CPRM – Brazilian Geological Survey

e-mail: [isadora.kuhn@cprm.gov.br](mailto:isadora.kuhn@cprm.gov.br)

Ari Roisenberg (Roisenberg, A.)

Institution: Federal University of Rio Grande do Sul

e-mail: [ari.roisenberg@ufrgs.br](mailto:ari.roisenberg@ufrgs.br)

### ABSTRACT

The Rio dos Sinos Watershed area is located at the Middle-West region of the Rio Grande do Sul State, Southern Brazil, along thirty two municipalities and affecting 1.5 million inhabitants and many important industrial centers. Three main aquifers are recognized in the study area: the unconfined-fractured Serra Geral Aquifer System, the porous Guarani Aquifer System, and the Permian Aquitard. This study aims to understand groundwater, surface water and human activity interactions in the Rio dos Sinos Watershed, evaluating the application of stable lead isotopic ratios analyzed for this propose. Thirty six groundwater samples, 08 surface water samples and 05 liquid effluents of tanneries and landfills samples were measured using a Thermal Ionization Mass Spectrometer Thermo-Finnigan and a Neptune Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer. Groundwater isotopic ratios have a wider range compared to the surface water, with less radiogenic averages  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.189940$  vs  $38.4049794$  (standard deviation =  $0.3021694$  vs  $0.134317381$ ) and  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.295117$  vs  $18.4766453$  (standard deviation =  $0.2304584$  vs  $0.105934869$ ), respectively. Industrial liquid effluents (tanneries and industrial landfill) have averages  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.195575$  and  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.316875$ , distinct from effluent samples of domestic sanitary landfill (averages  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.235304$  and  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.660678$ ). Hierarchical cluster analysis led to distinguish six groups of groundwater, representing the aquifers that occur in the area, three clusters suggesting groundwater mixtures and one demonstrating a highly contaminated groundwater. Combining the cluster results to wells' stratigraphic profiles and chemical analysis, the different aquifers that occurs in the area can be distinguished. The Serra Geral Aquifer System has  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios between  $18.471778$  and  $18.708884$ ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  between  $15.669158$  and  $15.677662$ ;  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  between  $38.682584$  and  $38.761559$ ;  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  between  $0.837192$  and  $0.862277$ ;  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  between  $2.067059$  and  $2.096437$  and the Guarani Aquifer System has a wider range ( $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ranged from  $37.939334$  to  $38.127943$  and  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ranged from  $18.089186$  to  $18.321744$ ). Water mixing of these two aquifer systems is reflected by transitional results. The results confirm that the hierarchical cluster analysis of lead isotopes is a useful tool to discriminate different aquifer conditions, reflecting mostly the influence of the natural lead isotopic composition of the aquifers instead of the anthropogenic activities (urban and industrial), except when the groundwater is highly contaminated by human activity.

Keywords: Groundwater; Lead Isotopes; Cluster Analysis; Guarani Aquifer System

## 1. Introduction

More than 50% of Brazilian city's water supply is from groundwater resources. In Rio Grande do Sul State, Southern Brazil, groundwater exploration is increasing, mainly due to the intense degradation of surface waters. Groundwater contamination by metals is a concerning subject, once aquifer decontamination is hard, if not impossible. Besides this, the relationship between groundwater and surface water quality is not well understood.

The Rio dos Sinos Watershed (RSW) is located in Eastern region of the Rio Grande do Sul State and it is composed by 32 municipalities, with about 1.5 million inhabitants. Rio dos Sinos is the most contaminated river of the state and the main contamination sources are related to the poor sewage collection system and the intense industrial activity. Tannery is a traditional activity in the region, related with the livestock. It is responsible for the generation of large volumes of solid and liquid residues enriched in metals such as Al, Cr, Pb, Hg and Cd (Rodrigues and Formoso, 2006). The bad waste disposals, inadequate treatment and leakage of liquid effluents are related with the loss of rivers' water quality.

Hence, most academic studies and governmental projects have focused on the surface water of the RSW, while the groundwater is less well known. A recent work of multi-elemental hydrogeochemistry by Abreu and Roisenberg (2017) in groundwater samples of 37 wells distributed along the RSW revealed punctual contamination by Pb, Cu and Sb. The authors performed hierarchical cluster analysis and concluded that in most of the cases chemical characteristics reflects the natural aquifers composition.

Lead isotope is an efficient tool for tracing contamination sources and pathways, being considered the contamination source's fingerprint. Despite lead stable isotopes are largely used in environmental studies (Chow and Johnstone, 1965; Potot *et al.*, 2012), few works have applied this methodology for groundwater when compared with others environmental compartments.

This work aims to track back the anthropogenic contamination in the RSW using stable lead isotopes ( $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ ) in groundwater, surface water, industrial and landfill liquid effluent samples. It intends to evaluate the application of lead isotopic analysis in distinct environmental compartments, including distinct groundwater systems.

### 1.1 Geology of the Study Area

The RSW is subdivided in three segments: High Sinos Region, where most of the springs are located. It has diffuse urban occupation and soil use is predominantly rural. The Medium Sinos Region has greater population and industrial density, but it is still incipient. The most impacted area of the watershed is the Low Sinos Region, which has the main urban and industrial areas and comprises of the main leather and footwear industrial poles of the country.

The RSW is located in the southeastern edge of the Paraná Sedimentary Basin. It is an extensive intracratonic basin, developed on Gondwana during Paleozoic and Mesozoic that was recovered by a thick pack of volcanic rocks with approximate total thickness of 7000 m (Milani *et al.*, 2007). The outcrops along the RSW are composed by Permian sedimentary rocks of Rio do Rastro and Piramboia Formations and Mesozoic units of the Botucatu sandstone and volcanic rocks belonging to the Serra Geral Formation.

The Rio do Rastro Formation is composed by fine-grained sandstones and mudstones originated in marine and continental contexts while Piramboia Formation is composed by fine to medium-grained sandstones with lenticular geometry, it was originated in aeolian and fluvial systems. Botucatu Formation is composed by well-sorted aeolian sandstones originated in desertic environment, while Serra Geral Formation comprises basaltic and acid ignimbritic rocks, related to the Gondwana's breakup.

### 1.2 Hidrogeology

In the area covered by the RSW more than 500 tubular wells are registered in the Brazilian Groundwater Information System (SIAGAS), 65% of these are used for public supply and 20% for industrial activities.

Three aquifer systems are recognized in the study area: (1) The unconfined-fractured Serra Geral Aquifer System (SGAS), which is composed by volcanic rocks of the Serra Geral Formation (Figure 1). The major part of tubular wells in the study area are located in this

aquifer system. In general, the waters are calcium and magnesium (Reginato *et al.*, 2013). High concentrations of Fe and Mn are recognized in some areas, originated by the hydrolysis of basalt ferrous and magnesium minerals (Reginato *et al.*, 2012).

(2) The Guarani Aquifer System (GAS), which is one of the most extensive porous aquifer known in the world, with about 1,200.000 m<sup>2</sup> and occurs as outcrops in the Medium Sinos Region and in the Northern area where it is partially confined by the SGAS. In the study area the GAS is composed by Piramboia and Botucatu Hydrostratigraphic Units. In general the waters have good quality and are classified as carbonate calcic and/or sodium waters.

(3) The Permian Aquitard (AP), which occurs as outcrop in the Low Sinos Region, located in the southern part of the RSW. It is considered as a confined aquifer system recovered by the GAS and SGAS in the Northern region. It is composed by the hidrogeologic units of the Rio do Rastro and Irati Formations (the last one do not crop out in the study area), both having a low flow rate and water quality naturally affected by fine grained sediments. It was proposed that high fluorine and sulphur concentrations in superimposed aquifers are originated from the Permian Aquitards (Nanni *et al.*, 2009, Marimon *et al.*, 2013), but the interconnection of these aquifers is still not well understood.

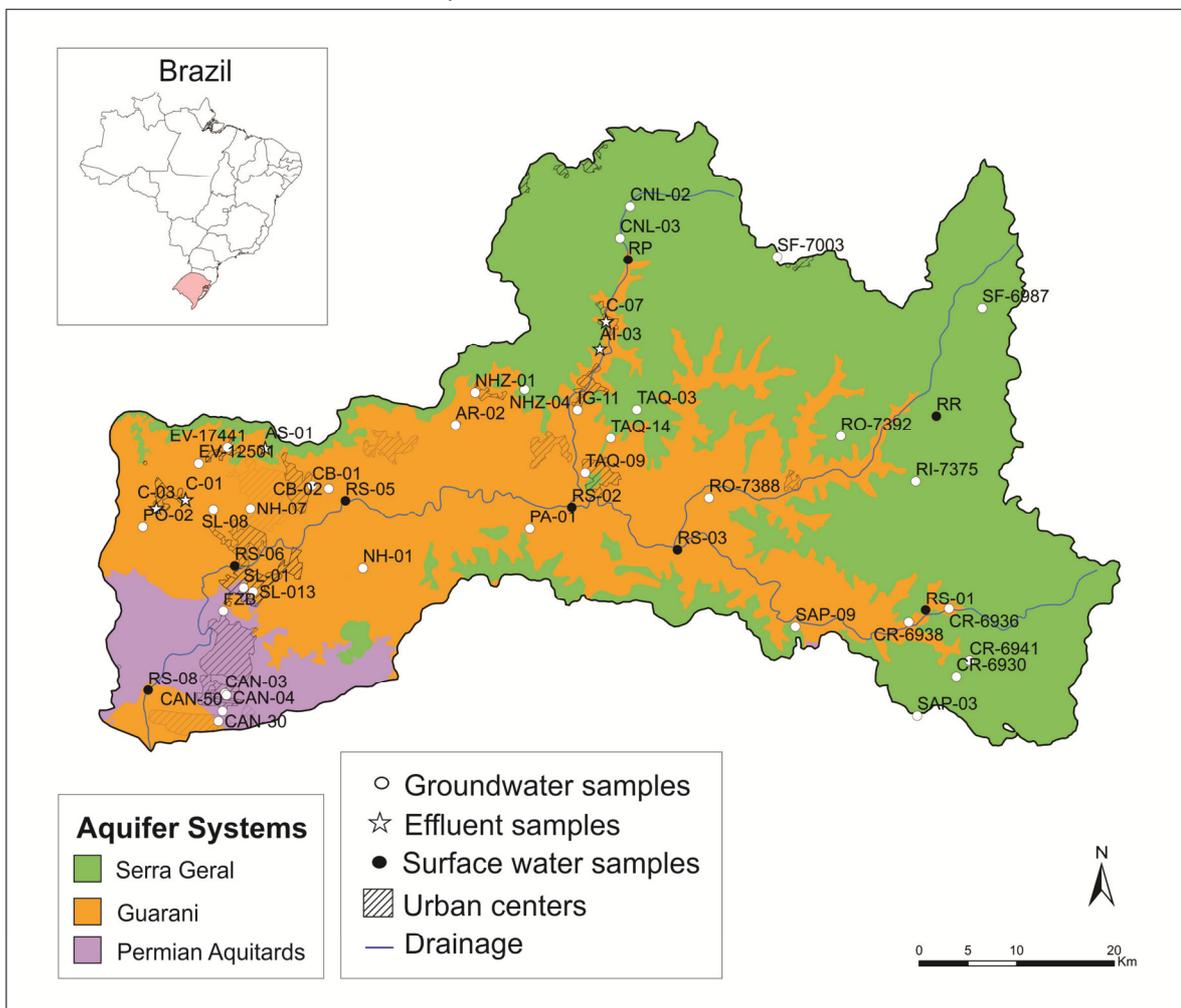


Figure 1: RSW's hydrogeological map with sampling points.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Sampling

