

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

LAURA MENEZES DA SILVEIRA

ESTUDO SOBRE A OCORRÊNCIA DE ARSÊNIO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
DO SISTEMA AQUÍFERO SERRA GERAL, NO MUNICÍPIO DE CERRO LARGO –
RS

PORTO ALEGRE

2019

LAURA MENEZES DA SILVEIRA

ESTUDO SOBRE A OCORRÊNCIA DE ARSÊNIO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
DO SISTEMA AQUÍFERO SERRA GERAL, NO MUNICÍPIO DE CERRO LARGO –
RS

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Antonio Roehe Reginato

Supervisor: Geól. Maiquel Kochhann Lunkes

PORTO ALEGRE

2019

CIP - Catalogação na Publicação

da Silveira, Laura Menezes
Estudo sobre a ocorrência de arsênio nas águas
subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral, no
município de Cerro Largo - RS / Laura Menezes da
Silveira. -- 2019.
107 f.
Orientador: Pedro Antonio Roehe Reginato.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Geociências, Curso de Geologia, Porto Alegre,
BR-RS, 2019.

1. Água subterrânea. 2. Arsênio. 3. Sistema
Aquífero Serra Geral. 4. Mistura de águas. 5.
Agroquímicos. I. Reginato, Pedro Antonio Roehe,
orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

A produção deste trabalho não é fruto somente da minha vida acadêmica, mas também de toda a base que, privilegiadamente, carrego comigo. Agradeço profundamente a todo o apoio que minha família me proporciona desde sempre, permitindo que eu busque o que me faz feliz, me incentivando a cada passo. Ao meu pai, Julio, que me ajudava com os temas de matemática e me ensinou desde pequena a questionar tudo. À minha mãe, Joycela, que me ajudava com o português e é a pessoa mais alto astral e coração aberto que conheço. À minha irmã, Luísa, que me ensinou a ler e me acolheu na cidade grande, me passando muitos ensinamentos. E ao meu irmão, Leonardo, que me instigou a utilizar a lógica através das invenções mais mirabolantes, cuja criatividade me é admirável. À eles, agradeço pelo caráter, pela simplicidade, pelos acampamentos em família e por todo o amor.

Agradeços aos colegas da geologia, em especial aos amigos da 36, por todos os trabalhos de campo, a parceria e a amizade, que levarei comigo para sempre.

Ao Lucas, meu grande companheiro, colega, amigo, amor, por quem tenho profunda admiração e que sempre me inspirou a ser uma pessoa melhor. Agradeço a todos os momentos desses 6 anos juntos, pelas conversas geológicas, pelo companheirismo, aventuras, sonhos compartilhados, lealdade, planos. Te amo.

Agradeço à UFRGS e aos professores da Geologia, por todos os ensinamentos e vivências compartilhadas. Um agradecimento em especial ao meu orientador Pedro Reginato, que sempre esteve disposto a ajudar, sendo um grande incentivador dos seus alunos, e que para mim é um exemplo de geólogo, professor e pessoa, a quem tenho grande admiração e eterna gratidão.

Agradeço à CORSAN por ceder os dados e colaborar com este trabalho, e ao meu supervisor Maiquel Lunkes, por toda a ajuda e esclarecimentos sempre que precisei.

Ao Carlinhos, da prefeitura de Cerro Largo, pela importantíssima ajuda no trabalho de campo e pelas informações passadas.

Aos colegas e chefes da Profill Engenharia e Ambiente S.A., pela convivência, pelos muitos ensinamentos, e pela amizade, tornando meu dia a dia mais leve.

Ao universo.

RESUMO

O município de Cerro Largo, RS, tem seu abastecimento público de água realizado através de poços da Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN) e de poços da Prefeitura Municipal. Análises da água desses poços identificaram teores de arsênio acima do Valor Máximo Permitido, estipulado na Portaria Ministério da Saúde Nº 2.914/2011 (revogada e consolidada na Portaria de Consolidação Nº 5/2017), como 0,01 mg/L. O presente trabalho caracterizou a hidrogeologia da área de estudo e realizou um panorama da ocorrência de arsênio nas águas subterrâneas da região. Para isso foram realizados avaliações e caracterizações hidrogeológicas e hidroquímicas, bem como do uso e ocupação do solo por atividades agrícolas e sobre os agroquímicos utilizados. Os resultados indicaram que as águas subterrâneas da região estão associadas a aquíferos fraturados do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG), cuja captação é feita por poços tubulares, apresentando profundidade média de 137 m, nível estático médio de 23,5 m e vazão média de 15,3 m³/h. As águas podem ser Bicarbonatadas Cálcicas ou Magnesianas, Bicarbonatadas Sódicas ou Bicarbonatadas Mistas e apresentam pH médio de 7,81 e CE de 343,3 µS/cm. Além disso, os resultados apontaram para provável mistura de águas do SASG com aquíferos sotopostos, baseado na ocorrência de estruturas favoráveis e afinidades hidroquímicas, sendo esta a hipótese mais provável para a origem do arsênio. Não foi verificada uma correlação espacial entre as áreas agrícolas e as ocorrências de arsênio, uma vez que os poços com essas concentrações anômalas localizam-se na área urbana. Porém, foi verificado que as águas subterrâneas podem sofrer influência antrópica, pois foram identificadas alterações na qualidade da água, que estão provavelmente relacionadas com as atividades agrícolas. Assim, como a atividade agrícola é muito expressiva na região, com uso intensivo de agroquímicos que contém arsênio na sua composição, a hipótese de origem do arsênio por atividades agrícolas não pode ser descartada. Recomenda-se, portanto, a realização de mais estudos acerca do tema na região.

Palavras-chave: água subterrânea, arsênio, Sistema Aquífero Serra Geral, mistura de águas, agroquímicos.

ABSTRACT

The city of Cerro Largo, located in the northwest of Rio Grande do Sul State, South of Brazil, has its public water supply made by drilled wells of the State Sanitation Company and the city hall. The wells are located in fractures of volcanic rocks of the Serra Geral Aquifer System. Water analysis made by the company in these wells identified arsenic content higher than the Maximum Acceptable Value for this parameter, established as 0,01 mg/L for drinking water in the federal legislation (Health Ministry Ordinance number 2.914/2011). The present study characterized the hydrogeology and made an overview of the occurrence of arsenic in groundwater in the region. Hydrogeological and hydrogeochemical evaluations and characterization were carried out, as well as the soil use and occupation by agricultural activities and its agrochemicals. The results indicated that the region's groundwater is associated with fractured aquifers, which are captured by tubular wells, with an average depth of 137 meters, an average static level of 23,5 m and an average flow rate of 15,3 m³/h. The waters may be Calcic or Magnesian Bicarbonate, Sodium Bicarbonate or Mixed Bicarbonate and have an average pH of 7.81 and EC of 343.3 μ S / cm. In addition, the results suggest the occurrence of mixing waters of SASG with superposed aquifers, based on favorable structures and hydrochemical affinities, which is the most probable hypothesis for arsenic origin. There was no spatial correlation between agricultural areas and arsenic occurrences, since wells with these anomalous concentrations are located in the urban area. However, it was found that groundwater can be influenced by anthropic, because changes in water quality were identified, which are probably related to agricultural activities. Thus, as agricultural activity is very significant in the region, with intensive use of arsenic-containing agrochemicals in its composition, the hypothesis of arsenic origin by agricultural activities cannot be ruled out. Therefore, further studies on the subject in the region are recommended.

Keywords: groundwater, arsenic, Serra Geral Aquifer System, water mixture, agrochemicals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa do estado do Rio Grande do Sul com a indicação, em azul, dos municípios atendidos pela CORSAN. (Fonte: CORSAN, 2017)	12
Figura 2 – Localização dos poços com teores anômalos de arsênio, no noroeste do Rio Grande do Sul.....	14
Figura 3 – Localização do município de Cerro Largo, no Rio Grande do Sul e na América do Sul.....	15
Figura 4 – Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná (Milani, 2004).	17
Figura 5 – Unidades hidrogeológicas que condicionam o SASG (Lisboa, 1996).	23
Figura 6 – Mapa Hidrogeológico do Estado do Rio Grande do Sul (modificado de Machado & Freitas, 2005a).....	24
Figura 7 – Descontinuidades primárias em vulcanitos básicos do SASG (Leinz, 1966, modificado por Lisboa et al., 2004).	25
Figura 8 – Rejeito de 800 metros no SAG originado pelo Sistema de Falhamento Terra de Areia – Posadas (Machado, 2005).	26
Figura 9 – Diagrama de Piper para o SASG I e II, parte 1 (Machado e Freitas, 2005).	28
Figura 10 – Diagrama de Piper para o SASG I e II, parte 2 (Machado e Freitas, 2005).	28
Figura 11 – Classificação hidroquímica e potencial hidrogeológico das águas subterrâneas da Bacia Hidrográfica dos Rios Turvo – Santa Rosa – Santo Cristo (Freitas et al., 2012).	31
Figura 12 – Ilustração do modelo conceitual dos mecanismos de recarga do SASG, da relação interaquíferos com o SAG e Pré-SAG, bem como os tipos hidrogeoquímicos resultantes (Freitas, 2016, modificado de Machado & Freitas, 2000).	34
Figura 13 – Efermidades causadas pela ingestão de As por humanos e animais (traduzido de Lena et al., 2014 em Shankar et al., 2014).....	38
Figura 14 – Arsênio na formulação de pesticidas em comparação com os valores permitidos na água na união européia e no guia WHO. Este valor também é o permitido pela legislação brasileira. Fonte: Modificado de Defarge (2018).	39
Figura 15 – Metais pesados nas formulações dos pesticidas nas suas diluições recomendadas. Fonte: Modificado de Defarge (2018).	39
Figura 16 – Concentrações de arsênio encontradas para os principais fertilizantes utilizados no Sri Lanka. Fonte: Modificado de Jayasumana et al. (2015).....	41
Figura 17 – Mapa de localização da porção sul do município, com os poços do banco de dados prévio plotados. Os pontos verdes são os poços cujas análises indicaram arsênio, os azuis selênio e/ou vanádio, amarelos análises de diversos parâmetros, e vermelho sem análises.	44
Figura 18 – Análise <i>in situ</i> realizada com a sonda multiparâmetros.....	45
Figura 19 – Amostragem de água dos poços visitados.	46
Figura 20 – Exemplo de perfil de solo descrito, onde é possível verificar a existência de neossolo.....	47
Figura 21 – Método e parâmetros utilizados para a análise do elemento arsênio.	50
Figura 22 – Métodos e parâmetros utilizados para a análise da alcalinidade, cloretos, fluoreto, nitrato, sulfato, Ca, Fe, Mg, Mn, K e Na.	51
Figura 23 – Geologia de Cerro Largo, com a predominância dos basaltos fácies Paranapanema, e ocorrência secundária dos basaltos fácies Gramado. Fonte: CPRM (2007).	53

Figura 24 – Morfologia em “blocos” em afloramento de basalto.	55
Figura 25 – Fraturas verticais identificadas em afloramento de basalto.	55
Figura 26 – Afloramento de corte de estrada apresentando basalto maciço com fraturamento conchoidal.....	56
Figura 27 – Pedreira de basalto apresentando espessura de porções maciças de até 10 metros.	56
Figura 28 – Afloramento de corte de estrada apresentando porção vesicular/amigdalóide de basalto.....	57
Figura 29 – Detalhe de porção vesicular em lajeado de basalto.....	57
Figura 30 – Afloramento de corte de estrada apresentando brecha basáltica.....	58
Figura 31 – Perfil de representação esquemática das litologias existentes no subsolo. Fonte: elaboração própria a partir dos perfis dos poços cadastrados no banco de dados.	59
Figura 32 – A) <i>Hillshade</i> aplicado à imagem ALOS PALSAR utilizado como auxílio ao traçado dos lineamentos; B) Mapa de Lineamentos.	60
Figura 33 – Mapa de Densidade de Lineamentos.	61
Figura 34 – Diagramas de Rosetas representando as direções principais dos lineamentos. A) Diagrama de Rosetas com atribuição de pesos - método do comprimento (com intervalo padrão sugerido pelo AzimuthFinder), conferindo maior representatividade aos lineamentos mais extensos; e B) Diagrama de Rosetas pelo método da frequência, conferindo mesma representatividade aos lineamentos menores e maiores.	61
Figura 35 – Pontos de captação inventariados e cadastrados e seus respectivos usos da água.....	63
Figura 36 – Situação dos pontos cadastrados quanto à operação.	64
Figura 37 – Distribuição do uso da água dos pontos cadastrados.	64
Figura 38 – Poço cacimba.	65
Figura 39 – Fonte de encosta.	65
Figura 40 – Poço tubular da CORSAN.	66
Figura 41 – Poço tubular da Prefeitura Municipal.	66
Figura 42 – Sistema de tratamento de poços, com o uso de tonel para desinfecção por cloração.....	67
Figura 43 – Hidrogeologia do município de Cerro Largo. Fonte: modificado de Machado & Freitas (2005).....	68
Figura 44 – Relação do número de poços por intervalos de profundidade.	69
Figura 45 – Número de poços por intervalo de pH.	74
Figura 46 – Número de poços por intervalo de condutividade elétrica (CE).	75
Figura 47 – Diagrama de Piper para as águas do SASG no município de Cerro Largo.	76
Figura 48 – Diagrama de Stiff para o Grupo I – Águas bicarbonatadas cálcicas.	78
Figura 49 – Diagrama de Stiff para o Grupo II – Águas bicarbonatadas mistas.	79
Figura 50 – Diagrama de Stiff para o Grupo III – Águas bicarbonatadas sódicas (parte 1)...	80
Figura 51 – Diagrama de Stiff para o Grupo III – Águas bicarbonatadas sódicas (parte 2)...	81
Figura 52 – Diagrama de Piper para as águas do SASG em Cerro Largo, com destaque para os poços que apresentaram concentrações de arsênio.	83
Figura 53 – Mapa de localização dos poços cujas águas apresentaram concentrações de arsênio.....	84
Figura 54 – Localização dos pontos utilizados na caracterização hidroquímica das águas subterrâneas de Cerro Largo.	86

Figura 55 – Mapa de densidade de lineamentos e poços com ocorrência de arsênio.	89
Figura 56 – Série histórica do plantio de soja no município de Cerro Largo. Fonte: IBGE (2019)	92
Figura 57 – Mapa de uso do solo do município de Cerro Largo. Fonte: Modificado de Hoffmann et al. (2018)	93
Figura 58 – Mapa pedológico do município de Cerro Largo.	94
Figura 59 – Localização dos poços com concentrações elevadas de arsênio, nitrato, fosfato e hidrazina, no município de Cerro Largo.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos basaltos do Grupo Serra Geral (modificado de Rosseti et al., 2017).	21
Tabela 2 – Coordenadas UTM dos pontos onde foram realizadas medições de estruturas.	62
Tabela 3 – Profundidade das entradas d’água.....	69
Tabela 4 – Número de entradas d’água por intervalos de profundidade.	70
Tabela 5 – Distribuição das profundidades de entradas d’água por quartis.....	70
Tabela 6 – Litologias/estruturas associadas às entradas d’água.	71
Tabela 7 – Resultados da análise do nível estático (NE) nos poços.	72
Tabela 8 – Distribuição das profundidades do NE por quartis.....	72
Tabela 9 – Classificação da produtividade dos aquíferos de acordo com os intervalos de vazão. Fonte: modificado de Diniz (2012).	72
Tabela 10 – Concentrações dos parâmetros utilizados para classificação no Diagrama de Piper, em mg/L.....	77
Tabela 11 – Elementos com concentrações acima do VMP e respectivos pontos.	82
Tabela 12 – Ocorrências de hidrazina, nitrato e fosfato e os respectivos pontos.	85

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1. Problema	13
1.2. Localização	14
1.3. Hipótese	15
1.4. Objetivos	16
2. ESTADO DA ARTE	17
2.1. Contexto Geológico	17
2.1.1. Grupo Serra Geral	19
2.2. Contexto Hidrogeológico e Hidrogeoquímico	22
2.2.1. Relações interaquíferos	32
2.3. Arsênio nas águas subterrâneas	35
2.4. Agroquímicos com arsênio	38
2.5. Solo e lixiviação	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1. Levantamento de Dados Existentes	43
3.2. Trabalho de Campo	44
3.3. Inventário e Cadastramento de Pontos de Captação	47
3.4. Caracterização Geológica	48
3.4.1. Lineamentos	48
3.5. Caracterização Hidrogeológica	49
3.6. Avaliação da Qualidade da Água e da Ocorrência de Arsênio	49
3.7. Avaliação da Origem do Arsênio	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1. Geologia do município de Cerro Largo	53
4.1.1. Análise dos lineamentos	60
4.2. Recursos Hídricos Subterrâneos no Município de Cerro Largo	63
4.3. Hidrogeologia	68
4.4. Avaliação da qualidade da água e da ocorrência do arsênio	74
4.4.1. Qualidade das águas de Cerro Largo	82

4.5.	Avaliação da origem do arsênio	87
4.5.1.	Mistura de águas entre Sistemas Aquíferos.....	87
4.5.1.1.	<i>Arsênio em águas do SAG</i>	87
4.5.1.2.	<i>Condições favoráveis a mistura de águas</i>	88
4.5.1.3.	<i>Características hidroquímicas indicativas de mistura de águas</i>	90
4.5.2.	Contaminação por uso de agroquímicos.....	91
4.5.2.1.	<i>Histórico da região e uso e ocupação do solo</i>	91
4.5.2.2.	<i>Solo</i>	93
4.5.2.3.	<i>Evidências hidroquímicas de antropização (hidrazina, nitrato, fosfato)</i> 95	
5.	CONCLUSÕES.....	98
	REFERÊNCIAS	100

1. INTRODUÇÃO

Os mananciais subterrâneos representam importantes reservas de água doce do planeta. Segundo a Agência Nacional das Águas (ANA, 2018), estima-se que as águas subterrâneas equivalem a aproximadamente 30% do volume total de água doce do mundo, enquanto 69% encontra-se nas geleiras e somente 1% nas águas superficiais. Essa água encontra-se armazenada nos poros e fraturas de rochas no subsolo, tendo seu fluxo condicionado pela permeabilidade do substrato rochoso. A presença dessas duas características (armazenamento e transmissão de água) definem a rocha como um aquífero.

Aliado aos grandes volumes disponíveis nos aquíferos, a qualidade dessas águas é geralmente boa quando relacionada aos limites exigidos na Portaria Ministério da Saúde Nº 2.914/2011 (revogada e consolidada na Portaria de Consolidação Nº 5/2017), de potabilidade das águas, possuindo, num geral, propriedades organolépticas que se enquadram nestes padrões. Porém, a disponibilidade de água nos aquíferos é relacionada a recarga dos mesmos, que se dá por água meteórica (superficial, chuvas) através do solo, rios, fraturas em rochas expostas etc. Assim, apesar de estarem menos vulneráveis a contaminação que as águas superficiais, uma vez que a rocha as protege da exposição direta, as águas subterrâneas também são passíveis de contaminação.

O elemento arsênio (As) é um semi-metal que, em ambiente terrestre, pode assumir diferentes espécies em compostos orgânicos e inorgânicos, sendo os inorgânicos arsenato pentavalente (AsV) e arsenito trivalente (AsIII) as formas mais comuns encontradas nas águas subterrâneas (Shankar et al., 2014; Bundschuh et al., 2008). Nas rochas, este elemento ocorre como constituinte principal de mais de 200 minerais, sendo a Arsenopirita (FeAsS) o mais abundante, estando presente em associações com sulfetos, óxidos, fosfatos, carbonatos e silicatos. A ocorrência deste em aquíferos é relatada em muitos países da América do Sul, podendo ser de origem natural, relacionada às características geológicas da região, ou de origem antrópica, relacionada à produção de metais eletrolíticos e ao uso de agrotóxicos que contém As na agricultura (Bundschuh et al., 2008).

A Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN) realiza o abastecimento público de água de 317 municípios do estado (Figura 1), sendo 40% destes abastecidos exclusivamente por água captada de mananciais subterrâneos (129 municípios) e 29% tanto por água subterrânea como superficial (90 municípios) (Schmidt, 2018). Estes dados conferem às águas do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) um importante e essencial papel no suprimento da demanda hídrica do estado, uma vez que a perfuração de poços neste sistema aquífero predomina em toda a porção centro a norte do estado. O SASG abrange a província geomorfológica planalto meridional, sendo composto pelas rochas vulcânicas da Fm. Serra Geral, topo da sucessão sedimentar-magmática neo-ordoviciano a neocretácica da Bacia do Paraná (Milani & Ramos, 1998). Este sistema aquífero compreende aquíferos fraturados, tendo como porosidade principal as falhas e fraturas.

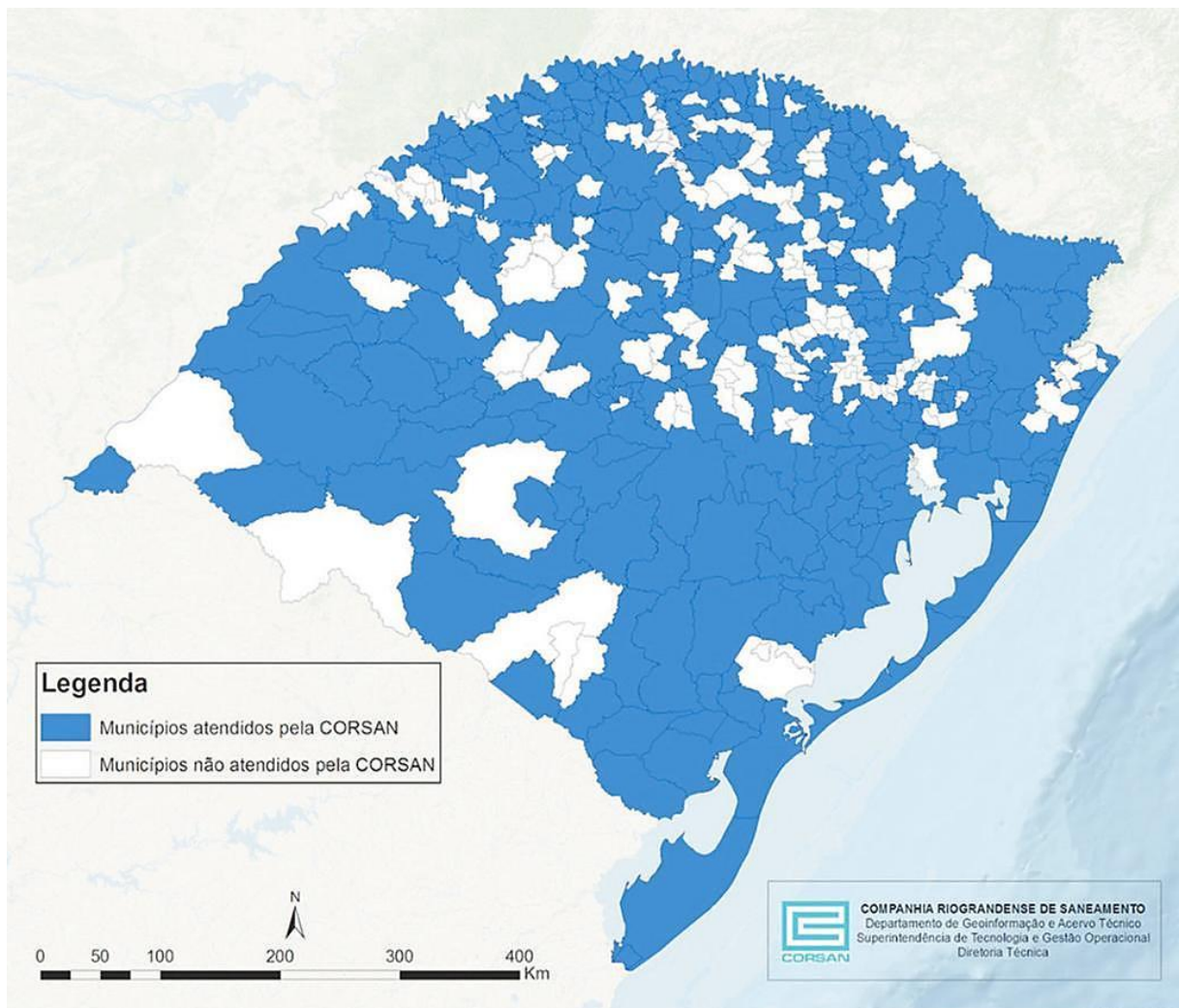


Figura 1 – Mapa do estado do Rio Grande do Sul com a indicação, em azul, dos municípios atendidos pela CORSAN. (Fonte: CORSAN, 2017)

Cerro Largo é um município no noroeste do Rio Grande do Sul cujo abastecimento público é realizado primordialmente por poços tubulares da CORSAN e da Prefeitura Municipal, tendo sido verificado teores anômalos de arsênio (As) em suas águas subterrâneas. Considerando que a água é o principal meio de entrada do As no corpo humano e que a ingestão de águas com arsênio podem causar danos à saúde da população, é de extrema importância a caracterização e compreensão dos fatores causadores destas variações de qualidade da água. O presente trabalho pretende caracterizar a hidrogeologia da área de estudo e realizar um panorama da ocorrência de arsênio nas águas subterrâneas da região, objetivando a determinação da fonte do arsênio para o ambiente. Adicionalmente, este estudo visa contribuir com dados e discussões acerca da contaminação de águas subterrâneas, sendo mais uma ferramenta a ser utilizada para a gestão de recursos hídricos do estado.

1.1. Problema

A problemática envolvida neste estudo deve-se à verificação pela CORSAN de teores de arsênio acima do Valor Máximo Permitido (VMP) pela legislação de potabilidade para consumo humano, de 0,01 mg/L de arsênio, em águas subterrâneas de poços utilizados para abastecimento público. As análises indicaram teores de arsênio que variam de 0,011 mg/L a 0,029 mg/L, em coletas realizadas de 2013 a 2018, em 10 poços tubulares localizados no noroeste do estado, onde situa-se o município de Cerro Largo, objeto deste estudo (Figura 2). A ingestão em excesso de arsênio pode causar graves danos à saúde humana, como lesões dérmicas, câncer de pele e de bexiga e efeitos no sistema cardiovascular em crianças (CETESB, 2017). A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer classifica o arsênio e seus compostos inorgânicos como cancerígenos para o ser humano, e alguns compostos químicos de arsênio como possíveis cancerígenos para o ser humano (IARC, 2012).

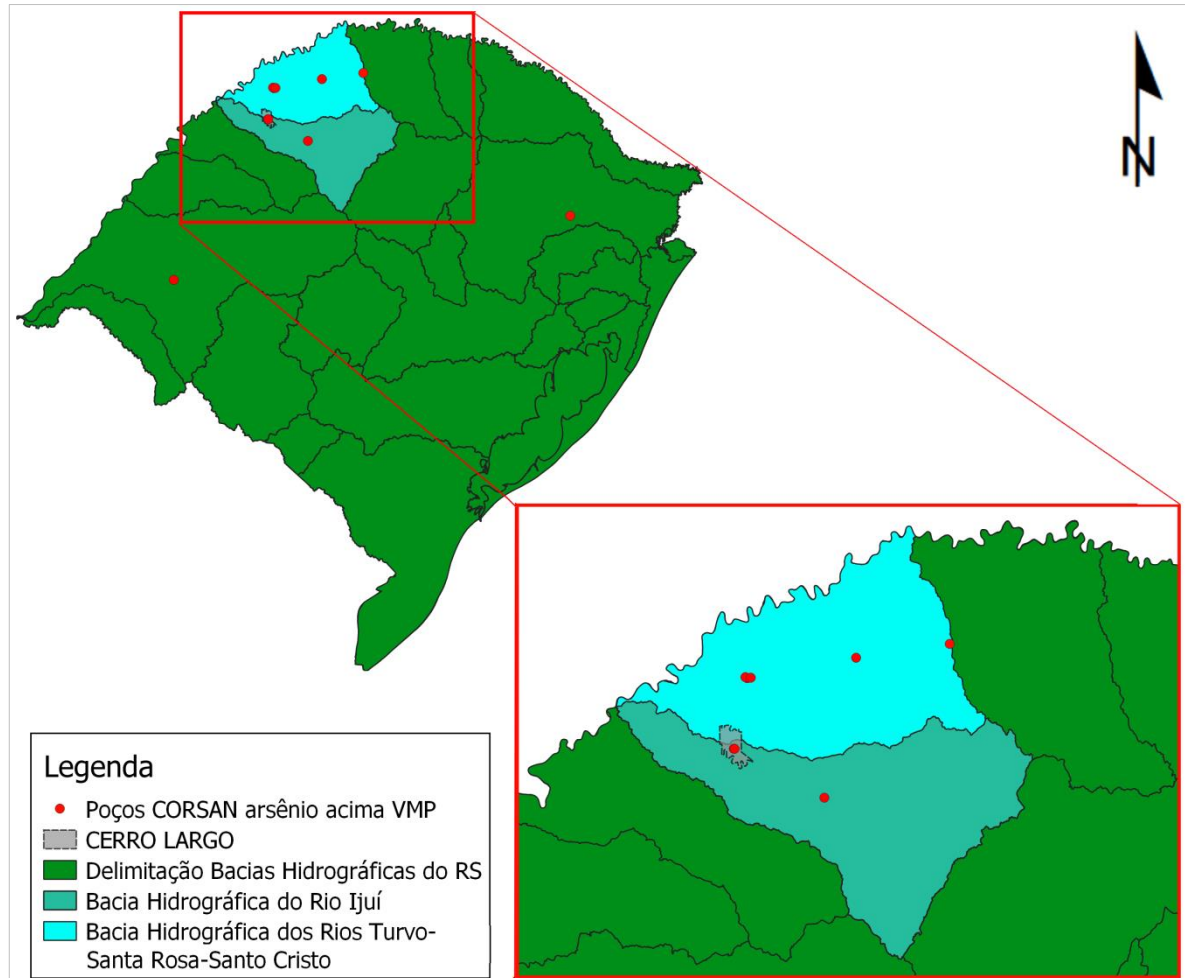


Figura 2 – Localização dos poços com teores anômalos de arsênio, no noroeste do Rio Grande do Sul.

1.2. Localização

Cerro Largo localiza-se no noroeste do Rio Grande do Sul, na Região Hidrográfica do Uruguai, e está inserido na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí e na Bacia Hidrográfica dos rios Turvo – Santa Rosa – Santo Cristo (Figura 3). O município apresenta uma população de 13.289 habitantes e tem seu abastecimento público realizado exclusivamente por poços da CORSAN, que captam água do SASG.

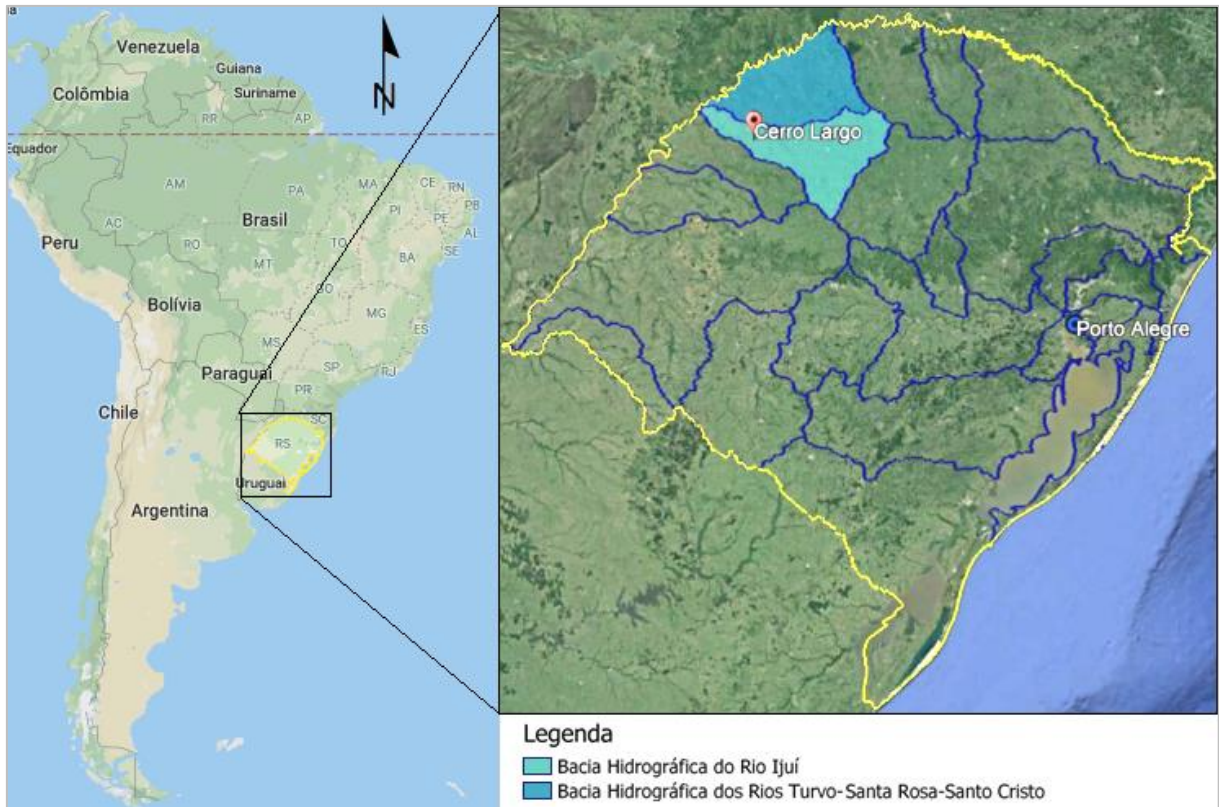


Figura 3 – Localização do município de Cerro Largo, no Rio Grande do Sul e na América do Sul.