It were selected 36 wells equipped with hydraulic pumps for sampling. These wells make up a collection of data provided by drilling companies, containing constructive and geological profiles, chemical analysis and pumping tests. During sampling campaign, 49 samples were collected, including 36 wells, 08 surface water samples, 03 samples of liquid effluents in tanneries and 02 samples of liquid landfill effluents. Samples were labeled as "AS" for the

sanitary landfill sample, “AI” for industrial landfill sample, “C” for tanneries samples, groundwater samples were labeled with the initial letters of the sampling site and the number registered on the data collection. Surface water samples were labeled as RS for those collected on Rio dos Sinos with the respective number of the sampling site, RP for the sample collected on Paranhana River and RR for the one collected on Rolante River. All samples were collected with sterilized polypropylene bottle, acidified to  $\text{pH} < 2$  with ultrapure  $\text{NO}_3$  and refrigerated at  $4^\circ\text{C}$ .

## 2.2 Lead Isotopic Analysis

Lead is present in the environment as four main isotopes:  $^{208}\text{Pb}$  (52%),  $^{206}\text{Pb}$  (24%),  $^{207}\text{Pb}$  (23%) and  $^{204}\text{Pb}$  (1%). While radiogenic isotopes  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}$  are products of radioactive decay of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$ , respectively,  $^{204}\text{Pb}$  is the only primordial stable isotope with a constant abundance on Earth in time. Once the isotopic composition of Pb is not significantly affected by physico-chemical fractionation processes, Pb isotopes abundance in a sample depends strictly on the concentrations of primordial Pb, U and Th and the lengths of the decay processes, i.e., half-lives ( $t_{1/2}$ ) of the parent isotopes (Komarek *et al.*, 2008). Therefore, Pb isotopes have been used for tracing local and global Pb pollution, being considered a fingerprint of the distinct contamination sources (Bollhoffer and Rosman, 2000a; Bollhoffer and Rosman, 2000b; Aberg *et al.*, 2001)

Lead isotopic ratios were analyzed using a Thermo-Finnigan Thermal Ionization Mass Spectrometer (TIMS) and a Neptune Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS). Sample pre-preparation consisted of 100 ml sample evaporation in a hot plate and sample digestion was made by successive  $\text{NO}_3$ , HF and HCL acid attack in hot plate. Lead separation was done passing samples solutions through columns filled with ion exchange resin and then rinsed with HBr.

## 2.3 Statistical analyses

Cluster analyses have been successfully used in hydrochemical studies to determine if the samples can be grouped into statistically distinct groups that may be significant in the hydrogeological context (Belkhiri *et al.*, 2010; Güler *et al.*, 2002). Hierarchical cluster analyses were performed on lead isotopes signatures of groundwater samples, which were grouped according to their ‘similarity’ to each other. The Ward’s linkage method (Ward, 1963) was used in this analysis. A classification scheme using Euclidean distance for similarity measurement, together with Ward’s method for linkage, produced the most distinctive groups where each member within the group is more similar to its fellow members than to any member outside the group. Software SPSS Statistics was used to perform the statistical analysis. Effluent and surface water samples were not included in cluster analysis.

## 3. Results

Groundwater’s isotopic ratios have the highest standard deviations, while surface water has the smallest ones. Relative to non-radiogenic lead ( $^{204}\text{Pb}$ ), surface water has higher mean than groundwater and effluent samples. Table 1 shows lead isotopic ratios and their respective standard error (SE).

Groundwater	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
AR-02	37.974227	15.602762	18.089186	2.098131	0.862343
SE	0.022853	0.009198	0.011315	0.000099	0.000064
CAN-03	38.504678	15.626836	18.552797	2.074950	0.841972
SE	0.002913	0.001123	0.001249	0.000052	0.000013
CAN-04	38.354118	15.659399	18.723460	2.047861	0.836044
SE	0.004059	0.001530	0.001920	0.000082	0.000018
CAN-30	38.174802	15.608364	18.308763	2.083818	0.852304
SE	0.010167	0.004089	0.004838	0.000075	0.000029
CAN-50	38.263922	15.620298	18.352294	2.084572	0.850865
SE	0.011413	0.004595	0.005449	0.000081	0.000024
CB-01	37.939334	15.593897	18.123147	2.092309	0.860291
SE	0.006755	0.002965	0.003315	0.000066	0.000026

<b>CB-02</b>	38.551678	15.672692	18.488675	2.083841	0.847441
<b>SE</b>	0.031424	0.012723	0.014725	0.000256	0.000068
<b>CL-02</b>	37.991746	15.600963	18.321744	2.072831	0.851138
<b>SE</b>	0.005931	0.002599	0.002977	0.000042	0.000020
<b>CL-03</b>	38.021623	15.594510	18.155098	2.092924	0.858738
<b>SE</b>	0.002263	0.000785	0.000850	0.000044	0.000011
<b>CR-6938</b>	37.972115	15.600528	18.158594	2.090604	0.858820
<b>SE</b>	0.01215	0.00494	0.00590	0.00011	0.00004
<b>CR-6930</b>	37.706120	15.579917	17.854229	2.110605	0.872450
<b>SE</b>	0.003470	0.001507	0.001697	0.000026	0.000013
<b>CR-6941</b>	37.859600	15.583665	18.016824	2.100301	0.864763
<b>SE</b>	0.006351	0.002330	0.002701	0.000072	0.000019
<b>CR-6936</b>	38.112246	15.613679	18.229704	2.089633	0.856293
<b>SE</b>	0.008185	0.002876	0.003120	0.000124	0.000025
<b>EV-12501</b>	38.029154	15.608199	18.150361	2.093959	0.859764
<b>SE</b>	0.008577	0.003261	0.003994	0.000099	0.000038
<b>EV-17441</b>	38.028250	15.618657	18.162691	2.094471	0.860554
<b>SE</b>	0.062642	0.025668	0.020461	0.000153	0.000076
<b>FZB</b>	38.484115	15.624469	18.486185	2.080498	0.844978
<b>SE</b>	0.004697	0.001385	0.001254	0.000138	0.000022
<b>IG-11</b>	38.090375	15.595679	18.283697	2.082100	0.852748
<b>SE</b>	0.003345	0.001283	0.001396	0.000041	0.000013
<b>NH-01</b>	38.200232	15.620529	18.314029	2.085389	0.852680
<b>SE</b>	0.007379	0.002732	0.002864	0.000131	0.000025
<b>NH-07</b>	38.005644	15.593243	18.209413	2.086663	0.856009
<b>SE</b>	0.005680	0.002300	0.002718	0.000058	0.000023
<b>NHZ-01</b>	38.569134	15.650469	18.530064	2.080170	0.844401
<b>SE</b>	0.081653	0.030672	0.037140	0.000455	0.000227
<b>NHZ-04</b>	38.226474	15.634025	18.348942	2.081854	0.851715
<b>SE</b>	0.013105	0.005405	0.006274	0.000088	0.000036
<b>PA-01</b>	38.127943	15.614263	18.236796	2.090338	0.855828
<b>SE</b>	0.006602	0.002298	0.002668	0.000118	0.000030
<b>PO-02</b>	38.199067	15.597685	18.302759	2.085945	0.852005
<b>SE</b>	0.012612	0.004584	0.005303	0.000319	0.000044
<b>RI-7375</b>	38.741896	15.677662	18.547872	2.088224	0.844918
<b>SE</b>	0.005169	0.001529	0.001549	0.000124	0.000016
<b>RO-7368</b>	38.144729	15.604272	18.367329	2.076227	0.849276
<b>SE</b>	0.016308	0.006865	0.007809	0.000081	0.000039
<b>RO-7392</b>	38.713837	15.941676	18.471778	2.096437	0.862277
<b>SE</b>	0.201597	0.086545	0.091610	0.000646	0.000540
<b>SAP-03</b>	38.083690	15.636133	18.367291	2.072617	0.851079
<b>SE</b>	0.017396	0.007088	0.008132	0.000086	0.000039
<b>SAP-09</b>	38.017818	15.569930	17.981812	2.113631	0.865532
<b>SE</b>	0.003444	0.001120	0.001161	0.000088	0.000016
<b>SF-6987</b>	38.682584	15.669158	18.708884	2.067059	0.837192
<b>SE</b>	0.006705	0.002427	0.002866	0.000124	0.000025
<b>SF-7003</b>	38.761559	15.671518	18.607521	2.082567	0.841898
<b>SE</b>	0.005108	0.002006	0.002436	0.000064	0.000022
<b>SL-01</b>	38.277352	15.648018	18.349916	2.085453	0.852435
<b>SE</b>	0.007494	0.002484	0.002512	0.000204	0.000035
<b>SL-08</b>	37.360350	15.522757	17.598865	2.121595	0.881822
<b>SE</b>	0.001692	0.000712	0.000804	0.000017	0.000009
<b>SL-13</b>	38.042637	15.610495	18.198874	2.089962	0.857418
<b>SE</b>	0.006346	0.001736	0.001730	0.000161	0.000025
<b>TAQ-03</b>	38.486648	15.626546	18.542098	2.075041	0.842451
<b>SE</b>	0.009685	0.003277	0.003549	0.000205	0.000037
<b>TAQ-09</b>	38.040793	15.595548	18.254536	2.083287	0.854034
<b>SE</b>	0.006218	0.002410	0.002678	0.000070	0.000021
<b>TAQ-14</b>	38.097332	15.624926	18.228000	2.088788	0.856968
<b>SE</b>	0.012057	0.004015	0.004344	0.000220	0.000035