1.3. Hipótese

Não é conhecido para as águas do SASG a ocorrência natural de teores elevados de arsênio. A partir de premissas de que já foram relatadas ocorrências anômalas de As para as águas do SAG (sotoposto ao SASG), como exemplo, no corredor termal Uruguai-Argentina-Brasil (Gastmans et al., 2010), e que regiões próximas ao município de Cerro Largo são afetadas pelo Sistema de Falhamento Terra de Areia-Posadas, sendo falhas e estruturas um dos requisitos necessários para condições hidráulicas favoráveis a mistura de águas, surge a hipótese de contaminação das águas do SASG por As através de mistura com águas subterrâneas oriundas do SAG com teores elevados deste elemento.

Considerando que o uso e ocupação do solo na região é baseado em atividades agrícolas que abrangem extensivas áreas ao redor do município, e que o As é constituinte de uma variedade de agroquímicos utilizados em lavouras, surge a segunda hipótese, onde a fonte de

contaminação seria antrópica para as águas subterrâneas, através do uso de agroquímicos em monoculturas de soja e trigo.

1.4. Objetivos

O objetivo geral deste estudo foi analisar a ocorrência de arsênio nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral no município de Cerro Largo – RS.

Os objetivos específicos são:

- Caracterizar o Sistema Aquífero Serra Geral na região de estudo;
- Avaliar a hidroquímica e qualidade da água subterrânea na região;
- Avaliar os tipos de captações de água subterrânea e os usos da água;
- Identificar a provável origem do arsênio nas águas subterrâneas do SASG.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Contexto Geológico

A Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica desenvolvida sobre o paleocontinente Gondwana, cuja deposição de sucessões sedimentares-magmáticas ocorreu entre os períodos Neo-ordoviciano e Neocretáceo (Milani, 1997). A porção aflorante da bacia ocupa uma área de aproximadamente 1,5 milhões de quilômetros quadrados na porção centro-oriental da América do Sul (Figura 4), que inclui territórios do Brasil meridional, norte do Uruguai, nordeste da Argentina e Paraguai oriental (Milani, 2004).

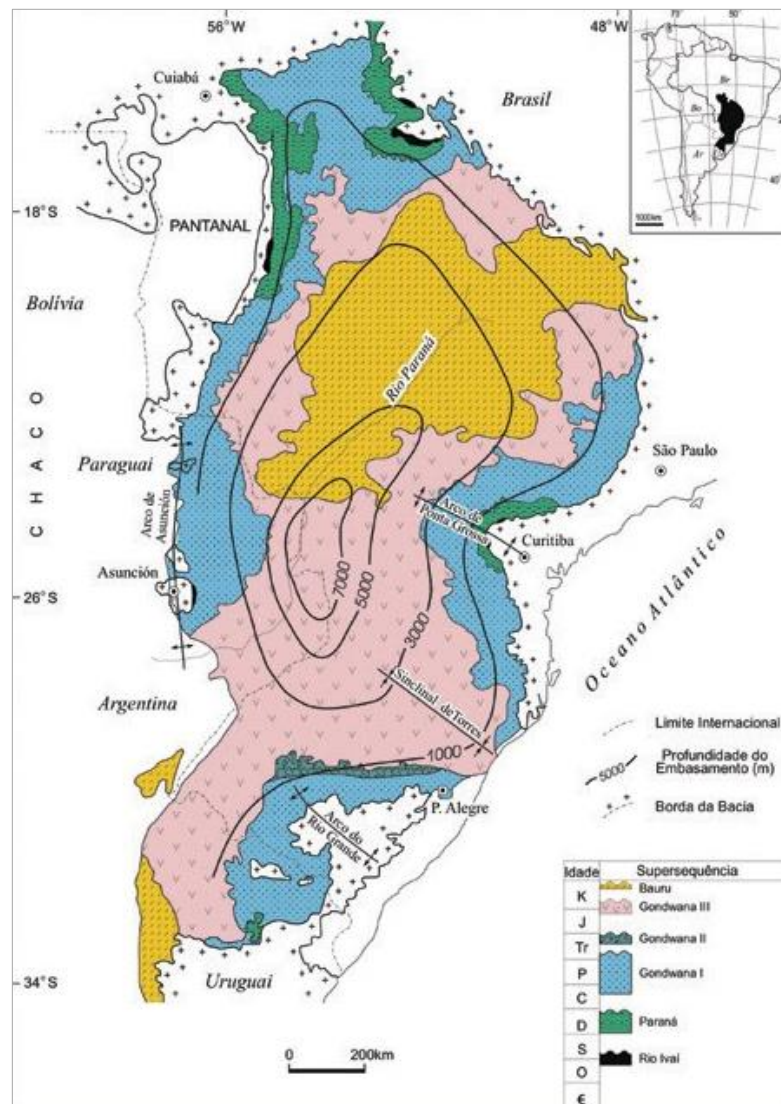


Figura 4 – Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná (Milani, 2004).

O supercontinente Gondwana foi resultado de um importante evento tectonomagmático conhecido como Ciclo Brasileiro/Pan-Africano (Zalán et. al 1990), que foi marcado pela colisão de várias placas e microplacas e seus respectivos prismas sedimentares, em um período entre 800 e 450 Ma (Milani, 1997), consolidando então o Gondwana como vários núcleos cratônicos circundados por cinturões orogênicos e faixas móveis (Zalán et al. 1990). A Bacia do Paraná posiciona-se na porção sul ocidental do paleocontinente Gondwana (Milani, 1997), se desenvolvendo sobre crosta continental estabilizada no Ciclo Brasileiro e evoluindo em seu contexto tectono-sedimentar. Segundo Zalán et al. (1990) a mudança na dinâmica das placas litosféricas foi controladora da deposição de três ou mais bacias em diferentes ambientes tectônicos, que no conjunto são representadas pelas rochas sedimentares e vulcânicas da Bacia do Paraná. Para Milani (1997), a evolução tectono-sedimentar da margem meridional do Gondwana tem o fechamento do paleo-oceano Panthalassa como um dos fatores controladores sincronicamente atuantes na sedimentação da bacia.

O preenchimento sedimentar da bacia é predominantemente siliciclástico em sua natureza (Zalán et. al 1990), sendo as áreas cratônicas a leste/nordeste do depocentro da bacia, como o Escudo Brasileiro, a principal fonte dos sedimentos (Milani, 1997). Os sedimentos mais antigos, paleozóicos, são siliciclásticos marinhos em sua maioria, mas as sequências mesozóicas são exclusivamente continentais de origem lacustre e fluvial, que culminam nos arenitos eólicos da Fm. Botucatu, de idade jurássica (Peate, 1997).

Muitos trabalhos já foram publicados setorizando a Bacia do Paraná em sequências de ordem II, classificação esta que considera contextos deposicionais geneticamente relacionados para cada agrupamento. Milani (1997) propôs 6 supersequências, que são as mais reconhecidas até hoje. São elas: Supersequência Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Supersequência Paraná (Devoniano), Supersequência Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Supersequência Gondwana II (Meso a Neotriássico), Supersequência Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Supersequência Bauru (Neocretáceo). As três primeiras são relacionadas a ciclos transgressivo-regressivos paleozóicos, e as demais são pacotes sedimentares continentais mesozóicos com rochas ígneas associadas (Milani e Ramos, 1998).

A supersequência Gondwana III compreende o registro da deposição eólica de sedimentos da Fm. Botucatu e as efusivas da Fm. Serra Geral (Milani, 1997), onde

estão inseridas as rochas envolvidas neste trabalho. São também conhecidas como Grupo São Bento.

A Fm. Botucatu é composta por arenitos eólicos formados em um contexto de acentuada aridez (Milani 1997), pela deposição de areia em extensos campos de dunas, sendo uma das mais expressivas ocorrências de depósitos continentais do mundo devido a sua ampla distribuição e espessura (Scherer 2000). Scherer (2000) identificou nessas rochas quatro fácies eólicas de estratificação cruzada, sendo elas: arenito com estratificação cruzada acanalada de grande porte (Sl_t), arenito com estratificação cruzada planar de grande porte (Sl_p), arenito com estratificação cruzada tangencial de médio porte (Sm_t) e arenito com estratificação cruzada de baixo ângulo (Sl_a). Segundo o autor, a idade de deposição dessas rochas tem seu final condicionado ao início da atividade vulcânica da Fm. Serra Geral. A relação entre os derrames e os arenitos, a espessura relativamente pequena e a ausência de grandes superfícies na sucessão eólica sugerem que o campo de dunas desenvolveu-se em um curto intervalo de tempo, não mais que algumas centenas de milhares de anos.

2.1.1. Grupo Serra Geral

A partir deste item, a nomenclatura utilizada para as sucessões de rochas vulcânicas da Bacia do Paraná será a já utilizada e sugerida por diversos autores (Mineropar, 2013; Hartmann, 2014; Rosseti et al., 2017), que as elevaram de Formação Serra Geral para Grupo Serra Geral.

As rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral são produto do magmatismo da Província Ígnea Paraná-Etendeka, associadas com a quebra do paleo-contidente Gondwana e abertura do Atlântico Sul durante o Cretáceo Inferior (Peate, 1997). Esta província representa uma das maiores *Large Igneous Provinces* (LIPs) em extensão continental, abrangendo uma área de 1.200.000 km² na América do Sul e de aproximadamente 80.000 km² no oeste da Namíbia (Peate et al., 1992), com espessura máxima de até 1,7 km (Waichel et al., 2012). A quebra da província é atribuída a atividade magmática de um hot spot, hoje, a pluma de Tristão da Cunha, localizada no atlântico sul, sendo seus traços fósseis representados pelo Alto de Rio Grande e a Walvis Ridge, que, em um padrão quase espelhado, a conectam às

exposições vulcânicas na Bacia do Paraná e na correlata Etendeka, respectivamente (O'Connor & Duncan, 1990). A Província Paraná-Etendeka representa, portanto, a manifestação mais antiga do hot spot responsável por formar o Alto de Rio Grande e a Walvis Ridge, podendo ser associada com o rifteamento continental para norte que formou o Atlântico Sul devido a idades similares (126 Ma) das erupções vulcânicas da província e da chegada do rift na latitude da Namíbia (O'Connor & Duncan, 1990).

Mais de 70% de 200 amostras de rochas vulcânicas da Província Paraná-Etendeka, datadas pelo método K-Ar, marcaram idades entre 115-135 Ma, com uma moda forte definida em 127 Ma (Peate, 1997).

Segundo Peate (1997), o magmatismo Paraná-Etendeka é fortemente bimodal, com uma divisão das lavas entre basaltos e riolitos, sendo mais de 90% da pilha vulcânica dominada por basaltos toleíticos, mas com significativas porções riolíticas encontradas ao longo da margem continental brasileira e em Etendeka.

O Grupo Serra Geral foi dividido inicialmente por Bellieni et al. (1984a), Mantovani et al. (1985a) apud Peate (1997) em basaltos de baixo Ti restritos a sul da província, e alto Ti dominantes no norte. Porém, a medida em que mais dados se tornaram disponíveis, foi observado que essa divisão se tornara arbitrária, e que, apesar de seu uso se tornar útil quando discutido petrogênese, é insensato para propósitos classificatórios depender da abundância de um único elemento (Peate 1997). Os tipos de magma definidos por Peate et al. (1992) são agrupados em: baixo Ti - Gramado e Esmeralda, e alto Ti - Urubici, Pitanga, Paranapanema e Ribeira, levando em consideração uma grande variedade de características composicionais similares.

Peate et al. (1992) propôs a subdivisão do Grupo Serra Geral em dois centros magmáticos principais, com base em semelhanças geoquímicas entre os tipos de magma e as suas relações estratigráficas, sendo um mais antigo no sul, que compreende os tipos Gramado, Esmeralda e Urubuci, e um mais jovem ao norte, que compreende os tipos Pitanga, Paranapanema e Ribeira.

No Rio Grande do Sul, a Província ígnea do Paraná-Etendeka aflora nas escarpas da Serra Geral, na região denominada como Calha de Torres ou Sinclinal de Torres. Esta representa uma extensa estrutura dobrada com orientação NW-SE (Waichel et al., 2012). Este autor baseou-se em morfologia das lavas, estratigrafia e arquitetura vulcânica de fácies, para subdividir o Grupo Serra Geral na Sinclinal de

Torres em: Episódio Vulcânico Básico I (BVE1), Episódio Vulcânico Básico II (BVE2), Episódio Vulcânico Ácido I (AVE1), Episódio Vulcânico Básico III (BVE3) e Episódio Vulcânico Ácido II (AVE2). Além dos parâmetros considerados por Waichel et al. (2012), Rossetti et al. (2017) adicionou características petrográficas, distribuição estratigráfica e uma delimitação adequada dos limites de unidades e marcadores estratigráficos, e, assim, definiu quatro formações para as rochas vulcânicas aflorantes na Sinclinal de Torres, que representam quatro grupos principais de lavas, sendo a Formação Torres (FT), Formação Vale do Sol (FVS), Formação Palmas (FP) e Formação Esmeralda (FE), resumidas na Tabela 1.

Formação	Espessura unidade/derrame	Fácies	Características físicas principais	Características petrográficas
Esmeralda	25 - 300 m 0.2 - 3 m	Composta anastomosada	Lobos de lava métricos com estruturas pahoehoe típicas: crosta basal vesicular, núcleo maciço e crosta superior vesicular	Basaltos pretos afíricos e afaníticos. Micrólitos de plagioclásio aciculares a esqueletais, augita e óxidos de Fe. Matrix vítrica
Palmas	40 - 400 m ?	Tabular clássica	Fluxos tabulares comuns de dacito, riolitos e obsidianas. Terminações lobadas, bolsões de autobrecha com foliação de fluxo, camadas de vesículas e megavesículas	Textura vitrofírica, fenocristais de plagioclásio e augita, comum textura granofírica com crescimento de K-feldspato e quartzo
Vale do Sol	40 - 500 m 20 - 60 m	Tabular clássica	Lavas rubbly pahoehoe de geometria tabular simples. Estrutura em quatro partes: crosta basal vesicular; núcleo maciço; crosta vesicular coerente; superfície rubbly	Andesitos basálticos afaníticos a finos, raramente com fenocristais de plagioclásio. Plagioclásio de granulação fina com augita e óxidos de Fe intergranulares
Torres	100 - 200 m 0.2 - 18 m	Composta anastomosada	Lobos e dedos de lava e lobos em lençol. Estrutura pahoehoe típica com: crosta basal com vesículas em <i>pipe</i> , núcleo maciço, e crosta superior vesicular	Basaltos de granulação média com fenocristais de olivina e plagioclásio. Texturas porfirítica e glomeroporfirítica, com plagioclásio, augita, óxidos de Fe e \pm olivina

Tabela 1 – Classificação dos basaltos do Grupo Serra Geral (modificado de Rossetti et al., 2017).

A região noroeste do estado, onde está situado o município de Cerro Largo - RS, não entrou na definição de Rossetti et al. (2017), sendo por este classificada como unidade indivisa alto-TiO₂. Segundo a classificação do Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Sul (CPRM, 2007), o município está inserido nos basaltos da fácies Gramado, que são derrames basálticos granulares finos a médio, melanocráticos cinza, com horizontes vesiculares preenchidos por zeolitas, carbonatos, apofilitas e saponita. Esses derrames podem conter estruturas de fluxo com morfologia de lava pahoehoe comuns, e intercalações com os arenitos da Fm.

Botucatu. As idades datadas para esta unidade são de aproximadamente 132,4 Ma pelo método Ar-Ar (CPRM, 2007).

2.2. Contexto Hidrogeológico e Hidrogeoquímico

Hausman (1960) foi um dos pesquisadores pioneiros no estudo das províncias hidrogeológicas do Rio Grande do Sul. Este classificou os derrames da Serra Geral como Planalto Basáltico, que abrange a metade norte do estado, e observou que os falhamentos que atingiram o Grupo Serra Geral geraram estruturas em duas direções bem definidas: uma N50–90W, e outra oriunda de reativações de estruturas geradas pelo ciclo brasileiro, por ele mencionada como “brasííides”, de direção N10–40E. Segundo o autor, os basaltos não apresentam boas condições de armazenamento, com produções de até 10000 l/h, exceto pelas porções afetadas por fenômenos tectônicos, alcançando produções da ordem de 20000 l/hs. Em uma revisão e ampliação de seus trabalhos anteriores, Hausman (1995) define as Províncias Hidrogeológicas do Rio Grande do Sul e publica o primeiro mapa de Províncias Hidrogeológicas do Rio Grande do Sul, em escala 1:1.000.000, sendo um avanço no conhecimento hidrogeológico do estado.

Lisboa (1996) classificou três unidades morfotectônicas que condicionam o SASG: Fachada Atlântica Dissecada, que compreende as bacias dos rios Caí e Antas; Abóbada Central Densamente Dissecada, que compreende a bacia do Alto Rio Uruguai; e Abóbada Oeste Aplainada, localizada entre as bacias dos rios Ibicuí e Quaraí. Estas estão apresentadas na Figura 5.



Figura 5 – Unidades hidrogeológicas que condicionam o SASG (Lisboa, 1996).

Segundo Freitas et al., (2004), o Mapa Hidrogeológico do Rio Grande do Sul foi elaborado preliminarmente a partir das unidades litoestratigráficas do Mapa Geológico do Rio Grande do Sul executado pela CPRM, sendo definidos 9 sistemas hidrogeológicos. Esses sistemas são conjuntos de unidades litoestratigráficas que apresentam comportamento hidrogeológico semelhante. Dentre estes, foi definido o sistema Aquífero Fissural Serra Geral, que correspondem a aquíferos descontínuos relacionados às lavas básicas e ácidas da Formação Serra Geral (Freitas et al., 2004). Posteriormente, os dados adquiridos na etapa de inventário de poços e levantamento de perfis no estado para a elaboração do mapa final, permitiu que fossem definidos 21 sistemas aquíferos, sendo 13 do tipo poroso intergranular e 8 do tipo poroso por fraturamento. Inserido no tipo poroso por fraturamento, o SASG foi subdividido em Sistema Aquífero Serra Geral I, Sistema Aquífero Serra Geral II e

Sistema Aquífero Serra Geral III (Machado & Freitas, 2005) e está apresentado na Figura 6.

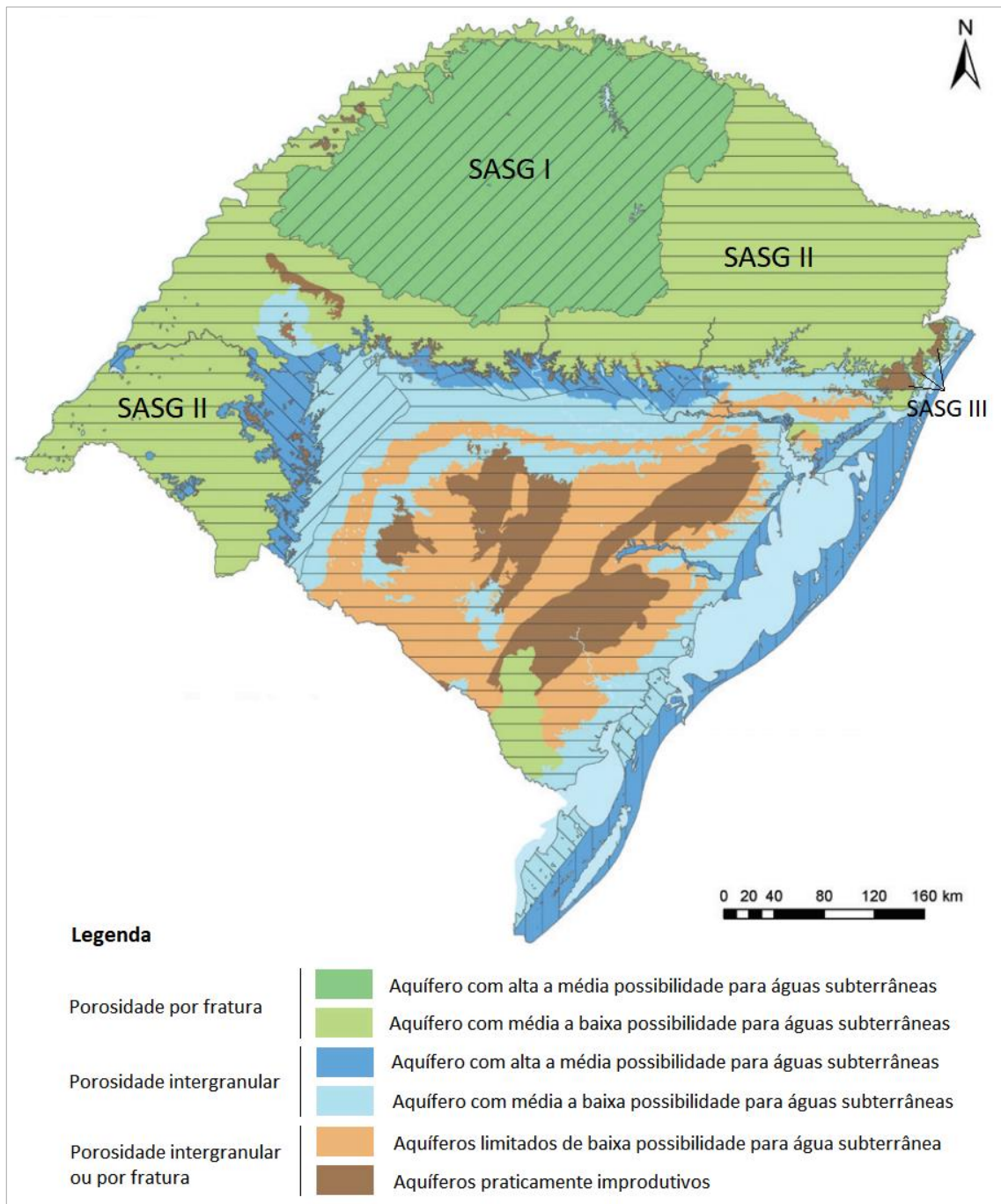


Figura 6 – Mapa Hidrogeológico do Estado do Rio Grande do Sul (modificado de Machado & Freitas, 2005a).

O SASG possui porosidade por fraturas e falhas, que funcionam como condutos e são os principais reservatórios das águas subterrâneas deste sistema aquífero. Segundo Lisboa et al. (2004), existem quatro fatores geológicos fundamentais que influem nas características dos aquíferos: litologia (composição, textura, estruturas internas), estratigrafia (variações verticais e laterais de fácies),

estruturas (falhas, diaclases, dobras, intrusões, estruturas circulares), e geomorfologia (graus de dissecação do relevo, posições altimétricas, regolito, superfície basal de intemperismo). A estrutura interna de um derrame ideal de basalto (Figura 7) favorece a circulação da água subterrânea (Lisboa et al., 2004), uma vez que essas descontinuidades internas interconectam-se com as grandes descontinuidades tectônicas, formando um sistema de aberturas que caracterizam os sistemas aquíferos em meio fraturado. Ainda de acordo com o autor, os fluxos ácidos são viscosos e não desenvolvem muitas estruturas internas primárias que facilitaríamos o armazenamento e a circulação de água subterrânea, sendo sua estruturação interna, se comparada aos basaltos, pobre em termos de descontinuidades. Segundo Lisboa et al. (2004), o SASG apresenta-se bastante compartimentado em blocos, por falhas e fraturas principalmente distensivas, subverticais, de três direções principais: N40°E, N70°E e N60°W.

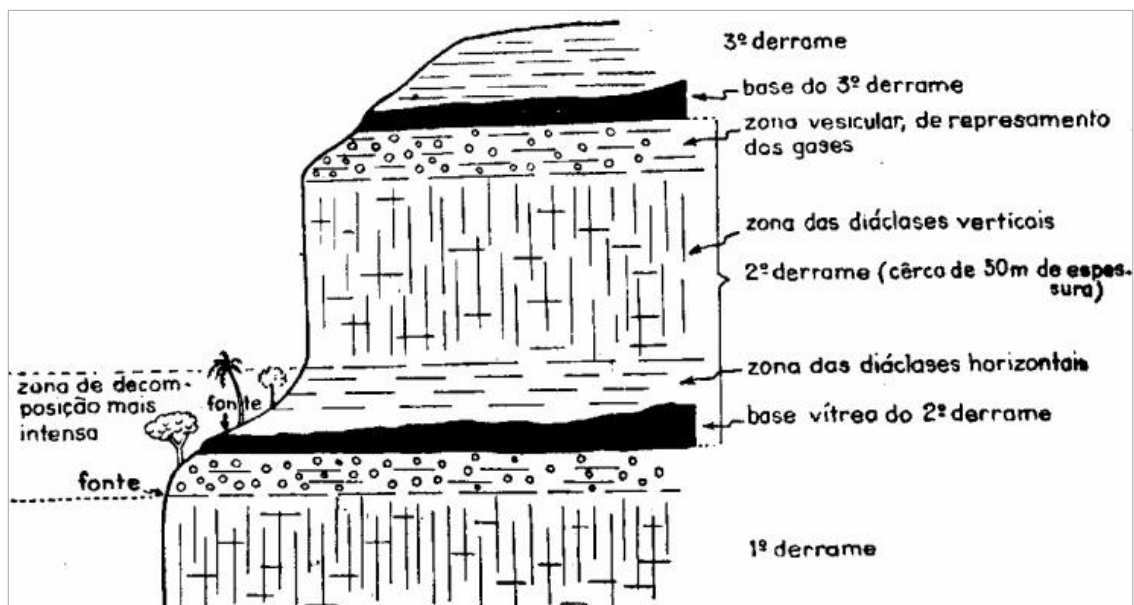


Figura 7 – Descontinuidades primárias em vulcanitos básicos do SASG (Leinz, 1966, modificado por Lisboa et al., 2004).

O padrão de fraturamento encontrado nessas rochas originou-se com a evolução de sucessivas reativações de falhamentos originados já no pré-cambriano (Machado & Faccini, 2004). O Sistema de Falhamento Terra de Areia – Posadas, com direção N70°W, atravessa o RS alcançando e ultrapassando o rio Uruguai, na altura da foz do rio Ijuí (Machado & Faccini, 2004) região próxima ao município de Cerro Largo. Ali, o sistema de falhas cria um rejeito de aproximadamente 800 metros no Sistema Aquífero Guarani (SAG) (Figura 8).

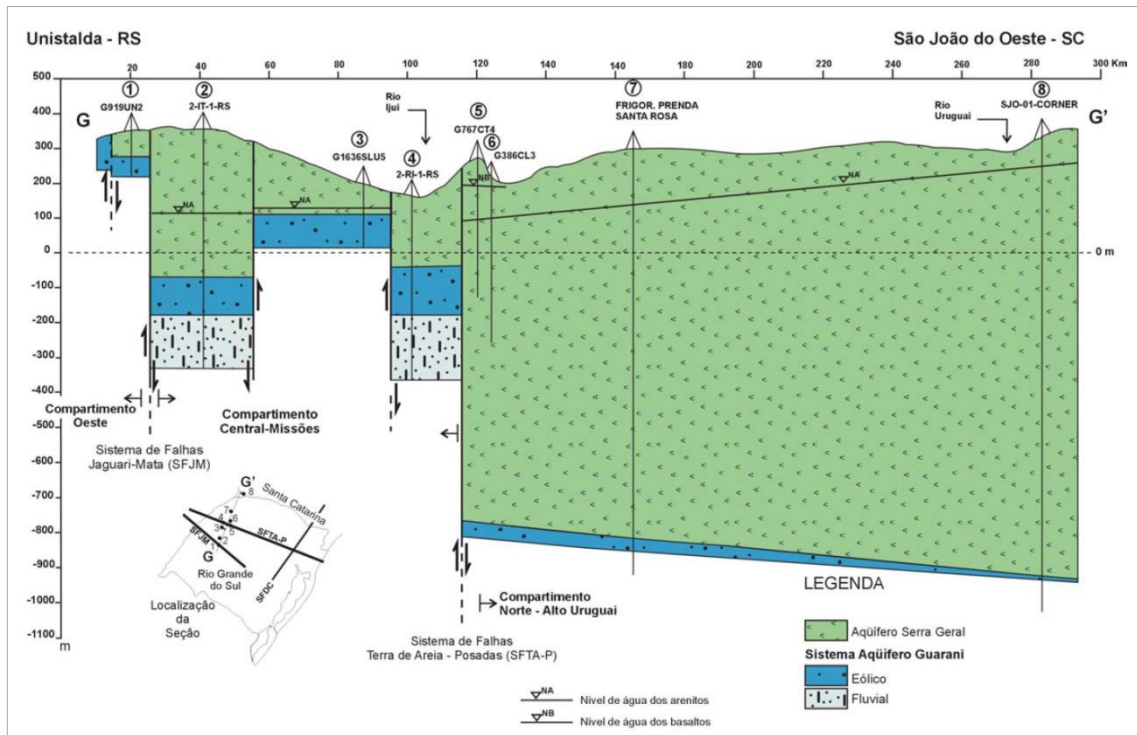


Figura 8 – Rejeito de 800 metros no SAG originado pelo Sistema de Falhamento Terra de Areia – Posadas (Machado, 2005).

Machado & Freitas (2005), classificam o Sistema Aquífero Serra Geral I como aquíferos com alta a média possibilidade para águas subterrâneas em rochas com porosidade por fraturas, o Sistema Aquífero Serra Geral II como média a baixa e o Sistema Aquífero Serra Geral III como praticamente improdutivo. Estes sistemas aquíferos confinam as litologias do Sistema Aquífero Guarani em sua maior área de ocorrência, sendo a hidroquímica preliminar dos aquíferos da região central do estado estudada por Machado (1998). Segundo o autor, os poços e nascentes localizados no Planalto que permitiram amostragens no aquífero correspondente a Formação Botucatu, indicam águas bicarbonatadas cálcicas, ácidas, com TSD inferior a 100 mg/l para áreas de aquífero livre. Em áreas recobertas por basalto, os teores de sódio são mais elevados, o pH torna-se alcalino e o TSD pode chegar a 350 mg/l.

Segundo Machado & Freitas (2005), o SASG I constitui-se por litologias basálticas, amigdalóides e fraturadas, capeadas por espesso solo avermelhado; os poços apresentam capacidades específicas predominantes entre 1 e 4 m³/h/m, e raramente com valores superiores a 4 m³/h/m; salinidades baixas de 200 mg/l em média, sendo os poços que captam águas mais salinas, sódicas e de elevado pH (9-10), possivelmente influenciados por águas ascendentes do SAG. O SASG II possui

litologias predominantes composta por riolitos, riodacitos e basaltos faturados em menor proporção. A capacidade específica é inferior a 0,5 m³/h/m, mas áreas mais fraturadas podem apresentar valores superiores a 2 m³/h/m; valores de salinidade baixos, geralmente inferiores a 250 mg/l, sendo valores maiores de pH (9-10), salinidade e teores de sódio provavelmente associados a áreas de influência por descargas ascendentes do SAG. O SASG III encontra-se nas regiões mais elevadas dos derrames vulcânicos, na região litorânea do Estado, e em morros isolados em áreas dissecadas no noroeste; abrange litologias ácidas e básicas, e mesmo quando há fraturamentos intensos são descontínuos devido à dissecação, não sendo recomendável a perfuração de poços nessas regiões; apresentam salinidade baixa.