Surface water	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
RS-01	38.349323	15.656332	18.388020	2.085009	0.851103
SE	0.005965	0.002194	0.002496	0.000083	0.000022
RS-02	38.497247	15.676744	18.419645	2.089458	0.850750
SE	0.014530	0.005988	0.007232	0.000114	0.000045
RS-03	38.669338	15.671291	18.579078	2.080646	0.843238
SE	0.011673	0.004961	0.005711	0.000096	0.000037
RS-05	38.404296	15.662870	18.491518	2.076328	0.846726
SE	0.021560	0.008736	0.010186	0.000095	0.000040
RS-06	38.313844	15.627028	18.390329	2.082700	0.849278
SE	0.081548	0.032800	0.040213	0.000314	0.000075
RS-08	38.319416	15.627232	18.448448	2.076581	0.846722
SE	0.002995	0.001155	0.001342	0.000026	0.000009
RR	38.239437	15.652017	18.409693	2.076564	0.849824
SE	0.006642	0.002194	0.002512	0.000138	0.000022
RP	38.446934	15.664740	18.686431	2.056790	0.837911
SE	0.006837	0.002542	0.002947	0.000114	0.000026
Effluent	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
C-03	37.896500	15.617903	18.192178	2.082697	0.858246
SE	0.014598	0.005550	0.006568	0.000125	0.000043
C-07	37.922784	15.588426	18.222640	2.080608	0.855106
SE	0.002771	0.001195	0.001343	0.000027	0.000012
AI-03	38.491928	15.675487	18.402228	2.091179	0.851480
SE	0.018061	0.007396	0.008539	0.000089	0.000040
C-01	38.471050	15.627162	18.450505	2.084690	0.846697
SE	0.011102	0.004491	0.005520	0.000126	0.000037
AS-01	38.235304	15.559274	18.660678	2.048140	0.834628
SE	0.067935	0.033271	0.033243	0.000254	0.000135

Table 1: Lead isotope ratios and their respective standard errors (SE) of groundwater, surface water and effluents samples from RSW.

Figure 2 shows the plot  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Industrial effluent samples (industrial landfills and tanneries) are plotted in an intermediate position of the diagram, while sanitary landfill sample (AS-1) is plotted in the bottom right of the diagram, being the most non-radiogenic sample.

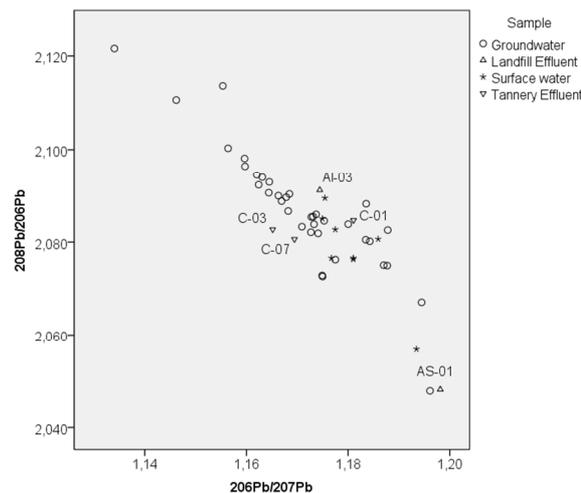


Figure 2: Lead isotope ratios  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ .

Two groups of groundwater samples are evident in the plot  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure 3). A more radiogenic group, with isotopic ratios above the overall average ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.56595$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.58502$  averages) and those with values near or below the average ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.2011931$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.04535862$  averages). Surface water samples are plotted in an intermediate position between these two groups, with  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.4766453$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.4049794$  averages.

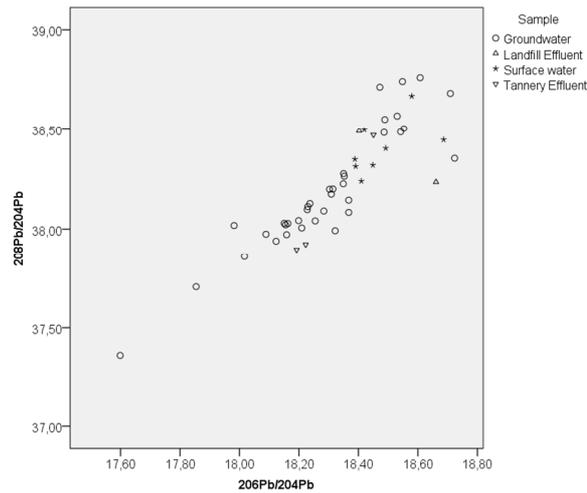


Figure 3: Lead isotope ratios  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

Figure 4 shows the resulting dendrogram of cluster analysis of lead isotopic signatures of groundwater samples. Six clusters were obtained considering  $D_{linkage} = 2.5$ , reflecting the contribution of natural and anthropogenic lead within RSW.

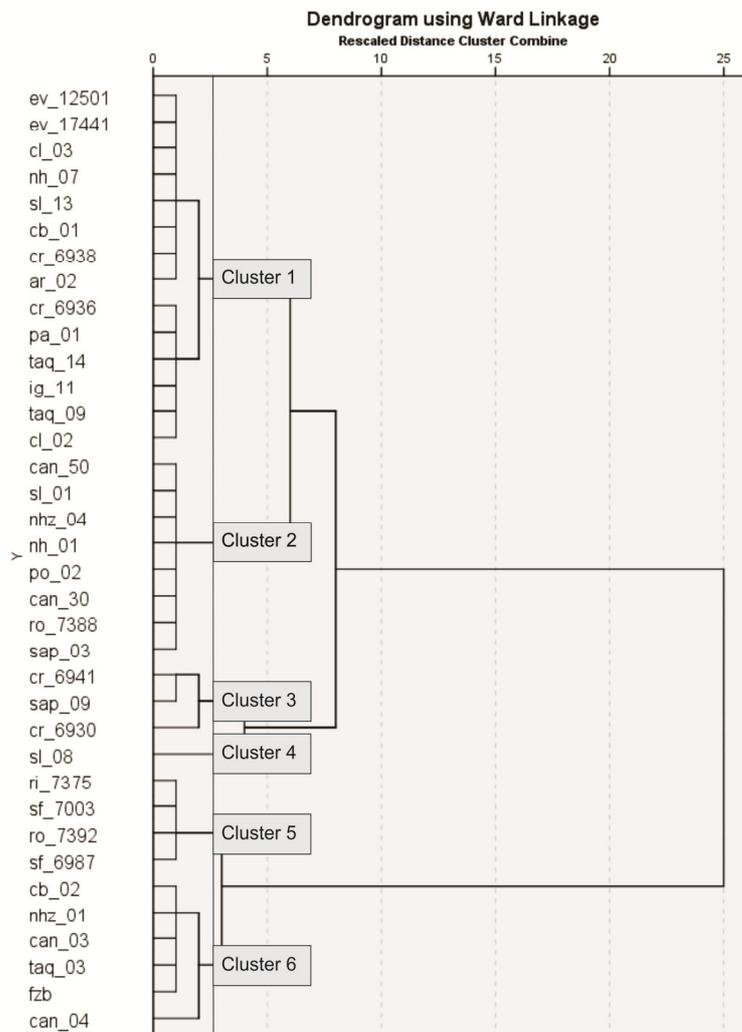


Figure 4: dendrogram obtained from hierarquical cluster analysis.

Clusters obtained by hierarchical cluster analysis are characterized in the following paragraphs.

### CLUSTER 01

The wells are located in Midwest region of RSW, in the Medium and Low Sinos Region, pumping water from GAS. Its  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  isotopic ratio varied from 18.089186 (CL-02) to 18.321744 (AR-02) and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  from 0.851138 (CL-02) to 0.862343 (AR-02).

### CLUSTER 02

This group has heterogeneous lead isotopic characteristics, with predominance of wells located at Medium and Low Sinos, pumping water from GAS and AP. Its  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  isotopic ratio varied from 18.302759 (PO-02) to 18.367329 (RO-7388) and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  from 0.849276 (RO-7388) to 0.852680 (NH-01).

### CLUSTER 03

The wells are located at the eastern of RSW and close to the outcrop contact of Botucatu Formation's sandstones and the Serra Geral Formation's extrusive rocks. Its  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  isotopic ratio varied from 17.854229 to 18.016824 and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  from 0.864763 to 0.872450.

It is equivalent to Cluster 2 defined by Abreu and Roisenberg (2017) based on hierarchical cluster analysis of multi-elemental chemical data. The authors stands for high vanadium concentration on well CR-6930, close to drinking water standards values defined by Brazilian regulation.

### CLUSTER 4

It is composed exclusively by sample SL-08. Its  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  isotopic ratio is 17.598865 and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.881822$ . Chemical analysis performed by Abreu and Roisenberg (2017) in groundwater sample collected at the same well has presented anomalous levels of Cu (365 ppb), Pb (34 ppb) and Sb (1.33 ppb). Pb level is higher than standard parameters defined for drinking water by Brazilian regulations. It proves that anthropic contamination is punctual and it is present in this well.

### CLUSTER 5

The wells pump water exclusively from SGAS. Its  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  isotopic ratio varied from 18.486185 to 18.723460 and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  from 0.86044 to 0.847441. According Abreu and Roisenberg (2017) these wells belong to the same cluster based on multi-elemental analysis.

Wells which have intakes near the contact of two different aquifers or hydrostratigraphic units will usually have mixed conditions in the cluster analysis. The same situation is considered when the well show more than one intake in different aquifers, leading to a hard interpretation set.

### CLUSTER 6

The wells are located in Central-Western region of RSW and in Middle and Low Sinos Regions, pumping water from GAS and AP. Its  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  isotopic ratio varied from 18.471778 to 18.708884 and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  from 0.837192 to 0.862277.

## 4. Discussion

Figure 5 shows the hydrogeological map with the groundwater samples discriminated by the clusters.

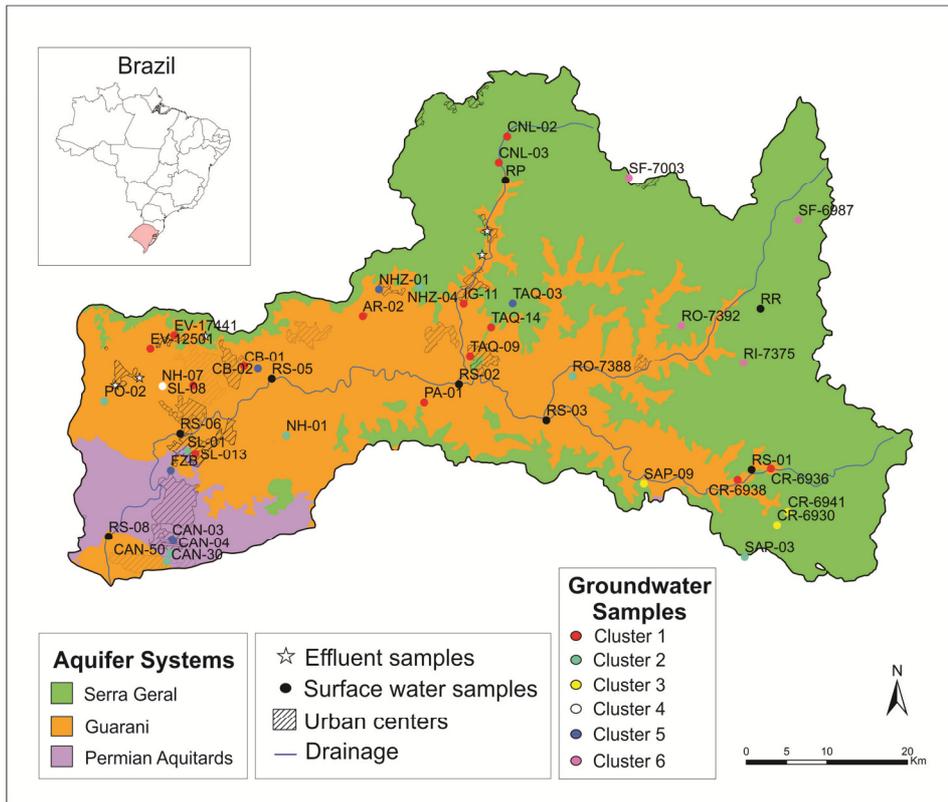


Figure 5: hydrogeological map with groundwater clusters.

The relationship between cluster's isotopic range and aquifer system is more evident in wells pumping water from SGAS. They have the highest isotopic ratios, being the samples with more radiogenic signatures, plotting in a well-defined area of the diagram, as shown in Figure 6.

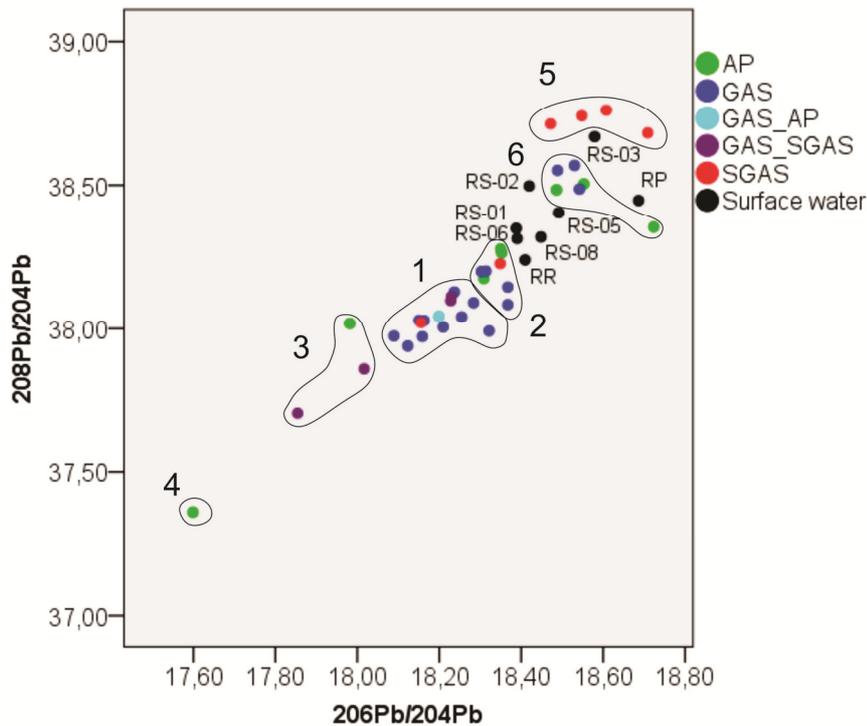


Figure 6:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  with groundwater samples discriminated by aquifer system and the cluster's isotopic range.

Cluster 1 is composed by wells pumping water from GAS. Isotopic signatures have a wide range, from 37.939334 to 38.127943 ( $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) and from 18.089186 to 18.321744

( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ). Different from the other wells that compose Cluster 1, CL-03 well pumps water exclusively from SGAS, while CL-02, located close to CL-03, pumps exclusively from GAS. Both have the highest Fe and Mn concentrations (Abreu and Roisenberg, 2017), probably related to the presence of oxides and hydroxides originated from hydrolysis of ferrous-magnesian minerals of Serra Geral volcanic rocks. Chemical and isotopic data suggest that there is a mixing of GAS and SGAS waters at depth in this region and it is probably related to the fault zone along the Paranhana River. Many studies already find chemical evidences of water mixing of SGAS and GAS, mainly in the Paraná, Santa Catarina and Rio Grande do Sul States (Bittencourt *et al.*, 2003; Nanni *et al.*, 2009). Due to these conditions, the Guarani/Serra Geral Integrated Aquifer System designation was proposed by Scheibe (2006).

Concerning to SGAS, the wells RO-7392, RI-7375, SF-6987 and SF-7003 are located geographically close to each other, showing high isotopic ratios (averages  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.740003$ ;  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.584013$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.724969$ ) and constituting the Cluster 6. RO-7392 has the higher Fe (92 ppb) and Mn (21.78 ppb) concentrations (Abreu and Roisenberg, 2017). Isotopic signatures obtained in water samples from SGAS are similar to the signatures reported by Peate (1997) in the Gramado Facies of the Serra Geral Formation, corresponding to the intervals  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.4\text{--}19.1$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.6\text{--}39.1$ , as shown in Figure 7.

The wells CR-6930, CR-6941 and SAP-09 are located geographically close to each other and constitute the Cluster 3. These wells pump water from different aquifer systems, but its chemical and isotopic characteristics are similar, representing a complex condition in a discharge area of Eastern compartment of the GAS. In this case, water mixing is probably the main factor to explain the chemical and isotopic similarity.

Cluster 2 comprises wells of the GAS located in the Medium Sinos with some wells pumping water from Permian Aquitards. Cluster 6 is also composed by wells that pump water from GAS, but with a major influence of Permian Aquitards. The wells belonging to this cluster are located in the Low Sinos and have higher radiogenic lead isotopic signatures with averages  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.553880$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.49172850$  than those of the Cluster 2 (averages  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.338915$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.196284$ ).

Surface waters have intermediate isotopic ratios between Clusters 2 and 6, representing water mixing of groundwater discharge and surface waters. In this case, the expected lead isotopic signatures directly influenced by urbanization and industrial activities giving a characteristic interval are not observed, meaning that multiple sources influence the signatures, including natural lead isotopic signature of aquifers.

Figure 7 shows a comparison of lead isotopic signatures obtained in this work and lead isotopic signature in lead scoria (Mirlean *et al.*, 2005), casting residue (Babinski *et al.*, 2003), atmospheric particulate matter of Metropolitan's Region of Porto Alegre (Migliavacca *et al.*, 2012) and Gramado Facies basalts from the Serra Geral volcanic rocks (Peate, 1997).

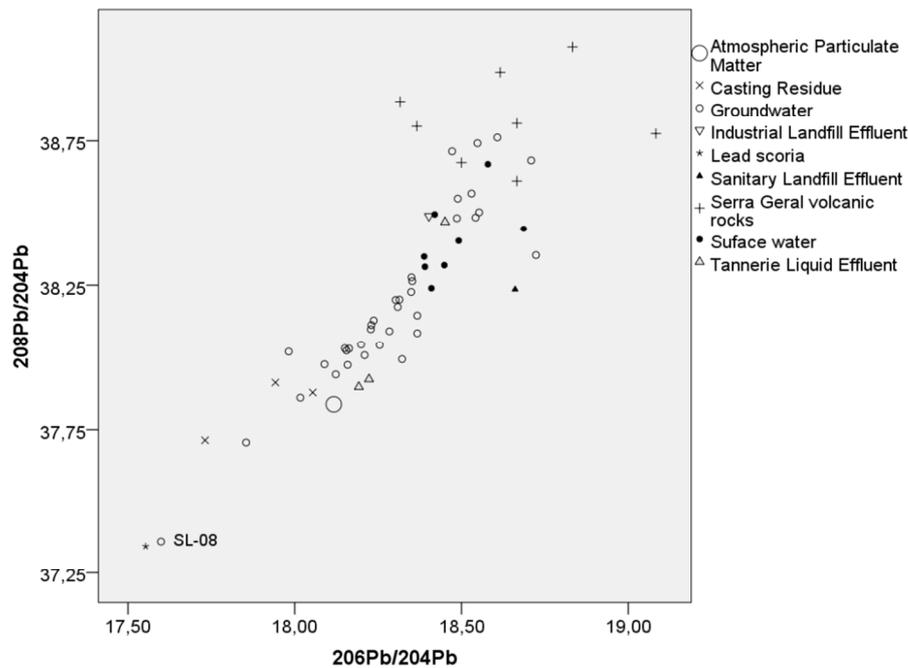


Figure 7: Lead isotopic ratios  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and data from the reference.

SL-08, representing the Cluster 4, has a distinct lead isotopic signature when compared to the other groundwater samples and very high metals concentrations according to Abreu and Roisenberg (2017). It suggests industrial contamination, related to metallurgy and metal casting. This sample shows similarity with the lead scoria reported by Mirlean *et al.* (2005) and the casting residue (Babinski *et al.*, 2003). Despite its high metal content, lead isotopic signatures does not show relationship with tanneries and landfill effluent.

In this figure the industrial effluent's signatures (industrial landfill and tanneries) are plotted among groundwater and superficial water samples, while sanitary landfill sample (AS-01) is dislocated, being the more radiogenic sample and evidencing the distinct origin of the effluents, as shown in the Figure 2.

## 5. Conclusions

The results obtained in the Rio dos Sinos Watershed, Southern Brazil, show that the hierarchical cluster analysis of lead isotopes is a useful tool to discriminate different aquifers conditions. In this area, six different clusters were recognized, representing the three aquifers (Permian Aquitards, Guarani Aquifer System and Serra Geral Aquifer System) that occur in the area, two clusters suggesting groundwater mixtures and one representing the groundwater highly affected by anthropogenic contamination.

The lead isotopic signatures in the groundwater compartment reflect mostly the influence of the natural lead isotopic composition of the aquifers instead the anthropogenic activities (urban and industrial), except when the groundwater is highly contaminated.

Lead isotopic signatures also give substantial information to recognize the different aquifers involved in the area:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios between 18.471778 and 18.708884;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  between 15.669158 and 15.677662;  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  between 38.682584 and 38.761559;  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  between 0.837192 and 0.862277;  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  between 2.067059 and 2.096437 correspond to waters from the Serra Geral Aquifer system. The Guarani Aquifer System has a distinct isotopic signatures with a wider range ( $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  - 37.939334 to 38.127943 and 18.089186 to 18.321744 for  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ), while water mixing of these two aquifer systems gives transitional results.