As características hidrogeoquímicas são apresentadas por Machado & Freitas (2005) para as águas do Sistema Aquífero Serra Geral e Sistema Aquífero Guarani, com base em inventários de análises químicas de água realizadas por empresas de saneamento, de perfuração de poços, órgãos públicos etc. Segundo os autores, as águas subterrâneas do estado são predominantemente do tipo geoquímico bicarbonatado, sendo os sistemas aquíferos que apresentam cátions cálcio e ou magnésio dominantes associados com áreas de recarga ou circulação recente, enquanto as que possuem predominância do cátion sódio em geral correspondem a maior tempo de residência das águas. Assim, no sistema aquífero fraturado – SASG, quando apresentam predominância de cátions cálcio, estes representam áreas de recarga, e quando apresentam predomínio de cátion sódio pode estar relacionado a fluxos ascendentes das águas do SAG, juntamente com outros fatores.

Ainda segundo os autores, foi constatado para o SASG I predomínio do ânion bicarbonato e cátion cálcio e mistos (cálcio, magnésio e sódio), tendo em algumas análises também o predomínio do sódio sobre os demais íons. Assim, as águas podem ser classificadas como bicarbonatadas cálcicas a mistas ou bicarbonatadas sódicas. Esses resultados estão expressos nos Gráficos de Piper (Figura 9 e Figura 10). O SASG II apresentou águas de baixa salinidade. Os SASG I e II apresentaram uma predominância de águas doces potáveis, com valores de pH mais alcalinos, e ferro e manganês podendo ultrapassar os limites de potabilidade em algumas amostras.

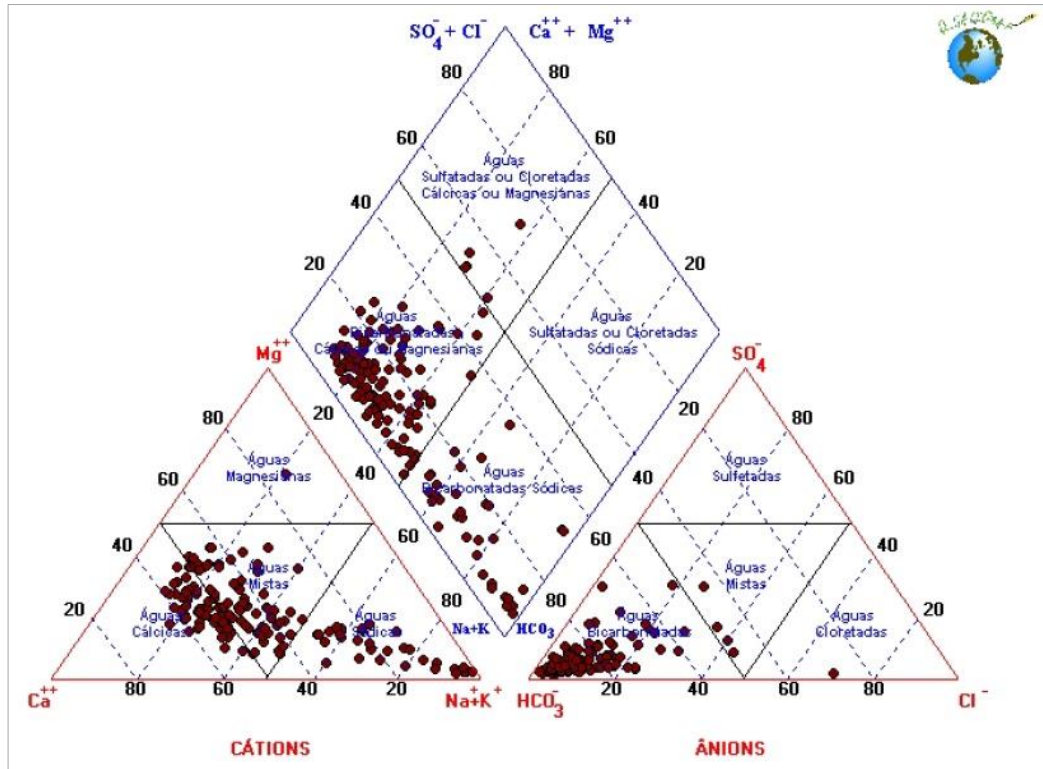


Figura 9 – Diagrama de Piper para o SASG I e II, parte 1 (Machado e Freitas, 2005).

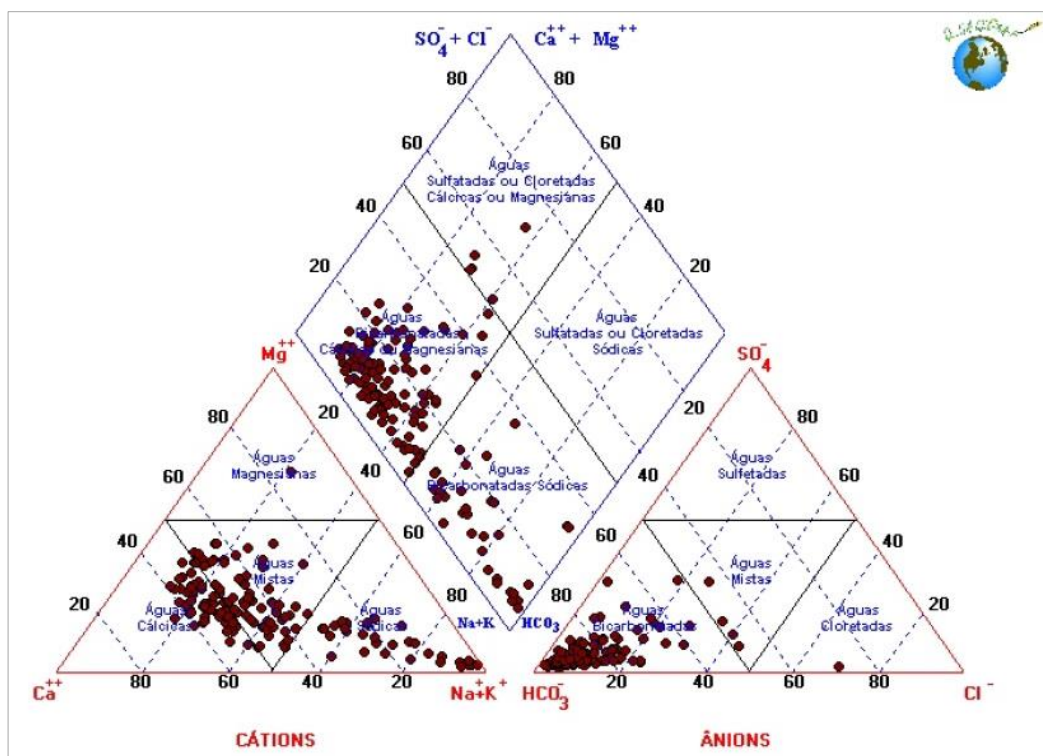


Figura 10 – Diagrama de Piper para o SASG I e II, parte 2 (Machado e Freitas, 2005).

A fim de classificar os sistemas aquíferos quanto à vulnerabilidade dos mesmos, Machado & Freitas (2005) optou por uma classificação genérica a partir das observações litológicas, considerando os prováveis valores qualitativos de

porosidade e permeabilidade dos aquíferos e sua conseqüente probabilidade de contaminação. Para o SASG I e II, por apresentar porosidade predominantemente por fraturas, pode ser conferido aos sistemas uma vulnerabilidade média a alta à contaminação. Porém, nos locais mais fraturados, este apresenta espessos solos argilosos, sendo uma importante barreira para contaminantes. O SASG III é incipientemente fraturado, diminuindo a potencialidade aquífera e também a vulnerabilidade à contaminação, podendo existir risco de poluição somente em regiões mais urbanizadas ou de deposição de resíduos sólidos. Os autores afirmam que os problemas relacionados com a contaminação das águas está restrito aos poços mal contruídos e abandonados.

As rochas vulcânicas do Sistema Aquífero Serra Geral cobrem aproximadamente 55% do estado do Rio Grande do Sul (Kirchheim & Agra, 2011), sendo 21,13% pertencentes ao SASG I, 32,78% pertencentes ao SASG II e 0,28% do SASG III. O SAG abrange 13% da área do estado, ocorrendo principalmente na depressão periférica e na encosta da serra basáltica. De acordo com Kirchheim & Agra (2011), na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí, onde situa-se o município de Cerro Largo, afloram aproximadamente 95% do SASG I e 5% do SASG II, possuindo uma vazão média de 21,27 m³/h e capacidade específica geralmente baixa.

Kirchheim & Agra (2011) revisaram a situação das águas subterrâneas do estado por Bacia Hidrográfica e estimaram valores de reservas reguladoras para a Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí. Estes valores encontrados são uma estimativa que não contemplam os grandes volumes armazenados nos aquíferos (confinados e não-confinados) sob a forma de reservas permanentes. A reserva reguladora encontrada para a Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí foi de 2662,13 hm³/ano, sendo as vazões retiradas, considerando clandestinidade de 10 poços clandestinos para 1 registrado no SIAGAS, de 253,51 hm³/ano. Segundo Kirchheim & Agra (2011), as extrações ainda são consideradas pequenas considerando a escala da bacia, o que não significa dizer que não existem conflitos de uso e superexploração em certas porções do aquífero, uma vez que muitos possuem dinâmicas de fluxo locais, somente perceptíveis em escala também local. Segundo Machado & Freitas (2005), o intervalo de precipitação pluviométrica varia entre 1200 e 2000 mm, o que indica um regime de chuvas apropriado para a recarga natural dos aquíferos.

Freitas et al. (2012) estudou o potencial hidrogeológico, hidrogeoquímico e de vulnerabilidade dos aquíferos fraturados (SASG) da região noroeste do estado, na

Bacia Hidrográfica dos Rios Turvo – Santa Rosa – Santo Cristo (U030). Esta bacia abrange aproximadamente metade da área do município de Cerro Largo, sendo o restante pertencente à Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí (U090), adjacente à sul desta. O autor separou o SASG na região em quatro domínios, de acordo com seu comportamento hidrogeológico (Figura 11): A zona muito boa, onde é possível obter vazões de até 80 m³/h e onde localiza-se parte do município estudado; a zona boa, onde as vazões médias previstas estão entre 5 e 50 m³/h; a zona regular, que apresenta poços nulos ou de pequenas vazões; e a zona pobre, potencialmente ruim para ocorrência de água subterrânea com vazões de no máximo 2 m³/h. Os tipos hidrogeoquímicos encontrados foram classificados em: tipo I – Águas Bicarbonatadas Cálcicas ou Magnesianas (44,4 % do total das amostras), associadas com as áreas de recarga do SASG e por apresentarem valores mais baixos de pH e sais totais dissolvidos; tipo II – Águas Bicarbonatadas Sódicas (47,6% do total das amostras), que apresentam valores de pH alcalinos, baixa dureza e STD com teores que sugerem mistura com águas do SAG; tipo III – Águas Sulfatadas ou Cloretadas Cálcicas Magnesianas (3,2% do total das amostras), com pH abaixo de 7, baixo STD, dureza e teores de fluoretos baixos; e tipo IV – Águas Sulfatadas ou Cloretadas Sódicas (4,8% do total das amostras), que são alcalinas, com STD alto, dureza elevada e teor de flúor relativamente alto, também apresentando influência do SAG. A zona aquífera muito boa é a que apresenta a menor (baixa a moderada) vulnerabilidade intrínseca.

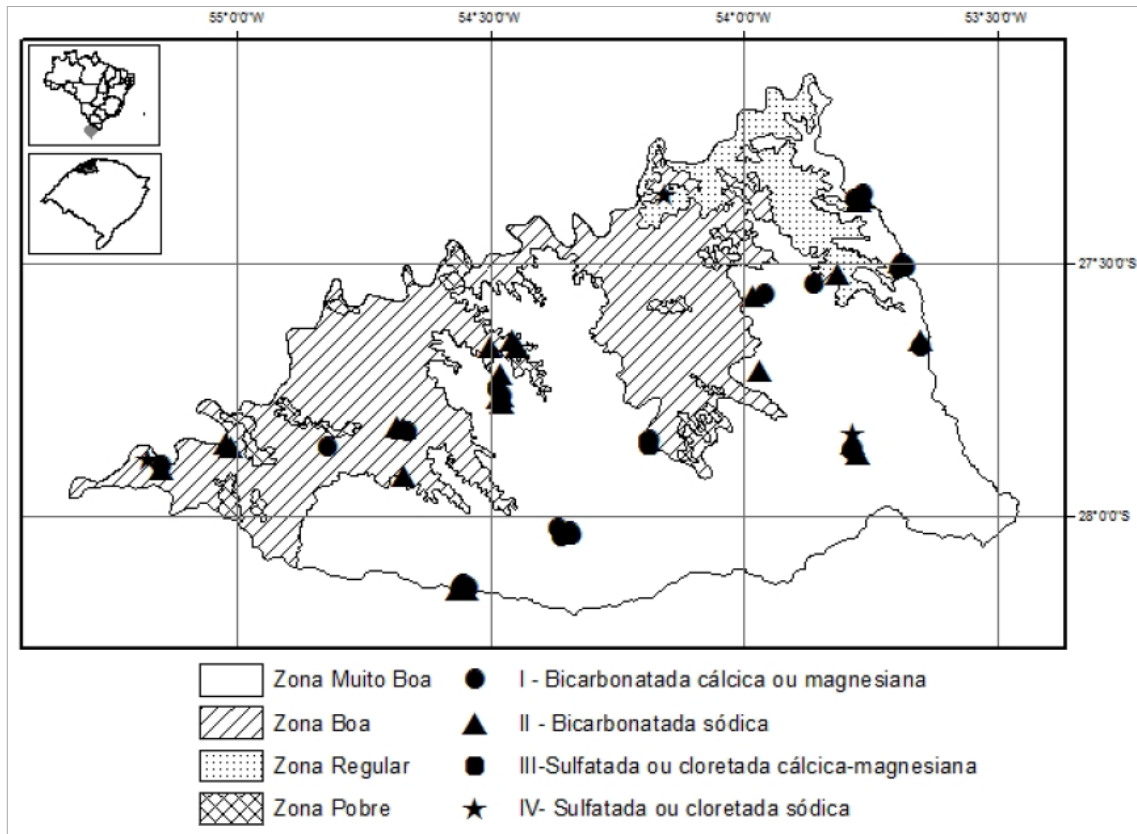


Figura 11 – Classificação hidroquímica e potencial hidrogeológico das águas subterrâneas da Bacia Hidrográfica dos Rios Turvo – Santa Rosa – Santo Cristo (Freitas et al., 2012).

A hidrogeoquímica da região do Alto Rio Uruguai, que abrange porção norte do Rio Grande do Sul, foi estudada por Freitas (2016). O autor separou 4 grupos distintos, no qual foi observada uma evolução hidrogeoquímica do grupo I para o IV, onde a condutividade elétrica, as concentrações de cloreto, potássio, sódio, sais dissolvidos, sulfato e estrôncio sofrem incremento, enquanto o pH e o carbonato diminuem. Os resultados para as águas do SASG indicaram tipos bicarbonatados e sulfatados sódicos para os grupos I e II; caráter sulfatado sódico a cálcico para o grupo III; e águas cloretadas sódicas e cálcicas para o grupo IV. Ainda, o estudo revelou que o background de condutividade elétrica para as águas do SASG na região situa-se entre 117,35 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 378,35 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Teixeira & Viero (2017) avaliaram a hidrogeoquímica da região oeste/noroeste do estado do Rio Grande do Sul, abrangendo o SASG e o SAG e as relações potenciais de mistura das águas dos mesmos, sendo possível a classificação das águas em Grupo 1, Grupo 2 e Grupo 3. As águas provenientes de poços da região norte da área de estudo do autor, onde localiza-se o município de Cerro Largo, apresentaram características químicas dos grupos 1 e 3: Grupo 1 – Água Bicarbonatada Cálcica, com teores muito baixos de sódio, em uma média de 10,3

mg/L, sendo sua circulação restrita ao SASG, sem evidências de mistura com aquíferos sotopostos; e Grupo 3 – Água Bicarbonatada Cálcica ou Sódica, apresentando os maiores teores de sódio, com uma média de 84,7 mg/L, e concentrações altas de fluoretos, com valores até 2.2 mg/L, mostrando evidências de mistura com aquíferos mais profundos.