**Funding:** This work was supported by the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq).

**Acknowledgments:** We would like to acknowledge the Petrobras and National Oil Agency (ANP) for granting the scholarship through the Human Resources Training Program (PRH-PB) and the Isotopic Geology Laboratory of Federal University of Rio Grande do Sul (Brazil) for the Pb-Pb analysis.

## References

- Aberg, G, Charalampides, G., Fossec, G, Hjelmsetha, H. 2001. The use of Pb isotopes to differentiate between contemporary and ancient sources of pollution in Greece. *Atm. Environ.* 35, 4609 – 4615.
- Abreu, C., Roisenberg, A. 2017. Distribuição geoquímica de metais pesados e outros elementos químicos em águas subterrâneas da Bacia do Rio dos Sinos, RS. *PSQ.* 44, 349-369. (in portuguese)
- Babinski, M., Aily, C., Ruiz, I., Sato, K. 2003. Pb isotopic signatures of the atmosphere of the São Paulo city, Brazil. *J. Phys. IV.* 107, 87-90.
- Belkhir, L, Boudoukha, A., Mouni, L., Baouz, T. 2010. Multivariate statistical characterization of groundwater quality in Ain Azel plain, Algeria. *Afr. J. Environ. Sci. Technol.* 4, 526-534.
- Bollhoffer, A and Rosman, K. 2000a. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 65, 1727 - 1740.
- Bollhoffer, A and Rosman, K. 2000b. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 64, 3251-3262.
- Chow, T. J., Johnstone, M. S. 1965. Lead Isotope in Gasoline and Aerosols of Los Angeles Basin, California. *Science*,147, 502-503.
- Güler, C., Thyne, G.D., McCray, J.E. 2002. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeol J.* 10, 455-474. doi:10.1007/s10040-002-0196-6
- Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., Mihaljevič, M. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environ Int.* 34, 562-577.
- Marimon, M.P, Roisenberg, A., Suhogusoff, A., Viero, A. P. 2013. Hydrogeochemistry and statistical analysis applied to understand fluoride provenance in the Guarani Aquifer System, Southern Brazil. *Environ. Geochem. Health.* 35, 391-403.
- Migliavacca, D.,Teixeira, E., Gervasoni, F., Conceição, R., Rodriguez, M. T. 2012. Metallic elements and isotope of Pb in wet precipitation in urban area, South America. *Atmos. Environ.* 107, 106-114.
- Milani, E., Melo, J., Fernandes, L. A., França, A. 2007. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras.* 15 (2), 265-287. (in portuguese)
- Mirlean, N., Robinson, D., Kawashita, K., Vignol, M.L., Conceição, R.; Chemale, F. 2005. Identification of Local Sources of Lead in Atmospheric Deposits in an Urban Area in Southern Brazil Using Stable Lead Isotope Ratios. *Atmos. Environ.* 39, 6204-6212.
- Nanni, A., Roisenberg, A, Marimon, A. P., Viero, A. P. 2009. The hydrochemical facies and anomalous fluoride content in the Serra Geral aquifer system, southern Brazil: a GIS approach with tectonic and principal component analysis. *Environ Geol.* 58, 1247-1255.
- Peate, D. W. 1997. The Paraná-Etendeka Province, in *Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism* (eds J. J. Mahoney and M. F. Coffin), American Geophysical Union, Washington, D. C.
- Potot, C., Féraud, G., Schärer, U., Barats, A., Durrieu, G., Le Poupon, C, Travi, Y., Simler, R. 2012. Groundwater and river baseline quality using major, trace elements, organic carbon and Sr–Pb–O isotopes in a Mediterranean catchment: The case of the Lower Var Valley (south-eastern France). *J. Hydrol.* 472-473, 126-147.

Reginato, P.A.R.; Ahlert, S.; Gilioli, K.C.; Cemin, G. 2012. Caracterização hidrogeológica e hidroquímica do aquífero livre do manto de alteração da Formação Serra Geral, na bacia hidrográfica Taquari-Antas, região nordeste do estado do Rio Grande do Sul. *Ambi-Agua*, 7, 143-162, <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.903> (in portuguese)

Reginato, P., Ahlert, S., Schneider, V. 2013. Caracterização Hidroquímica do Sistema Aquífero Serra Geral na região nordeste do Rio Grande do Sul. *Rev. Águas Subt.* 27, 65-78. (in portuguese)

Rodrigues, M.L., Formoso, M.L. 2006. Geochemical Distribution of Selected Heavy Metals in Stream Sediments Affected by Tannery Activities. *Water Air Soil Poll.* 169, 167-184.

Scheibe, L.F. 2006. Projeto Rede Guarani/Serra Geral, Fundação José Arthur Boiteux. 46 p. (in portuguese)

SPSS Inc. 1998. SPSS Base 8.0 for windows user's guide, copyright 1998 by SPSS Inc, Chicago.

Ward, J. H. 1963. Hierarchical grouping to optimize an objective function. *J. Am. Stat. Assoc.* 69, 236-244.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As assinaturas isotópicas de amostras de água subterrânea, água superficial e de efluentes coletados na BRS mostram que as razões Pb/Pb das águas subterrâneas apresentam maior variabilidade do que as águas superficiais. Isto decorre do fato de que o chumbo contido nas águas subterrâneas reflete principalmente a assinatura isotópica do aquífero do qual as amostras foram extraídas, enquanto as águas superficiais representam um componente homogêneo da mistura de diversas fontes naturais e antrópicas.

As medidas de estatística descritiva geral (valores mínimo, máximo, média e desvio padrão) individualizadas por tipo de amostra (água superficial, subterrânea e efluente) estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 Medidas estatísticas descritivas por tipo de amostra.

	Razão	N	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	49	37,36035	38,76156	38,2196783	0,280890443
	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	49	15,52276	15,94168	15,6278054	0,055341098
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	49	17,59887	18,72346	18,3314504	0,213398101
	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	49	2,047861	2,121595	2,08433004	0,013022406
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	49	0,834628	0,881822	0,85235517	0,008804065
Água subterrânea	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	36	37,3604	38,7616	38,189940	0,3021694
	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$		15,5228	15,9417	15,625371	0,0627503
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$		17,5989	18,7235	18,295117	0,2304584
	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		2,0479	2,1216	2,086796	0,0131041
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		0,8360	0,8818	0,853929	0,0093975
Água superficial	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	8	38,2394	38,6693	38,404979	0,1343174
	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$		15,6270	15,6767	15,654782	0,0187418
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$		18,3880	18,6864	18,476645	0,1059349
	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		2,0568	2,0895	2,078010	0,0097559
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		0,8379	0,8511	0,846944	0,0044873
Efluente	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	5	37,8965	38,4919	38,203513	0,2867210
	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$		15,5593	15,6755	15,613650	0,0436391
	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$		18,1922	18,6607	18,385646	0,1898190
	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		2,0481	2,0912	2,077463	0,0168633
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		0,8346	0,8582	0,849231	0,0092265

A hierarquização das amostras de águas subterrâneas de acordo com suas similaridades isotópicas possibilitou a distinção de seis grupos estatísticos, que refletem principalmente as condições naturais dos aquíferos e misturas de águas entre eles, com a discriminação de um grupo que representa condição extrema de contaminação. Este último é representado pela amostra SL-08, que possui os menores valores de  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e os maiores valores de  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e teores de Pb e Cu de 34 e 365 ppb respectivamente (Abreu e Roisenberg, 2017).

A análise da correlação dos teores de metais obtidos por Abreu e Roisenberg (2017) e as razões isotópicas (Figura 09) demonstram que não há correlação entre os parâmetros. O teste de correlação de Pearson entre o teor de chumbo e as razões  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  resulta que, assumindo um nível de significância de 0,05, os coeficientes de correlação são de -0,343 e -0,354, respectivamente, representando valores baixos e fortemente influenciados pelos *outliers*.

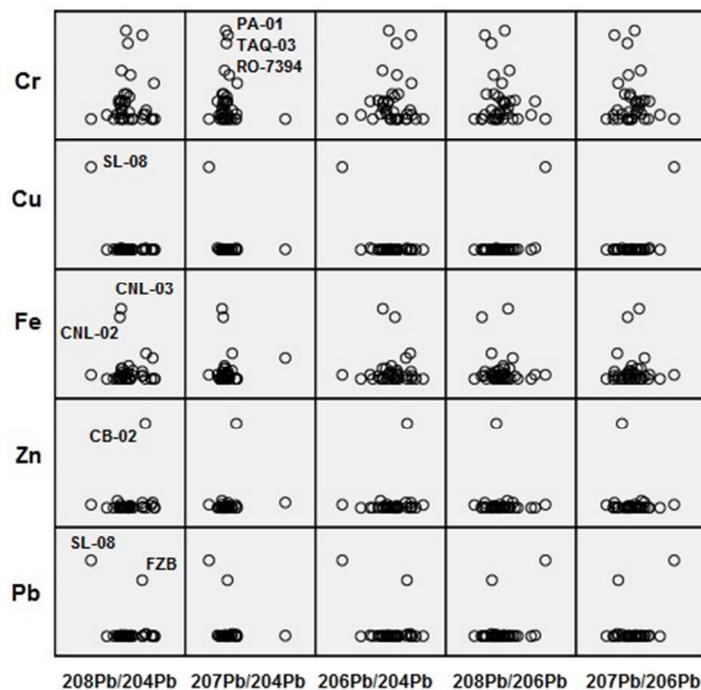


Figura 9 matriz de dispersão de teores de metais versus razões isotópicas de chumbo.

A ausência de correlação entre os teores de chumbo e as razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  indica que o chumbo presente na água não é uma função simples das contribuições antropogênicas, dependendo também do chumbo natural.

Com relação às águas superficiais da BRS, algumas considerações podem ser feitas:

(i) diferentemente do esperado, não há relação entre a posição geográfica do ponto de coleta e a assinatura isotópica. Isto é, as amostras coletadas nas áreas de nascente não possuem assinaturas isotópicas substancialmente diferentes daquelas coletadas à jusante, onde o impacto pela atividade antrópica é evidente. Este fato pode sugerir que a perda da qualidade das águas superficiais da BRS ao longo do curso dos rios é ocasionada principalmente pelo lançamento de efluentes com elevada carga de matéria orgânica mais do que pelos metais contidos nestes efluentes.

(ii) o fato das águas superficiais ficarem plotadas em região intermediária entre os grupos definidos para as assinaturas isotópicas de água subterrânea nos diagramas de três isótopos, indica que as águas destes rios resultam de misturas da água atmosférica com águas dos diferentes aquíferos, além da contribuição antrópica.

As amostras de efluentes apresentaram razões isotópicas  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  distintas de acordo com o tipo (doméstico vs. industrial).

Com relação às águas subterrâneas é possível estabelecer que os isótopos de chumbo constituem uma ferramenta útil na determinação dos aquíferos envolvidos, refletindo as suas assinaturas naturais. A influência antrópica é pouco perceptível nas assinaturas isotópicas, a não ser em casos que o grau de contaminação é acentuado.

## REFERÊNCIAS

- ABOARRAGE, Antonio Michel; LOPES, Ricardo da Cunha. Projeto A Borda Leste da Bacia do Paraná: integração geológica e avaliação econômica. DNPM/CPRM, Porto Alegre 18 v. 1986.
- ABREU, Cassio Aranovich; ROISENBERG, Ari. Distribuição geoquímica de metais pesados e outros elementos químicos em águas subterrâneas da Bacia do Rio dos Sinos, RS. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, RS. v. 44, p. 349-369. 2017.
- AFZAL, Muhammad; SHABIR, Ghulam; IQBAL, Samina; MUSTAFA, Tanveer; KHAN, Quaiser Mahmood; KHALID, Zafar Mahmood. Assesment of Heavy Metal Contamination in Soil and Groundwater at Leather Industrial Area of Kasur, Pakistan. **CLEAN: soils, air, water**. V. 42, n. 8, p. 1133–1139. 2013.
- ALMEIDA, Fernando Flávio. Uma fauna de crustáceos bivalvos do Arenito Botucatu no Estado de São Paulo. **Boletim do Departamento Nacional da Produção Mineral, Divisão de Geologia e Mineralogia**, v. 134, p. 1-36. 1950.
- BETIOLLO, Leandro Menezes. Caracterização Estrutural, Hidrogeológica e Hidroquímica dos Sistemas Aquíferos Guarani e Serra Geral no Nordeste do Rio Grande do Sul, Brasil. 2006.117f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- BITTENCOURT, André Virmond Lima; ROSA FILHO, Ernani Francisco da; HINDI, Eduardo Chemas; BUCHMANN FILHO, Antonio Carlos. A influência dos basaltos e de misturas com águas de aquíferos sotopostos nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral na Bacia do Rio Piquiri, Paraná – BR. **Revista Águas Subterrâneas**, v. 17, p. 67 – 75. 2003.
- CHOW, Tsaihua; JOHNSTON, Margery. Lead Isotope in Gasoline and Aerosols of Los Angeles Basin, California. **Science**, v. 147, p. 502. 1965.
- COMITE DE GERENCIAMENTO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOS SINOS. São Leopoldo, COMITESINOS. Disponível em <[http://www.comitesinos.com.br/index.php?option=com\\_content&task=view&id=13&Itemid=27](http://www.comitesinos.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=13&Itemid=27)>. Acesso em: 10 set. 2013.
- Sistema de Informações de águas subterrâneas (SIAGAS). Rio de Janeiro, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Disponível em: <[www.cprm.gov.br/siagas](http://www.cprm.gov.br/siagas)>
- COMPANHIA DE PESQUISAS E RECURSOS MINERAIS (CPRM). 2005. Mapa Hidrogeológico do Estado do Rio Grande Sul. Porto Alegre, RS. 1 CD-ROM. Escala 1:750.000.
- COMPANHIA DE PESQUISAS E RECURSOS MINERAIS (CPRM). 2008. Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Sul. Rio de Janeiro, RJ. 1 CD-ROM. Escala 1:750.000.
- DESCOVI FILHO, Leonidas Luiz Volcato. **Subsídios para Gestão das Águas Subterrâneas na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria/RS**. 2009. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2009

DOE, Bruce. 1970. Lead Isotopes. Berlin: Springer-Verlag. 133 p.

ELLAM, Robert. The graphical representation of lead isotope data for environmental source apportionment. **Science of the Total Environment**. v. 408. p. 3490-3492. 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS [FAO]. 2013. World Statistical Compendium for raw hides and skins, leather and leather footwear 1993-2012. Roma. 193 p.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER (Fepam). 2001. Diagnóstico da Poluição Hídrica Industrial na Região Hidrográfica do Guaíba. Porto Alegre, Brasil. 83 p.

GIOIA, Simone; PIMENTEL, Márcio Martins; TESSLER, Moyzes; DANTAS, Elton Luiz; CAMPOS, José Eloi; GUIMARÃES, Edi Mendes; MARUOKA, Mirian; NASCIMENTO, Estela Leal. Sources of Anthropogenic Lead in Sediments from an Artificial Lake in Brasília – Central Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 356, n. 1-3, p. 125– 142. 2006.

GORDON Jr.. Classificação das formações gondwânicas do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. **Notas Preliminares e Estudos**, Rio de Janeiro. V 38, p.1-20, 1947.

HANSMANN, Werner; KÖPPEL, Victor. Lead isotopes as tracers of pollutants in soils. **Chemical Geology**. v. 171, p. 123–44. 2000.

KERN, Márcio; VIEIRO, Antônio Pedro; MACHADO, Giovanna. The fluoride in the groundwater of Guarani Aquifer System: the origin associated with black shales of Paraná Basin. **Environmental Geology**, v. 55, n.6, p. 1219-1233. 2008.

KOMÁREK, Michael; ETTLER, Vojtěch; CHRASTNÝ, Vladislav; MIHALJEVIČ, Martin. Lead isotopes in environmental sciences: A review. **Environmental International**. V. 34, p. 562-577. 2008.

LISBOA, Nelson Amoretti. Compartimentação hidrogeológica e diferenciações hidrogeoquímicas em aquíferos do extremo sul do Planalto Meridional, RS. In: SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO CONE SUL, 1, 1993. Gramado. **Anais**, ABRH: Porto Alegre, 1993. v.4, p. 539-548.

LISBOA, Nelson Amoretti. **Fácies, estratificação hidrogeoquímica e seus controladores hidrogeológicos em unidades hidrogeológicas do Sistema Aquífero Serra Geral na Bacia do Paraná, Rio Grande do Sul**. 135 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 1996.

MACHADO, José Luiz Flores. **Compartimentação Espacial e Arcabouço Hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul**. 130 f. Tese (Doutorado em Geologia) - Curso de Pós-Graduação em Geologia, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo. 2005.

MARIMON, Maria Paula; ROISENBERG, Ari; SUHOGUSOFF, Alexandra; VIERO, Antônio Pedro. Hydrogeochemistry and statistical analysis applied to understand fluoride provenance in the Guarani Aquifer System, Southern Brazil. **Environmental Geochemistry and Health**. V. 35, p. 391-403. 2013.

MIDUGNO, Rafael. **Análise geoquímica comparativa entre arroios do Município de Porto Alegre e corpos d'água da Bacia Hidrográfica do Lago Guaíba, Rio Grande do Sul, Brasil**. 152 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2012.

MILANI, Edson; MELO, José Henrique; FERNANDES, Luis Alberto; FRANÇA, A. 2007. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobras**. V. 15 (2), p. 265-287.

MIRLEAN, Nicolai; ROBINSON, Daniel; KAWASHITA, Koji; VIGNOL, Maria Lidia; CONCEIÇÃO, Rommulo; CHEMALE, Farid. Identification of Local Sources of Lead in Atmospheric Deposits in an Urban Area in Southern Brazil Using Stable Lead Isotope Ratios. **Atmospheric Environment**. V. 39, p. 6204-6212. 2005.

MURADÁS, Kellen; WOHL, Osmar; WOJAHN, Daniel. 2011. Levantamento de dados geomorfológicos e hidrogeológicos para mapeamento de vulnerabilidade de contaminação do Aquífero Guarani nos Municípios de Portão e Estância Velha/RS utilizando o método DRASTIC. **Revista Ambiente & Água**. V 5. 2010.

NANNI, Arthur; ROISENBERG, Ari; FACHEL, Jandyra; MESQUITA, Gilberto; DANIELI, Cristiano. Fluoride characterization by principal component analysis in the hydrochemical facies of Serra Geral Aquifer System in Southern Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, RJ, v. 80, n 4, p. 693-702. 2008.

NANNI, Artur; ROISENBERG, Ari; MARIMON, Maria Paula; VIERO, Antônio Pedro. The hydrochemical facies and anomalous fluoride content in the Serra Geral aquifer system, southern Brazil: a GIS approach with tectonic and principal component analysis. **Environmental Geology**. V. 58, p. 1247-1255. 2009.

PACHECO, José Wagner Faria. Guia Técnico Ambiental de Curtumes. São Paulo: CETESB, 2005. 107 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 25 de março de 2015.

PATTERSON, Clair; SETTLE, Dorothy; GLOVER, Barbara. Analyses of lead in polluted coastal seawater. **Marine Chemistry**, v. 4, p. 305-319. 1976.

PEATE, David. The Paraná-Etendeka Province. In: J. J. Mahoney and M. F. Coffin (eds.) **Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism**. Washington, D. C. American Geophysical Union. 1997.

POTOT, Cécile; FÉRAUD, Gilbert; SCHÄRER, Urs; BARATS, Aurelie; DURRIEU, Gael; LE POUPON, Christophe; TRAVI, Yvez; SIMLER, Roland. Groundwater and river baseline quality using major, trace elements, organic carbon and Sr–Pb–O isotopes in a Mediterranean catchment: The case of the Lower Var Valley (south-eastern France). **Journal Hydrology**. V. 472-473, p. 126-147. 2012.

REGINATO, Pedro Antônio Roehe; STRIEDER, Adelir José. Caracterização Hidroquímica dos Aquíferos Fraturados da Formação Serra Geral na Região Nordeste do Estado do Rio Grande Do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 13. Cuiabá, 2004. **Anais..** São Paulo: ABAS. 1 CD-ROM.

RODRIGUES, Maria Lúcia Kolowski e FORMOSO, Milton Luiz Laquintinie. Geochemical Distribution of Selected Heavy Metals in Stream Sediments Affected by Tannery Activities. **Water Air Soil Pollution**. V. 169, p. 167-184. 2006.

ROBAINA, Luis Eduardo; FORMOSO Milton Luis Laquintinie; PIRES, Carlos Alberto. Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental – Vale do rio dos Sinos, RS. **Revista do Instituto Geológico**. V. 23, p. 35-47. 2002.

SCHERER, Claiton Marlon Santos. **Análise estratigráfica e litofaciológica da Formação Botucatu (Neocomiano) no Estado do Rio Grande do Sul**. 1998. 208 p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

RODRIGUES, Maria Lúcia Kolowski e FORMOSO, Milton Luiz Laquintinie. Heavy metals in recent sediments and bottom-fish under the influence of tanneries in South Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**. v 176, n 1, p 307–327. 2006.