2.2.1. Relações interaquíferos

Inúmeros estudos relacionam características hidroquímicas diferenciadas das águas do SASG como provavelmente oriundas de misturas com águas do SAG ou aquíferos subjacentes (Lisboa, 1996; Freitas et al., 2004; Machado & Freitas, 2005; Nanni et al., 2012, Freitas, 2016; Teixeira & Viero, 2017).

Lisboa (1996) (apud Freitas et al., 2012), na compartimentação dos blocos que condicionam o SASG, observou que a ocorrência de águas bicarbonatadas sódicas ocorria em todos os blocos, e cita a origem como sendo explicada pela mistura de águas de intemperismo das rochas vulcânicas com águas ascendentes do Aquífero Botucatu (SAG). Segundo Freitas et al. (2012), o mesmo autor cita características da região hidrográfica dos rios Turvo, Santa Rosa e Santo Cristo como tendo relevo densamente dissecado, manto de alteração descontínuo e pouco espesso, vales entalhados e profundos determinando uma condição de baixa altitude. Esses fatores, juntamente com a presença em subsuperfície do Arco da Lagoa Vermelha, favorecem a elevação do nível potenciométrico do SAG, o que geraria um fluxo profundo ascendente do arenito para o basalto, causando mistura de águas do SAG com o SASG, que ficariam armazenadas nas fraturas do SASG. Adicionalmente, Freitas et al. (2012) afirma que essas zonas de descarga do SAG são esperadas para as regiões junto ao rio Uruguai, sendo tal fato possível devido a potenciometria favorável do aquífero poroso na região, associada às estruturas tectônicas profundas e abertas de direção NE. Segundo os autores, alguns poços situados nessas regiões apresentam evidências hidroquímicas dessas misturas.

Fazendo uma análise sobre os resultados obtidos pela FEPAM no “Monitoramento da Qualidade das Águas nas Bacias Hidrográficas dos Rios Turvo, Santa Rosa e Santo Cristo”, onde insere-se porção do município estudado, Nanni et al. (2012) discorre sobre as condições diferenciadas na qualidade das águas

subterrâneas de alguns poços. Segundo o autor, essas diferenças podem estar relacionadas a influência de águas oriundas do SAG, para os poços que localizam-se em terrenos mais dissecados, onde a profundidade de ocorrência deste sistema aquífero é menor. Também, cita a proximidade com o alinhamento tectônico onde se encaixa o rio Uruguai, onde os fraturamentos são mais frequentes, aumentando assim, as possibilidades de comunicação entre aquíferos, sendo ambas as possibilidades corroborantes com a comunicação interaquíferos.

As condições favoráveis a recarga ascendente do SAG e Sistemas Aquíferos mais profundos, de idade permiana (Pré-SAG), são também discutidas por Freitas (2016), no qual ele afirma que a interação entre os aquíferos depende da presença de estruturas tectônicas e das cargas hidráulicas envolvidas. A análise de temperaturas e a aplicação do geotermômetro de sílica nas águas subterrâneas da região do Alto Rio Uruguai permitiu que fossem identificadas as profundidades de circulação de água nos poços estudados por Freitas (2016), resultando em intervalos geralmente entre 1,1 km e 1,5 km e máximas de 3 km. Segundo o modelo conceitual apresentado pelo autor, nas áreas onde os falhamentos regionais interceptam o pacote de rochas vulcânicas e sedimentares e os níveis potenciométricos do SAG e Pré-SAG são maiores que o do SASG, ocorre o fenômeno da recarga ascendente. Este modelo é ilustrado na Figura 12.

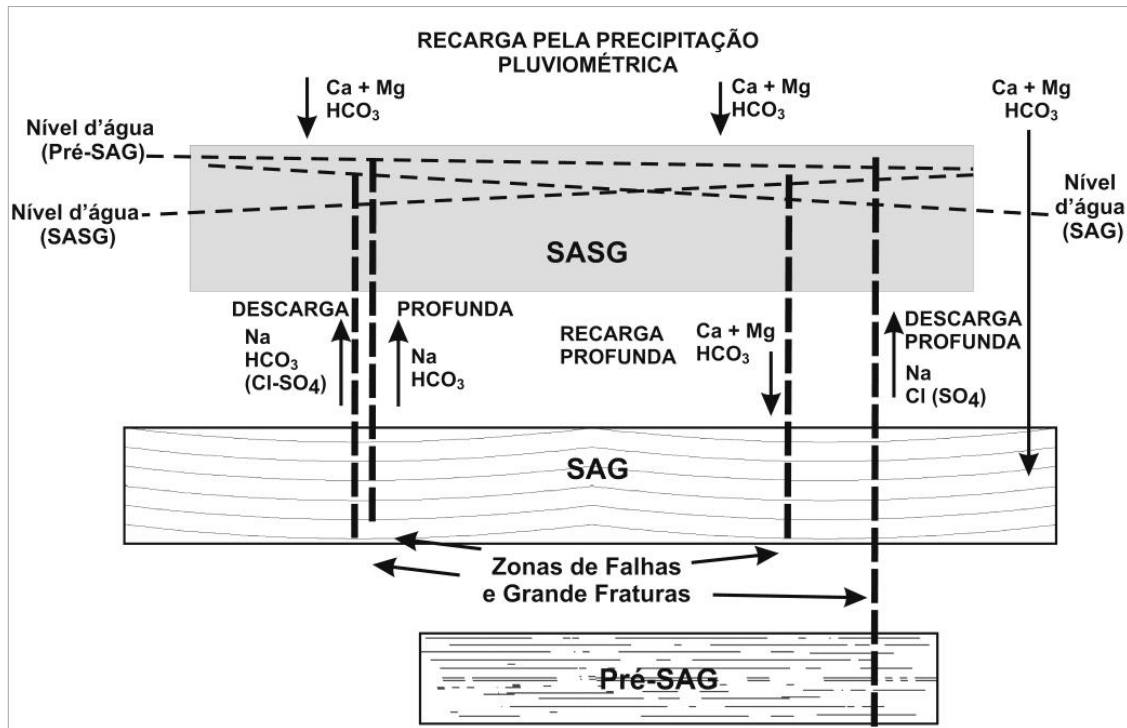


Figura 12 – Ilustração do modelo conceitual dos mecanismos de recarga do SASG, da relação interaquíferos com o SAG e Pré-SAG, bem como os tipos hidrogeoquímicos resultantes (Freitas, 2016, modificado de Machado & Freitas, 2000).

Ainda, o autor define para a região que as áreas com valores de condutividade elétrica abaixo de $117,35 \mu\text{S}/\text{cm}$ correspondem às zonas de recarga exclusivamente por precipitação pluviométrica, e acima de $378,35 \mu\text{S}/\text{cm}$ indicam ascensão de águas derivadas de pacotes sedimentares confinados do SAG e pré-SAG. Estas zonas de descarga dos sistemas aquíferos sotopostos ao SASG estariam associadas com áreas muito dissecadas, localizadas em fundos de vale e com cotas inferiores a 400 m.

Adicionalmente, Freitas (2016) afirma que águas com pH menos alcalino e elevados teores de sais dissolvidos decorrentes da concentração demasiada dos íons cálcio, cloreto, magnésio, potássio, sódio e sulfato, possuem uma assinatura relacionada provavelmente a mistura com águas dos aquíferos permianos do Pré-SAG. Também foi verificado que as assinaturas hidrogeoquímicas de um dos quatro grupos definidos demonstram que as águas estão intimamente relacionadas com a recarga ascendente do SAG. Segundo o autor, em três dos quatro grupos hidrogeoquímicos definidos há um excesso de sódio em relação ao cloreto, indicando que o sódio excedente provém da troca catiônica ou dissolução de plagioclásio. A troca catiônica pode estar relacionada com os argilominerais presentes nas rochas sedimentares da Bacia do Paraná. Já o aporte de cálcio nas

águas com maior salinidade foi atribuído pelo autor como oriundo da dissolução de carbonatos, presentes especialmente nas formações Teresina, Serra Alta e Irati, indicando misturas com água do Pré-SAG.

2.3. Arsênio nas águas subterrâneas

O Arsênio (As) não altera características da água como sabor, odor e cor, impossibilitando a sua detecção por usuários de água subterrânea.

No ambiente terrestre, as formas do arsênio inorgânico como o arsenito trivalente (As^{III}) e o arsenato pentavalente (As^{V}) são geralmente mais predominantes e tóxicas que as formas orgânicas (Shankar et al., 2014), e tendem a ser adsorvidos fortemente pelo solo (Bundschuh et al., 2008). O arsenato pentavalente (As^{V}) é a forma predominante de As encontrado nas águas subterrâneas, e o arsenito trivalente (As^{III}) pode estar presente em significantes proporções dependendo da geologia local, do pH e das características redox da água (Bundschuh et al., 2008). O arsênio ocorre como constituinte principal em mais de 200 minerais, sendo a Arsenopirita (FeAsS) o mineral mais abundante que contém As em sua composição, geralmente existindo em ambientes anaeróbicos e em várias outras rochas que formam minerais como sulfetos, óxidos, fosfatos, carbonatos e silicatos. A dessorção e dissolução de minerais naturais com As e de sedimentos aluviais, resultam em altas concentrações de As na água subterrânea em deltas e planícies aluviais, mesmo que a concentração de As na fase sólida não seja alta (Shankar et al., 2014). Segundo Bundschuh et al. (2008), formas solúveis de As no solo podem tanto escorrer para corpos hídricos superficiais ou serem lixiviados para águas subterrâneas rasas. O transporte de As na água não depende somente da sua forma, mas também da interação do As com outros materiais. Ainda segundo o autor, características físicas do solo como pH, oxigênio dissolvido, teor de carbono orgânico, capacidade de troca catiônica e teor de óxidos de ferro tendem a influenciar o potencial de lixiviação. Ambos As^{III} e As^{V} existem em um pH variando de 6-9 (Shankar et al., 2014).

Em países da América do Sul, como a Argentina, Chile, México e Peru, no mínimo 4 milhões de pessoas dependem de água contaminada por arsênio ($>50 \mu\text{g As/L}$). Em muitos dos países latino-americanos como a Argentina, Bolívia, Chile e

Peru, a contaminação das águas por As é causada pela ocorrência geológica de As relacionada ao vulcanismo dos Andes e sua continuação para a América Central, afetando a Nicarágua, México e El Salvador. Nesse caso, o As é liberado para as águas subterrâneas, águas superficiais e solos por dissolução natural, intemperismo e/ou por atividades de mineração. Outras fontes de liberação de As são artificiais, como pelos processos de produção de metais eletrolíticos, e pela agricultura, com o uso de agrotóxicos contendo As (Bundschuh, 2008). Segundo Bundschuh (2008), a região aplainada do Chaco-Pampeano, na Argentina, tem como preocupação ambiental primordial a contaminação por As nas suas águas subterrâneas. A fonte de As na região é associada com uma camada holocênica de cinzas vulcânicas, com concentrações de 6 mg/kg de As, com sedimentos compostos por vidro vulcânico riolítico (5-20%) altamente solúvel, e sedimentos provenientes de rochas metamórficas e magmáticas ácidas. Segundo o autor, foi verificado que áreas com altas concentrações de As na água subterrânea eram áreas com águas bicarbonatadas sódicas, de pH elevado e alto tempo de residência. No Equador, águas termais de várias províncias possuem altos teores de As. Na Nicarágua, águas subterrâneas de aquíferos compostos por sedimentos de rochas vulcânicas e sob condições oxidantes relataram altos teores de As, com falhamentos tectônicos propiciando alterações hidrotermais (Bundschuh, 2008).

A ocorrência de As nas águas subterrâneas e solos pode estar também associada a mineralizações sulfetadas presentes nas rochas que se comportam como aquíferos, nas coberturas intemperizadas oxidadas ou em paredes de minas abandonadas, cuja gama de minerais que contém As inclui a arsenopirita, piritita e pirrotita (Borba, 2004; Gonçalves & Lena, 2013). Segundo Gonçalves & Lena (2013), o processo de oxidação dos sulfetos existentes, tanto dos mantos superficiais quanto das rochas, é o que promove a liberação do As para o ambiente. Adicionalmente, o arsênio também pode ser mobilizado para o meio-ambiente pela dessorção de arsênio de minerais oxi-hidróxidos, devido a uma dissolução redutora ou interações com soluções carbonatadas produzidas pela decomposição microbiana de restos orgânicos no solo (Henke & Atwood, 2009). Segundo Bundschuh (2008), a presença de esgoto aparentemente promove a liberação do As do material do aquífero, sendo possível que a mobilização do As seja resultado de uma dessorção associada a uma competição entre arsenato e fosfato por áreas de sorção.

Ocorrências de arsênio em águas subterrâneas no Brasil já foram descritas para rochas do quadrilátero ferrífero, no qual as concentrações elevadas estavam associadas às rochas hospedeiras de depósitos auríferos sulfetados (Borba et al., 2004). Também, as águas subterrâneas de aquíferos da Bacia do Paraná já apresentaram concentrações elevadas de arsênio, tanto nos aquíferos granulares do SAG e unidades subjacentes, associadas a coatings de óxidos de ferro envolvendo os grãos, quanto aos aquíferos fraturados, associada possivelmente à presença de arsenopirita nos basaltos (Gastmans et al., 2010). Ocorrências de arsênio também foram evidenciadas ao longo do corredor termal do Rio Uruguai (Argentina – Brasil – Uruguai), região que abrange porções do leste e noroeste do Rio Grande do Sul. Segundo Gastmans et al. (2010), essas ocorrências estão relacionadas a presença do elemento no arcabouço mineralógico dos reservatórios, que são o SAG e o pré-SAG, e possuem um incremento proporcional das concentrações de arsênio em relação ao pH. Segundo o autor, sob condições de pHs ácidos existe excesso de cargas positivas na superfície sólida, levando à adsorção de arsênio, enquanto sob pHs alcalinos o excesso de grupos OH^- na superfície dos óxidos propicia a adsorção de cátions, acarretando a desorção do arsênio. A fonte provável do arsênio para estas águas está associada tanto à ocorrência de cinzas vulcânicas nas unidades subjacentes ao SAG, quanto à presença de coatings de óxidos/hidróxidos de ferro recobrendo os grãos do arcabouço dos arenitos pertencentes ao SAG (Gastmans et al., 2010), sendo a provável fonte do arsênio oriunda de ambos sistemas aquíferos.

Durante os anos 70, cerca de 80% do consumo de arsênio no mundo era para a agricultura e florestas, na preparação de pesticidas, desfoliantes e agentes esterilizantes do solo. O arsênio inorgânico é um constituinte de uma variedade de pesticidas, herbicidas e fungicidas. Pesticidas compostos por arsênio inorgânico são aplicados a várias terras de cultivo agrícola, e a aplicação histórica desses pesticidas contaminou solos com resíduos de arsênio (EPA, 2000).

A ingestão de águas contaminadas por arsênio pode causar danos sérios a saúde da população, como ilustrado na Figura 13. A exposição a longo prazo a As em águas para beber tem sido associada com o aumento de risco de câncer, manchas na pele, despigmentação da pele, efeitos degenerativos no sistema circulatório, neurotoxicidade, hepatotoxicidade, entre outras enfermidades (Shankar et al., 2014; EPA, 2000; IARC, 2012).

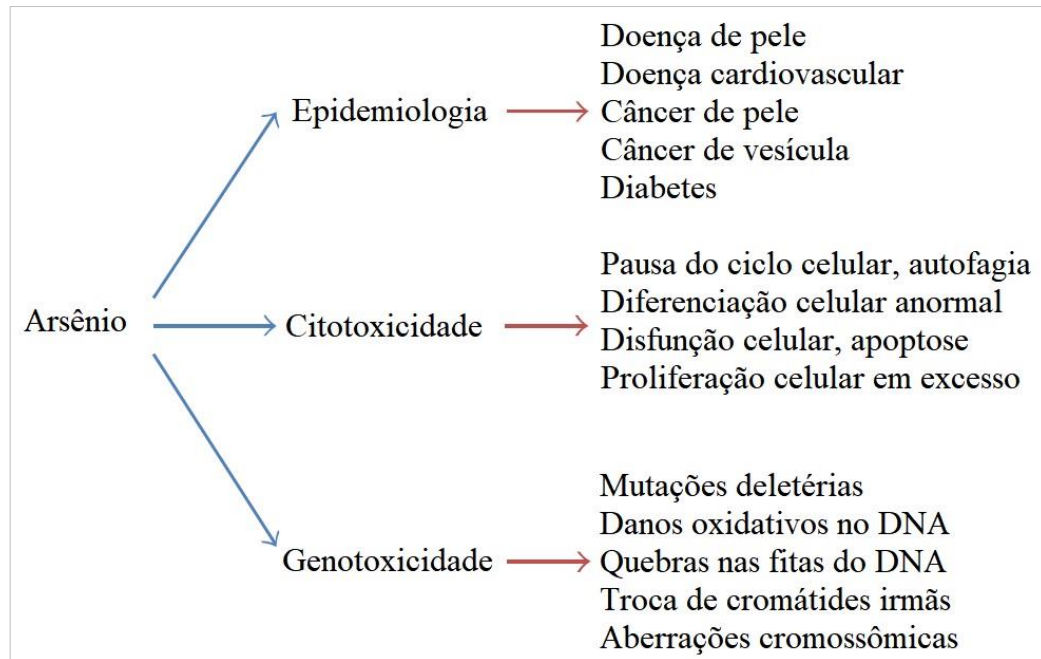


Figura 13 – Efermidades causadas pela ingestão de As por humanos e animais (traduzido de Lena et al., 2014 em Shankar et al., 2014).

2.4. Agroquímicos com arsênio

O arsênio inorgânico é um constituinte de uma variedade de pesticidas, herbicidas e fungicidas, sendo encontrado na composição dos herbicidas glifosato e 2,4-D em concentrações bem mais elevadas que o permitido para a água. Defarge (2018) conferiu 11 formulações de glifosato e 11 outros pesticidas a fim de comparação, e verificou que ambos os grupos apresentaram alta concentração de arsênio, presente em quase todas as amostras. Segundo o autor, as formulações de herbicidas a base de glifosato, mesmo após diluições recomendadas, são as mais contaminadas em geral, representando um alto risco de contaminação de solos e plantas comestíveis, especialmente no caso do arsênio. As figuras Figura 14 e Figura 15 ilustram a presença do arsênio nos agrotóxicos analisados por Defarge (2018).

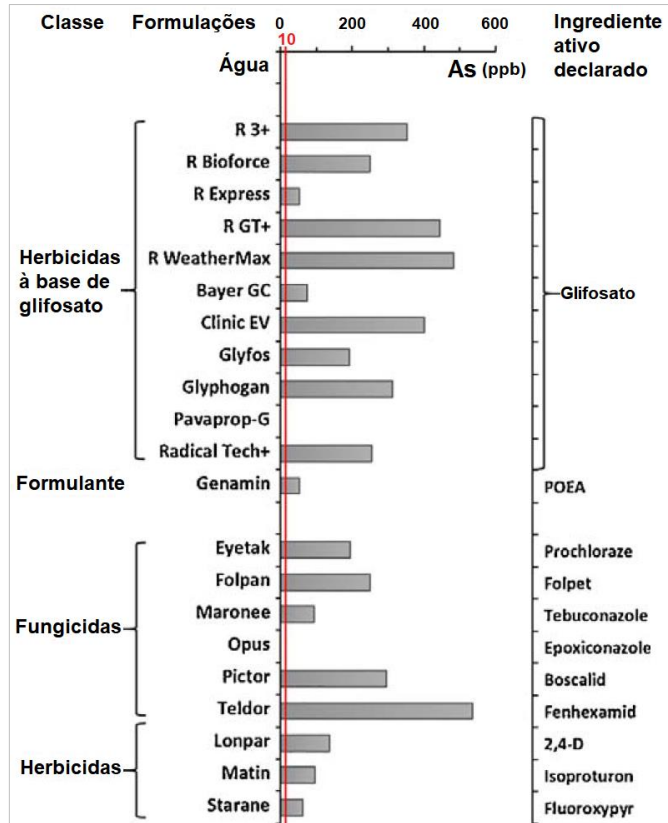


Figura 14 – Arsênio na formulação de pesticidas em comparação com os valores permitidos na água na união européia e no guia WHO. Este valor também é o permitido pela legislação brasileira. Fonte: Modificado de Defarge (2018).

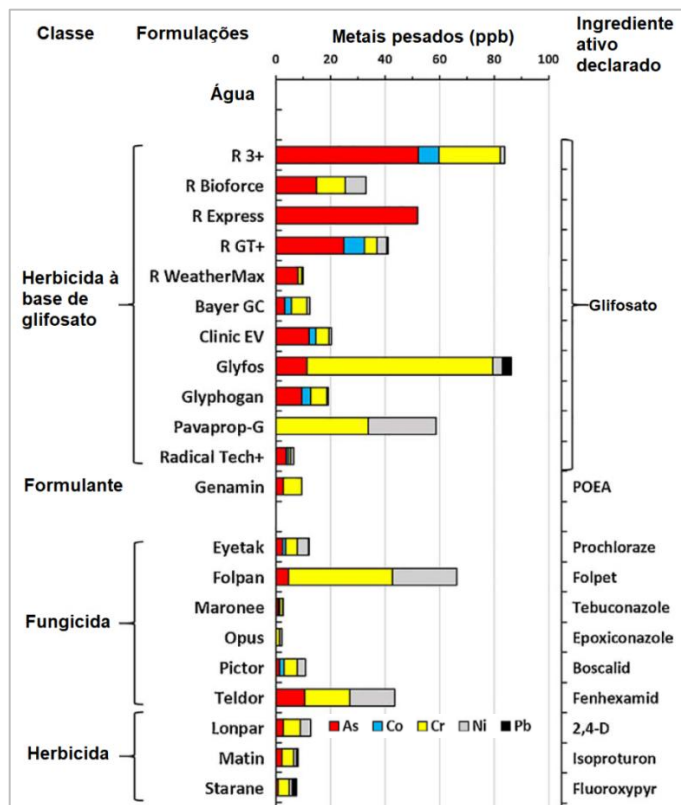


Figura 15 – Metais pesados nas formulações dos pesticidas nas suas diluições recomendadas. Fonte: Modificado de Defarge (2018).

O herbicida Glifosato é o principal defensivo agrícola utilizado no Brasil, sendo o volume consumido correspondente a mais da metade do volume total de agrotóxicos comercializados no país (Bombardi, 2017). Em 2014, o total de toneladas vendidas deste agrotóxico foi de 193.948, sendo os estados do Rio Grande do Sul e do Paraná os segundos colocados no consumo de glifosato, com cerca de 25 mil toneladas vendidas, ficando atrás somente do Mato Grosso, com cerca de 38 mil toneladas vendidas. O segundo agrotóxico mais vendido no Brasil é o 2,4-D, que totalizou 36.514 toneladas vendidas no país em 2014. A região sul (RS, SC, PR) fica em segundo lugar na média anual de consumo de agrotóxicos em toneladas (kg/ha), com 9,81 (2012-2014). O RS possui o maior número de estabelecimentos que utilizam agrotóxicos do Brasil, com 64,75% do total de estabelecimentos do estado (Bombardi, 2017).

Segundo dados da International Fertilizer Industry Association (IFA), o Brasil é o quarto maior consumidor de fertilizantes do mundo, com taxas de crescimento de 4% a.a., superior à taxa mundial e à dos EUA, que ocupa a terceira posição no consumo de fertilizantes. A Região Centro-Sul, formada pelos estados do Centro-Oeste, Sul e Sudeste, é onde está concentrado o maior consumo no Brasil. No ano de 2010, 86% dos fertilizantes entregues foram direcionados à região, sendo o Rio Grande do Sul, juntamente com Minas Gerais, os terceiros colocados no consumo do país, com 13% (Costa e Silva, 2012).

As plantações de soja são as que mais consomem fertilizantes no país, com 36% do consumo total, sendo amplamente utilizada para esta cultura a adubação fosfatada e potássica (CQFS, 2004). Alguns dos principais fertilizantes fosfatados são o superfosfato simples (SSP), superfosfato triplo (TSP), fosfato monoamônico (MAP), fosfato diamônico (DAP), fosfato natural e termofosfato magnésiano (SBCS, 2004). Jayasumana et al. (2015) analisaram uma variedade de fertilizantes e pesticidas consumidos no Sri Lanka (Figura 16), e verificaram que os maiores teores de arsênio foram vistos no fertilizante TSP, seguido de rocha fosfato e dolomita locais, e no NPK. Segundo Mortvedt (1996, *apud* Jayasumana et al., 2015), o teor de arsênio nos fertilizantes de fosfato disponíveis para os produtores do Sri Lanka são mais altos quando comparados com fertilizantes disponíveis em outros países.

Tipo de fertilizante	Nº amostras	Teor de As (mg/kg)	Teor médio de As (mg/kg)
TSP	17	25.49-37.86	31.00
Rocha fosfato	15	3.4-21.81	8.56
Dolomita	15	6.01-7.61	6.58
Mistura NPK	15	1.95-7.28	5.88
Ureia	18	0.88-1.09	0.92
Sulfato de amônia	10	0.71-1.21	0.94
Mistura esterco de gado	18	0.76-1.02	0.84
MOP	18	ND-1.02	0.44
Composto	20	ND-1.34	0.41
Esterco galinha	18	0.25-0.72	0.38
Fertilizante líquido	15	ND-0.65	0.33
Carvão de casca de arroz	16	ND-0.23	0.10
Pó de côco	16	ND	0.00
Carvão de madeira	15	ND	0.00

Figura 16 – Concentrações de arsênio encontradas para os principais fertilizantes utilizados no Sri Lanka. Fonte: Modificado de Jayasumana et al. (2015).

Considerando o utilizado no Brasil, Campos (2001) analisou os fertilizantes sintéticos NPK, termofosfato, Can-Fal e Plant-Fal, verificando em todos a ocorrência de altas concentrações de arsênio. Segundo a autora, a concentração de arsênio encontrada em fertilizantes pode variar em decorrência do tipo de depósito de rocha fosfática utilizada na produção do adubo químico, estimando-se em média um teor de $7,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ de As. Segundo Campos (2001), a adubação fosfatada constitui-se a principal fonte de contaminação de arsênio e metais pesados nos solos e água subterrânea.

Além dos fertilizantes possuem altos teores de arsênio, o arsenato e o fosfato possuem propriedades químicas similares e competem pelos mesmos lugares de sorção nas raízes das plantas, sendo que em ambientes ricos em fosfato há redução na sorção de arsênio pelas plantas e aumento das concentrações deste elemento na água subterrânea (Smith and Naidu, 2009, *apud* Jayasumana et al., 2015). Ou seja, fertilizantes com fósforo adicionados ao solo provavelmente incrementam os teores de arsênio no meio, e ainda favorecem sua mobilidade.

2.5. Solo e lixiviação

A lixiviação do arsênio é mais fácil de ocorrer em solos arenosos que em solos com matéria orgânica, e arsenatos sódicos e cálcicos tendem a lixiviar mais rápido que arsenatos aluminosos ou ferrosos (NAS, 1977 apud EPA, 2000). Segundo Campos (2001), a capacidade de troca catiônica dos solos influencia na adsorção de metais, sendo a quantidade de íons adsorvida proporcional à área das partículas, tendendo a maior adsorção os grãos com elevada superfície específica, como os minerais na fração argila. Já a presença de matéria orgânica nos solos influi na mobilidade dos metais uma vez que sua decomposição produz substâncias húmicas, que possuem capacidade de fixar íons metálicos maior que a de muitos argilominerais (Beveridge & Pickering, 1980, *apud* Campos, 2001). Campos (2001) afirma que óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, matéria orgânica e ácidos húmicos contribuem significativamente para retenção de arsênio, sendo as características do solo um fator importante na lixiviação de arsênio para as águas subterrâneas.

Já segundo Bhattacharya et al. (2007), complexos estáveis de ácidos húmicos e fúlvicos podem bloquear a absorção do arsênio por óxidos de ferro, alumínio e quartzo. Neste ambiente, micróbios possuem papel importante por causarem uma dissolução redutora de óxidos metálicos e liberação de As ligado aos óxidos e fases orgânicas. Segundo o autor, a presença de carbono orgânico dissolvido em aquíferos reduzidos está associada com o aumento da mobilização do As.

Ainda, o traçado migratório de arsênio até a zona saturada deve-se, não só, pelas características do meio (textura do solo e natureza do aquífero), mas diante da competitividade aniônica entre HPO_4^{-2} e H_2AsO_4^- , onde o quimismo do arsenato torna-se mais atuante e móvel diante da alta concentração de fósforo no solo (Campos, 2001).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento desse estudo foram realizadas diferentes atividades, que foram agrupadas em 7 etapas, descritas na sequência.

3.1. Levantamento de Dados Existentes

Como ponto de partida para o desenvolvimento do trabalho, foram coletadas informações existentes da região, com o objetivo de reconhecimento inicial da área de estudo.

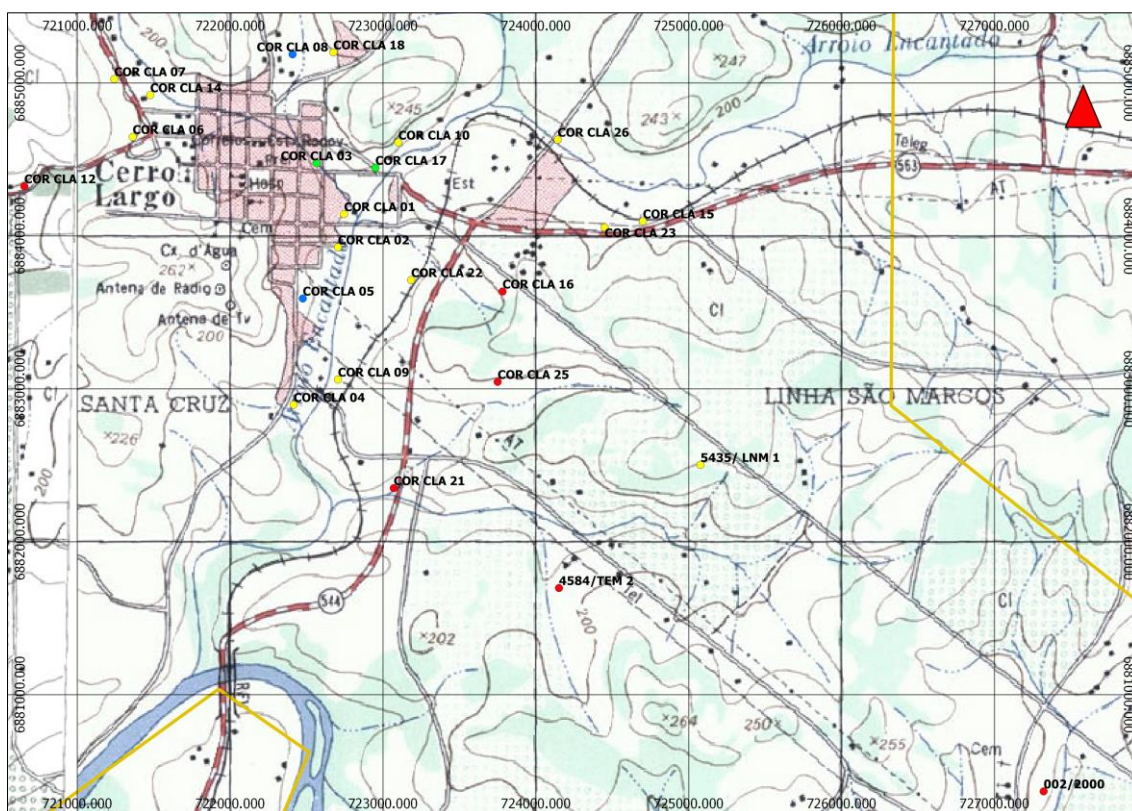
Foram levantadas informações e dados sobre a geologia local e regional, dados de hidrogeologia, como a ocorrência de sistemas aquíferos e características hidrodinâmicas, dados hidroquímicos da região de estudo, como análises químicas da água, informações sobre os poços existentes, e dados sobre as culturas agrícolas existentes no município e os defensivos agrícolas utilizados nas mesmas. Os defensivos agrícolas utilizados em culturas de soja, arroz e milho (principais da região) foram listados em uma planilha Excel, para posterior verificação da presença de arsênio em sua composição.