ROISENBERG, Ari e VIERO, Antônio Pedro. O vulcanismo mesozoico da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul. In: Holz, M; De Ros, L. F..**Geologia do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: CIGO/UFRGS, 2000. p. 355-374.

SANFORD, Robert e LANGE, Frederico. Basin-study approach to oil evaluation of Paraná miogeosyncline, south Brazil. **AAPG Bulletin**, v. 44, p.1316-1370. 1960.

SCHEIBE, Luis Fernando; HIRATA, Ricardo. O contexto tectônico dos sistemas aquíferos Guarani e Serra Geral em Santa Catarina: uma revisão. In: Congresso Brasileiro de águas Subterrâneas, 15, 2008, Natal. **Anais do XV Congresso Brasileiro de águas Subterrâneas**. Natal: Associação Brasileira de águas Subterrâneas, 2008.

SILVÉRIO, Ruben; MÜHLMANN, Hilton; TOMMASI, E.; MEDEIROS, Rodi Avila; DAEMON, Roberto Ferreira; NOGUEIRA, Antônio. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, 1974. Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: UNISSINOS, 1974. V. 1, p.41-65..

SILVÉRIO SILVA, José Luiz; HIRATA, Ricardo César Aoki; FLORES, Eder Lisandro de Moraes; DRESSLER, Valderi Luiz. Novas Hipóteses sobre a Origem do Flúor no Sistema Aquífero Guarani na Depressão Central Gaúcha, Brasil. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 12. 2002. São Paulo. **Anais...** ABAS: São Paulo. 2002.

SPSS for Windows user's guide, version 8.0: SPSS Inc. Chicago, 1998. Conjunto de programas.

STEWART, Kathy; TURNER, Simon; KELLEY, Simon; HAWKESWORTH, Cris; KIRSTEIN, Linda; MANTOVANI, Marta. 3-D,  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  geochronology in the Paraná continental flood basalt province. **Earth and Planetary Letters**. V. 143, p. 95-109. 1996.

SZIKSZAY, Maria; TEISSEDRE, Jean Marie; BARNER, Uri; MATSUI, Eiichi. Geochemical and isotopic characteristics of spring and groundwater in the State of São Paulo, Brazil. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v.54, p. 23-32. 1981.

UNISSINOS - Universidade do Vale do Rio dos Sinos. Plano de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos – Meta 3: Síntese da Situação Atual dos Recursos Hídricos. São Leopoldo, 2008. 149 p.

WARD, Joe. Hierarchical grouping to optimize an objective function. **Journal of American Statistical Association**. V. 69, p .236-244. 1963.

WARREN, Lucas Veríssimo; ALMEIDA, Renato Paes; HACHIRO, Jorge; MACHADO, Romulo; ROLDAN, Luís Fernando; STEINER, Samar dos Santos; CHAMANI, Marlei Antônio. Evolução sedimentar da Formação Rio do Rasto (Permo-Triássico da Bacia do Paraná) na porção centro sul do estado de Santa Catarina, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**. V. 38, p. 213-227. 2008.

WASHBURNE, Chester Wesley. Petroleum geology of the state of São Paulo. **Boletim do Instituto Geográfico e Geológico**, v. 22, p. 282. 1930.

WHITE, Israel Charles. 1908. Relatório final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil. Rio de Janeiro: DNPM , 1988. p.1-617.

## ANEXOS

### ANEXO 1: Perfil estratigráfico dos poços amostrados

Poço	de (m)	até (m)	Descrição
AR-02	0	3	Sedimento arenoso marrom
	3	7	Sedimento areno siltoso esbranquiçado
	7	11	Sedimento arenoso amarelado
	11	26	Arenito fino rosado --- EAI
	26	58	Arenito fino silicificado rosado --- <b>EA</b>
	58	65	Diabásio cinza escuro
	65	92	Arenito silicificado avermelhado
	92	95	Folhelho avermelhado
	95	114	Arenito médio branco a rosado --- <b>EA</b>
	114	126	Arenito rosado
	126	133	Arenito silicificado avermelhado
	133	146	Siltito marrom escuro
	146	166	Siltito cinza esverdeado
	166	201	Arenito fino rosado
	201	214	Arenito marrom escuro
214	220	Arenito cinza esverdeado --- <b>EA</b>	
CB-01	0	8	Sedimento arenoso marrom escuro
	8	11	Sedimento argilo arenoso marrom claro
	11	20	Sedimento arenoso rosado
	20	89	Arenito com argila rosado
	89	15	Arenito médio rosado
	156	186	Arenito fino avermelhado
CB-02	0	3	Sedimento arenoso rosado
	3	11	Sedimento areno argiloso rosado
	11	22	Sedimento arenoso amarelado
	22	28	Sedimento arenoso friável rosado
	28	91	Arenito médio avermelhado --- <b>EA</b>
	91	100	Arenito fino rosado
CL-02	0	3	Solo argiloso marrom claro com raízes
	3	5	Sedimento argilo arenoso avermelhado c/ fragmentos de basalto
	5	13	Basalto cinza claro
	13	26	Basalto cinza claro compacto
	26	31	Basalto cinza escuro compacto
	31	63	Basalto castanho

	63	71	Basalto castanho com pigmentos brancos
	71	75	Basalto cinza
	75	81	Basalto cinza com pigmentos brancos
	81	87	Arenito fino rosado --- <b>EA</b>
	87	129	Arenito fino avermelhado --- <b>EA</b>
	129	150	Arenito fino rosado
<b>CL-03</b>	0	5	Sedimento silto argiloso marrom escuro
	5	8	Basalto marrom
	8	21	Basalto cinza escuro
	21	24	Basalto amigdalóide marrom escuro
	24	45	Basalto cinza escuro --- <b>EA</b>
	45	49	Basalto marrom
	49	56	Basalto cinza escuro
	56	66	Basalto marrom
	66	81	Basalto amigdalóide marrom escuro
	81	102	Basalto cinza escuro
	102	106	Basalto amigdalóide marrom escuro --- <b>EA</b>
	106	120	Basalto marrom escuro
<b>CAN-03</b>	0	3	Sedimento arenoso rosado
	3	6	Sedimento silto argiloso amarelado
	6	27	Sedimento areno argiloso rosado
	27	36	Arenito bege --- <b>EA</b>
	36	39	Arenito silicificado marrom escuro
	39	42	Argilito avermelhado
	42	55	Siltito avermelhado --- <b>EA</b>
	55	58	Siltito esverdeado
	58	64	Arenito fino rosado
	64	79	Siltito rosado
	79	88	Folhelho marrom escuro
	88	110	Folhelho cinza escuro --- <b>EA</b>
	110	126	Folhelho cinza esverdeado
126	130	Folhelho cinza escuro	
<b>CAN-50</b>	0	4	Solo argiloso amarelado
	4	8	Sedimento silto argiloso amarelo esverdeado
	8	14	Sedimento argiloso bege
	14	25	Sedimento silto argiloso cinza
	25	31	Folhelho cinza
	31	38	Folhelho marrom escuro
	38	61	Diabásio cinza escuro
	61	111	Folhelho cinza --- <b>EA</b>
111	121	Folhelho silicificado cinza escuro --- <b>EA</b>	

<b>CAN-30</b>	0	5	Sedimento areno argiloso cor avermelhada
	5	11	Sedimento areno argiloso cor rosado
	11	14	Sedimento argilo arenoso de cor bege
	14	19	Sedimento argilo siltoso cor bege
	19	25	Sedimento areno siltoso cor bege
	25	30	Sedimento argiloso de cor bege
	30	34	Sedimento arenoso pouco argiloso rosado
	34	44	Sedimento arenoso de cor amarelada
	44	72	Folhelho cor cinza escuro
	72	94	Diabásio cor cinza escuro
	94	97	Diabásio cor cinza claro
	97	102	Folhelho cor cinza escuro
	102	109	Diabásio cor cinza escuro
	109	142	Folhelho cor cinza escuro
	142	146	Siltito cor cinza claro
146	150	Arenito silicificado cor cinza	
<b>CAN-04</b>	0	4	Siltito marrom escuro
	4	10	Sedimento areno siltoso cor amarelada
	10	38	Sedimento argiloso cor rosada
	38	59	Siltito cor avermelhada
	59	65	Arenito cor avermelhada
	65	73	Siltito marrom escuro
	73	93	Folhelho amarelado
	93	112	Siltito marrom escuro
	112	165	Folhelho cinza escuro
	165	178	Diabásio cinza escuro
	178	218	Siltito cinza claro
	218	227	Arenito fino cor cinza
	227	243	Arenito bege
	243	249	Folhelho marrom escuro avermelhado
	249	292	Arenito conglomerático cinza esverdeado
292	301	Arenito conglomerático bege	
301	306	Granito cinza	
<b>CR-6938</b>	0	72	Arenito médio
<b>CR-6930</b>	0	3	Solo
	3	118	Basalto
	118	140	Arenito médio
<b>CR-6941</b>	-	-	-
<b>CR-6936</b>	0	5,5	Solo
	5,5	140	Basalto
	140	156	Arenito médio <b>EA</b>

<b>EV-17441</b>	0	15	Solo cinza amarronzado
	15	110	Arenito fino amarelo avermelhado
<b>EV-12501</b>	0	30	Solo
	30	90	Arenito médio
<b>FZB</b>	0	12	Argilito marrom
	12	16	Argilito amarelo avermelhado
	16	78	Arenito médio amarelo alaranjado
	78	86	Folhelho marrom
	86	90	Arenito médio amarelo alaranjado
	90	102	Folhelho marrom
	102	108	Arenito médio amarelo alaranjado
	108	116	Folhelho marrom
	116	150	Arenito médio amarelo alaranjado
<b>IG-11</b>	0	3	Sedimento argilo siltoso cinza
	3	5	Sedimento arenoso amarelado
	5	8	Seixos em matriz arenosa amarelado
	8	21	Arenito rosado --- EAI
	21	74	Arenito avermelhado --- EA
	74	78	Folhelho avermelhado
	78	85	Arenito médio rosado
	85	91	Arenito fino avermelhado
	91	100	Folhelho avermelhado
<b>NHZ-01</b>	0	4	Solo marrom claro
	4	12	Sedimento arenoso rosado
	12	29	Arenito fino rosado
	29	36	Arenito médio rosado --- EA
	36	77	Arenito fino a médio rosa a bege
	77	95	Arenito fino silicificado avermelhado --- EA
	95	107	Arenito fino a médio avermelhado
	107	112	Arenito fino a médio branco vítreo --- EA
	112	130	Arenito fino rosa claro --- EA
130	138	Arenito fino com silte avermelhado	
<b>NHZ-04</b>	0	3	Solo marrom claro
	3	24	Basalto homogêneo cinza escuro --- EA
	24	47	Basalto cinza com mineralizações de cor esbranquiçada
	47	53	Basalto marrom
	53	61	Basalto homogêneo cinza
	61	82	Basalto castanho com mineralizações
	82	94	Basalto pouco fraturado cinza escuro --- EA
	94	114	Basalto marrom

	114	124	Basalto cinza escuro
	124	138	Basalto marrom escuro
	138	250	Arenito avermelhado --- <b>EA</b>
<b>NH-01</b>	0	4	Solo areno argiloso
	4	9	Sedimento arenoso com argila bege
	9	23	Arenito fino com argila rosado
	23	59	Arenito fino a médio silicificado rosado --- <b>EA</b>
	59	77	Arenito conglomerático marrom escuro
	77	88	Siltito avermelhado
	88	92	Arenito conglomerático marrom escuro
	92	99	Arenito silicificado cinza esverdeado a branco
	99	110	Folhelho rosado
	110	115	Siltito rosado
115	120	Folhelho rosado	
<b>NH-07</b>	0	6	Sedimento areno argiloso avermelhado
	6	53	Sedimento arenoso com silte rosado --- EAI
	53	94	Arenito conglomerático friável avermelhado
	94	150	Arenito fino a médio marrom escuro --- <b>EA</b>
<b>PA-01</b>	0	4	Solo silto argiloso marrom claro
	4	7	Basalto alterado castanho
	7	14	Basalto homogêneo cinza
	14	42	Arenito silicificado rosado
	42	200	Arenito silicificado avermelhado --- <b>EA</b>
<b>PO-02</b>	0	6	Sedimento areno argiloso avermelhado
	6	13	Sedimento arenoso amarelado
	13	48	Arenito médio rosado --- <b>EA</b>
	48	59	Arenito silicificado avermelhado
	59	72	Arenito pouco friável rosado --- <b>EA</b>
	72	126	Arenito fino a médio rosado --- <b>EA</b>
<b>RI-7375</b>	-	-	-
<b>RO-7388</b>	0	3	Areia siltosa marrom
	3	6	Areia argilosa cinza
	6	55	Arenito bege a rosado --- <b>EA</b>
	55	78	Arenito médio vermelho
	78	91	Arenito médio rosado
<b>RO-7392</b>	0	5	Sedimento argiloso marrom com pedregulhos
	5	13	Basalto homogêneo cinza escuro
	13	78	Basalto cinza a castanho --- <b>EA</b>
	78	102	Basalto verde acinzentado --- <b>EA</b>
	102	108	Basalto homogêneo cinza escuro
	108	114	Basalto cinza amarronzado

	114	150	Basalto verde acinzentado
<b>SF-6987</b>	0	30	Basalto
<b>SF-7003</b>	0	45	Basalto
<b>SL-01</b>	0	4	Solo rosado
	4	8	Sedimento arenoso amarelado
	8	15	Sedimento areno argiloso marrom escuro
	15	21	Seixos em matriz arenosa marrom escuro
	21	35	Arenito fino a médio avermelhado
	35	49	Arenito conglomerático avermelhado
	49	55	Folhelho avermelhado
	55	59	Arenito fino silicificado rosado
	59	106	Arenito fino avermelhado
	106	111	Siltito avermelhado
	111	135	Arenito marrom escuro --- <b>EA</b>
	135	139	Folhelho marrom escuro
	139	142	Folhelho rosado
	142	150	Folhelho marrom escuro
<b>SL-08</b>	0	11	Sedimento arenoso com argila marrom
	11	29	Sedimento arenoso com argila rosado
	29	45	Arenito fino rosado
	45	67	Arenito médio marrom a rosa claro
	67	119	Arenito silicificado rosado
	119	143	Arenito médio marrom a rosa claro - <b>EA</b>
	143	159	Arenito silicificado avermelhado
	159	189	Arenito silicificado vermelho escuro
	189	195	Folhelho avermelhado
	195	200	Arenito vermelho escuro
<b>SL-13</b>	0	4	Sedimento arenoso marrom escuro
	4	14	Sedimento arenoso rosado
	14	81	Arenito médio silicificado avermelhado
	81	89	Folhelho avermelhado
	89	102	Arenito silicificado marrom escuro --- <b>EA</b>
	102	117	Arenito rosado
	117	122	Arenito silicificado marrom escuro
	122	134	Argilito avermelhado
	134	147	Arenito silicificado avermelhado
	147	155	Argilito avermelhado
	155	165	Siltito rosado

	165	180	Arenito avermelhado --- <b>EA</b>
	180	188	Arenito silicificado avermelhado
	188	193	Siltito silicificado avermelhado
	193	202	Arenito avermelhado
<b>SAP-03</b>	0	3	Sedimento areno siltoso marrom escuro
	3	12	Basalto marrom
	12	34	Basalto cinza escuro
	34	39	Basalto marrom escuro
	39	69	Basalto cinza escuro
	69	74	Basalto com cristais de quartzo marrom escuro
	74	98	Basalto cinza escuro
	98	105	Basalto marrom escuro
	105	180	Basalto cinza escuro
	180	193	Basalto cinza
	193	200	Arenito rosado --- <b>EA</b>
<b>TAQ-03</b>	0	8	Basalto alterado cinza
	8	16	Basalto homogêneo cinza escuro
	16	19	Basalto amigdalóide marrom escuro
	19	21	Basalto marrom
	21	30	Basalto cinza escuro
	30	36	Basalto amigdalóide cinza
	36	40	Basalto cinza escuro
	40	45	Basalto marrom
	45	128	Basalto cinza escuro e marrom
	128	137	Basalto amigdalóide marrom escuro
	137	213	Basalto avermelhado, cinza escuro e marrom
	213	300	Arenito médio a grosso rosa claro a bege --- <b>EA</b>
<b>TAQ-09</b>	0	4	Solo marrom claro
	4	10	Sedimento siltito arenoso marrom
	10	18	Arenito fino rosado
	18	49	Arenito silicificado fino avermelhado
	49	121	Arenito silicificado médio a fino rosado
	121	145	Arenito silicificado fino avermelhado
	145	154	Argilito avermelhado
	154	177	Arenito fino avermelhado
	177	201	Arenito rosado
	201	213	Argilito avermelhado
	213	220	Arenito médio avermelhado --- <b>EA</b>
<b>TAQ-14</b>	0	7	Sedimento areno argiloso cinza amarelado
	7	23	Basalto cinza escuro
	23	31	Basalto homogêneo cinza a castanho

	31	46	Basalto cinza com cristais de quartzo
	46	53	Basalto castanho
	53	72	Basalto homogêneo cinza --- <b>EA</b>
	72	90	Arenito fino avermelhado --- <b>EA</b>
<b>SAP-09</b>	0	3	Solo
	3	47	Arenito cor rosada
	47	72	Arenito silicificado cor rosada
	72	89	Arenito cor rosada
	89	107	Arenito fino marrom escuro
	107	124	Folhelho cor marrom escuro
	124	136	Folhelho cor cinza
	136	139	Arenito cor avermelhada -- <b>EA</b>
	139	149	Arenito cor cinza esverdeado
	149	162	Arenito cor marrom escuro -- <b>EA</b>
	162	168	Siltito cor marrom escuro

ANEXO 2: coordenadas geográficas dos pontos de coletas e valores de parâmetros físico-químicos de amostras de água superficial e subterrânea

<b>Água superficial</b>					
<b>Amostra</b>	<b>UTM N</b>	<b>UTM E</b>	<b>pH</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Condutividade (mS/s)</b>
RS-01	6707200	555395	8,2	14,3	0,04
RS-02	6715904	518774	6,8	17,9	0,18
RS-03	6712076	529776	7,4	28,5	0,21
RS-05	6715444	495693	7	27	0,15
RS-06	6707903	485663	6,2	26,5	0,19
RS-08	6694784	476548	8,5	26,9	0,27
RR	6727391	555615	8,6	21,3	0,12
RP	6741711	523198	8,6	14,7	0,09
<b>Efluente de Indústrias de Couro</b>					
<b>Amostra</b>	<b>UTM N</b>	<b>UTM E</b>	-	-	-
C-01	6741924	479507	-	-	-
C-03	6713635	476400	-	-	-
C-07	6735314	521320	-	-	-
<b>Efluente de Aterros Sanitários</b>					
<b>Amostra</b>	<b>UTM N</b>	<b>UTM E</b>	-	-	-
AI-03	6732340	520679	-	-	-
AS-01	6720854	487458	-	-	-

<b>Água Subterrânea</b>					
<b>Amostra</b>	<b>UTM N</b>	<b>UTM E</b>	<b>pH</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Condutividade (mS/s)</b>
CAN-30	6691992	483880	8,6	22,7	0,53
SF-7003	6742803	538371	6,6	19,7	0,22
SF- 6987	6738570	502309	7,4	17,4	<
RO-7388	6717613	532711	6,9	22,1	0,3
RO-7392	6724665	545810	7,2	23,3	0,28
RI-7375	6720405	553694	8	22,8	0,52
NHZ- 04	6727781	513344	8,2	21,8	0,46
NHZ- 01	6727200	508300	7,2	21,6	0,34
CB-01	6716765	492231	6,8	23,1	0,13
CB-02	6716480	493860	6,8	26,1	0,27
SL-08	6713771	482230	6,2	21,5	0,14
PO-02	6711552	475134	6,6	21,8	0,27
FZB	6703364	483790	9,1	22	0,64
EV-12501	6718429	480481	8,2	22,6	0,44
EV-17441	6720235	483336	7,1	22,2	0,39
SAP-09	6704790	542206	7	19,7	0,56
SAP-03	6696269	555117	7,84	23,7	0,51
CR-6938	6705873	553732	7,4	20,5	0,43
CR-6930	6700528	558887	7,7	22,6	0,42
CR-6941	6702253	560136	7,2	20,6	0,29
CR-6936	6707472	557772	7,2	20,6	0,29
IG-11	6725973	518831	7,8	19,8	0,36
CL-03	6743878	522258	8	20,2	0,34
TAQ-14	6723230	522373	7,1	21	0,42
TAQ-09	6719613	519967	8,8	22,9	1,32
AR-02	6723790	506477	9	21,7	0,46
NH-07	6714064	486000	6,8	23,2	0,1
NH-01	6708544	497797	7	22,4	0,61
SL-01	6706090	485966	8	22,8	0,32
SL-13	6705577	486724	8,8	22,4	0,61
CAN-03	6681778	497758	8	23,3	0,35
CAN-04	6694674	484576	8	23,8	0,4
CAN-50	6693028	484247	8,9	26,9	0,6
CL-02	6747168	523226	7,75	21,8	0,43
PA-01	6713457	514598	8,6	21,3	0,12
TAQ-03	6726324	524874	7,1	21,8	0,41