A revisão bibliográfica realizada contou com a pesquisa em artigos publicados, trabalhos científicos, teses, dissertações, projetos e relatórios, realizados na região de estudo ou próximas a ela, como na Bacia Hidrográfica em que se encontra, e na porção noroeste do estado do Rio Grande do Sul. Além da bibliografia existente, foi amplamente utilizada a plataforma online de dados do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS/CPRM), consulta aos bancos de dados da Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), cuja requisição de acesso foi feita através de ofícios para as superintendências responsáveis por cada informação, consulta aos bancos de dados do IBGE, de livre acesso online, e de dados disponibilizados pela Prefeitura Municipal de Cerro Largo.

3.2. Trabalho de Campo

A fim de adquirir dados e informações importantes necessários para o desenvolvimento deste estudo, foi realizado um trabalho de campo no município de Cerro Largo, entre os dias 6 e 9 de março de 2019. O objetivo do campo foi realizar a descrição de perfis de solos e de afloramentos rochosos, visitar poços e fontes de água, identificar seus usos e instalações, e coletar amostras de água dos mesmos, que foram posteriormente encaminhadas para análise química.

Visando a otimização do tempo em campo, foram previamente confeccionados mapas do município e região, em escala 1:50.000, onde constam as coordenadas UTM, as vias e acessos, e o limite municipal, e em escala 1:25.000 (Figura 17) onde constam também a localização dos poços já existentes no banco de dados. Os mapas foram confeccionados e georreferenciados com auxílio do software QGIS 3.0, utilizando como base as folhas do exército Cerro Largo (SH.21-X-B-II-2, MI – 2913/2) e São Paulo das Missões (SH.21-X-B-II-1, MI – 2913/1), ambas de escala 1:50.000.



— Limite municipal de Cerro Largo

Figura 17 – Mapa de localização da porção sul do município, com os poços do banco de dados prévio plotados. Os pontos verdes são os poços cujas análises indicaram arsênio, os azuis selênio e/ou vanádio, amarelos análises de diversos parâmetros, e vermelho sem análises.

Foram visitados pontos localizados principalmente na região rural do município, visando com isso identificar e obter informações e dados de novos pontos de captação de água subterrânea. Visando a caracterização hidroquímica das águas subterrâneas, foram realizadas análises *in situ* dos parâmetros temperatura, pH, CE e STD em 22 pontos, entre eles poços tubulares, poços cacimba e fontes de encosta, utilizando a sonda multiparâmetros Eutech/Oakton.

Também, foram realizadas amostragem de água em 15 dos 22 pontos visitados, com o uso de recipientes apropriados para a coleta e armazenamento de amostras, enviadas posteriormente para análise. A Figura 18 e Figura 19 ilustram a análise *in situ* e as amostragens, respectivamente.



Figura 18 – Análise *in situ* realizada com a sonda multiparâmetros.

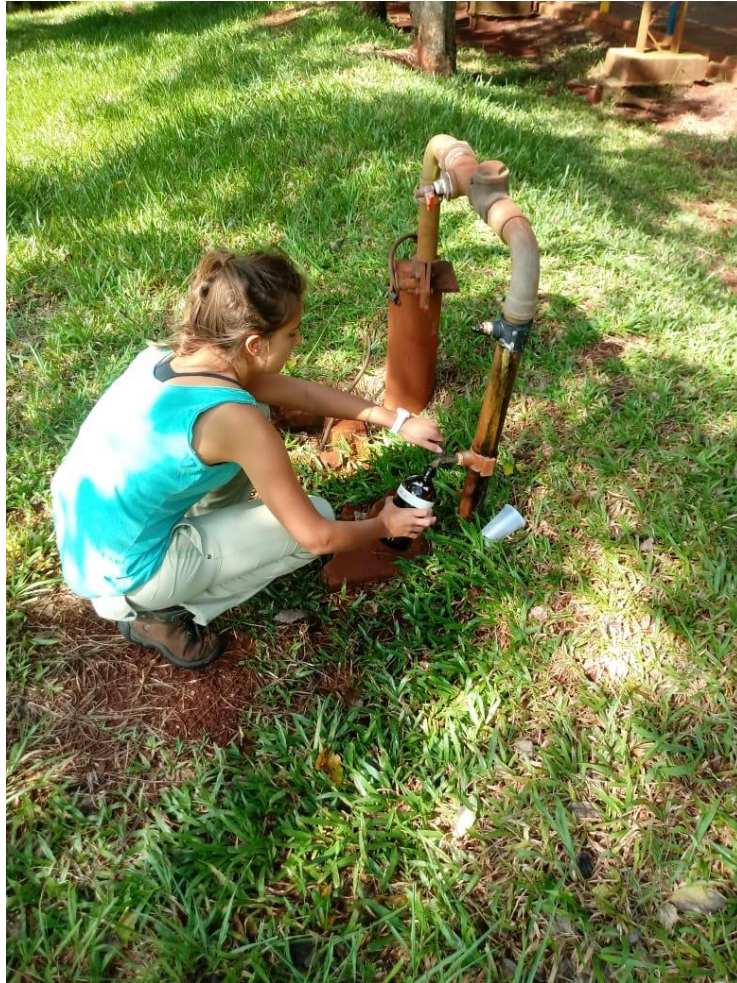


Figura 19 – Amostragem de água dos poços visitados.

Para a caracterização geológica e pedológica da região foram visitados 11 pontos, entre eles cortes de estrada, lajeados e uma pedreira de basalto. A descrição geológica foi realizada identificando as feições da rocha, como porções amigdalóides, maciças, e brechadas, tendo sido realizada a medição de estruturas como fraturas preenchidas e planos de fraturas preferenciais. A descrição pedológica foi realizada com a identificação dos horizontes de solo, através de aspectos texturais, espessura das camadas e coloração (Figura 20).



Figura 20 – Exemplo de perfil de solo descrito, onde é possível verificar a existência de neossolo.

3.3. Inventário e Cadastramento de Pontos de Captação

A partir da etapa inicial de levantamento de dados existentes e das informações coletadas no trabalho de campo, foi feito o inventário e cadastramento dos pontos de captação de água existentes na região de estudo.

Informações sobre os pontos de captação, como localização dos mesmos (coordenadas UTM), dados construtivos, hidrogeológicos, parâmetros físico-químicos da água, usos da água, dados geológicos, parâmetros hidrodinâmicos etc, foram organizados usando o editor de planilhas Microsoft Excel 2010. As planilhas foram organizadas visando o processamento dos dados para caracterização dos aquíferos existentes na região estudada, e foram divididas em dois bancos de dados com informações distintas. Uma das planilhas carrega as informações sobre os parâmetros hidrogeológicos e hidrodinâmicos, e a outra carrega as informações sobre os parâmetros hidroquímicos das águas.

3.4. Caracterização Geológica

A caracterização geológica da região de estudo foi realizada através da compilação dos estudos já realizados na área, das descrições de afloramentos obtidas no trabalho de campo, da análise de perfis geológicos dos poços tubulares e da análise dos lineamentos identificados para a região.

Foram analisados os perfis de poços tubulares da região de estudo, tanto os localizados dentro dos limites municipais de Cerro Largo quanto dos municípios vizinhos. Foram avaliadas as litologias existentes, identificando as texturas descritas, espessuras e profundidades de ocorrência, possibilitando caracterizar as litologias em subsuperfície. As informações foram compiladas em planilhas Excel, juntamente com os dados obtidos no trabalho de campo, onde foi feita a análise estatística das feições identificadas e a espacialização das mesmas na região estudada. Adicionalmente, foi realizada a caracterização pedológica da região, através das descrições de perfis de solos em campo e da bibliografia existente.

3.4.1. Lineamentos

Uma vez que a existência de estruturas e discontinuidades são fatores importantes para a ocorrência e comportamento hidráulico da água subterrânea em aquíferos fraturados, foi realizada a análise dos lineamentos existentes na região de estudo. A partir desta análise, foi possível investigar se há correlação das estruturas com os poços que indicam teores anômalos de elementos, quando comparados com o background do sistema aquífero em que o município se encontra, que é 0 mg/L para As, por exemplo. Foram confeccionados mapas de lineamentos com o software ArcGIS 10.5, utilizando como base as imagens *raster* do Modelo Digital de Elevação (MDE) do ALOS PALSAR, com resolução de 12,5 metros. As imagens foram analisadas com auxílio do filtro de sombreamento, nos azimutes 40° e 220°, utilizando um fator de elevação "Z" de 0.00001, que é a correção de altitude apropriada para regiões em latitude 28° (Frye, 2007). O traçado dos lineamentos se deu sobre as estruturas lineares negativas, em escala 1:150.000, utilizando a ferramenta

polyline nas imagens sombreadas e alternando as duas direções de iluminação (azimute) para minimizar os efeitos de luz que podem acarretar em traçados errôneos. Como auxílio, foram utilizadas imagens do software Google Earth Pro, com o uso de elevação ampliada 10x, para melhor visualização das inconformidades do terreno.

A partir do traçado dos lineamentos e da obtenção de suas coordenadas através da tabela de atributos, foi possível confeccionar o mapa de densidade de lineamentos, utilizando a ferramenta LineDensity, presente no ArcToolbox do software ArcGIS. A fim de classificar as orientações preferenciais dos lineamentos, foi habilitada a ferramenta AzimuthFinder, que permitiu a extração dos azimutes dos traçados em formato txt, posteriormente inseridos no software Stereo32 para confecção dos Diagramas de Rosetas.

3.5. Caracterização Hidrogeológica

A caracterização hidrogeológica foi realizada com base nos dados obtidos na etapa de levantamento de dados existentes e de inventário e cadastramento de pontos de captação. Os dados de poços escavados foram utilizados na descrição e caracterização do aquífero granular existente no manto de alteração, enquanto os dados dos poços tubulares foram utilizados na caracterização do aquífero fraturado.

A caracterização hidrogeológica foi feita com base na avaliação de propriedades como nível estático, vazão, transmissividade, capacidade específica, entre outros parâmetros. Para o SASG (aquífero fraturado), foram analisadas também as entradas de água - quantidade e profundidade de ocorrência das mesmas. Para a confecção do mapa hidrogeológico foi utilizado o software ArcGIS 10.5.

3.6. Avaliação da Qualidade da Água e da Ocorrência de Arsênio

A avaliação da qualidade da água subterrânea foi realizada com base na interpretação de laudos e relatórios de análises físico-químicas e bacteriológicas identificados na etapa de cadastramento de poços tubulares,

obtidos tanto dos dados já existentes nos bancos de dados utilizados, como a partir das medições realizadas em campo e das análises químicas realizadas nas amostras de águas coletadas em campo. Para avaliação da concentração e evolução temporal do arsênio na água subterrânea, utilizou-se laudos emitidos pela CORSAN, que realiza o acompanhamento dos poços.

As amostras de água coletadas em campo foram encaminhadas para análise em diferentes laboratórios. Nesse caso, 9 amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Hidrogeologia do IPH, onde foram realizadas análises dos parâmetros hidrazina, cromo, alumínio, cobre, zinco, fosfato e organofosfato, com uso do fotômetro Palintest, que avalia com precisão a cor formada na amostra com a aplicação de reagentes para cada parâmetro a ser analisado, exibindo o resultado como uma leitura digital. Para a análise de arsênio, foram encaminhadas 14 amostras para o Laboratório de Análises e Pesquisas em Alimentos (LAPA), da Universidade de Caxias do Sul. Por fim, 5 amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Análise de Água, do Centro de Ecologia da UFRGS, onde foram analisados os seguintes parâmetros: alcalinidade, cálcio, cloretos, ferro, fluoreto, magnésio, manganês, nitrato, potássio, sódio e sulfato. Os métodos utilizados nos laboratórios estão indicados na Figura 21 e Figura 22, respectivamente.

Ensaio realizado	Metodologia	Resultados	L.Q.	V.M.P.	I.M. (+/-)	Unidade
Arsênio	SMWW 23ª Ed, 2017. Método 3120 B	< L.Q.	0,005 2	--	0,027	mg/L

Legenda:

> : maior que
 < : menor que (pode caracterizar ausência)
 I.M.: A incerteza expandida de medição
 V.M.P.: Valor Máximo Permitido conforme Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017

UFC: Unidade Formadora de Colônia
 NMP: Número Mais Provável
 L.Q.: Limite de Quantificação do método

"-": não disponível
 est.: estimado

* Este ensaio está acreditado pela CGCRE de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, certificado de número CRL 0440.
 Consulte o escopo completo através do endereço: <http://www.inmetro.gov.br/laboratorios/rble>

Figura 21 – Método e parâmetros utilizados para a análise do elemento arsênio.

ENSAIOS REALIZADOS					
Parâmetro	Unidade	Resultado	Limites	Metodologia	REF.
Alcalinidade	mgCaCO ₃ /L	145	1,00 LD	Volumetria de neutralização	6
❖ Cálcio	mg/L	0,86	0,003 LDM	EAA/Chama Ar- Acetileno	1
Cloretos	mgCl ⁻ /L	5,00	1,00 LD	Volumetria de precipitação	7
❖ Ferro	mg/L	ND	0,037 LDM	EAA/Chama Ar- Acetileno	1
Fluoreto	mgF ⁻ /L	0,25	0,10 LD	Eletrodo de Íon Seletivo	1
❖ Magnésio*	mg/L	0,25	0,007 LDM	EAA/Chama Ar- Acetileno	1
❖ Manganês	mg/L	ND	0,006 LDM	EAA/Chama Ar- Acetileno	1
Nitrato	mgNO ₃ ⁻ -N/L	ND	0,200 LD	Espectrofotometria UV	1
❖ Potássio	mg/L	0,40	0,110 LDM	EAA/Chama Ar- Acetileno	1
❖ Sódio*	mg/L	91,7	0,052 LDM	EAA/Chama Ar- Acetileno	1
Sulfato	mgSO ₄ ²⁻ /L	ND	1,00 LD	Turbidimetria	1

LEGENDA: LD = Limite de detecção. LDM = Limite de detecção do Método.
REF.= Referência. ND = Não detectado = ND < LDM.
EAA = Espectrometria de Absorção Atômica. EEA=Espectrometria de Emissão Atômica.

❖ **MÉTODO DE DIGESTÃO:** Digestão com ácido nítrico em sistema aberto.

Referência

1	Standard Methods 21 ST
6	NBR 13736/1996
7	NBR 13797/1997

Figura 22 – Métodos e parâmetros utilizados para a análise da alcalinidade, cloretos, fluoreto, nitrato, sulfato, Ca, Fe, Mg, Mn, K e Na.

A partir da compilação dos dados secundários e dos dados obtidos no trabalho de campo, foram confeccionados os Diagramas de Piper e Stiff para classificação hidrogeoquímica das águas subterrâneas da área de estudo. Foi realizada a comparação dos valores encontrados com os Valores Máximos Permitidos – VMP, pela legislação de potabilidade das águas, e análise de qualidade considerando os demais parâmetros. A espacialização dos resultados foi realizada com o uso do software ArcGIS 10.5.

3.7. Avaliação da Origem do Arsênio

A fim de verificar a possível origem das concentrações elevadas de arsênio nas águas subterrâneas de Cerro Largo, os resultados foram apresentados em duas partes: uma que discorre sobre a hipótese de mistura de águas, e a outra que discorre sobre a hipótese de contaminação por agroquímicos.

Foram analisados os dados hidrogeológicos e hidrogeoquímicos obtidos nas etapas anteriores, sendo possível correlacionar as características que poderiam indicar a possibilidade de mistura de águas. Para isso, foi necessária

a verificação de lineamentos para condicionar o fluxo de água, além de características hidrogeoquímicas que sejam condizentes àquelas encontradas para as águas provenientes do SAG.

Para testar a hipótese da contaminação por agroquímicos, foi realizado um levantamento dos principais produtos utilizados, procurando identificar a sua composição química e a possível presença de arsênio. Para a região de estudo foi feita uma avaliação da ocorrência das atividades agrícolas através da análise do mapa de uso e ocupação do solo confeccionado a partir de Hoffmann et al. (2018), com o auxílio do software ArcGIS 10.5. Com isso e com as características pedológicas e hidroquímicas da água encontradas nas etapas anteriores, foi possível avaliar se a ocorrência de arsênio na água pode estar associada a atividade agrícola.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Geologia do município de Cerro Largo

A região estudada está inserida na unidade geomorfológica Planalto Meridional, que abrange a metade norte do estado do Rio Grande do Sul e compreende as rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral (Rosseti, 2017). Segundo CPRM (2007), Cerro Largo está inserida predominantemente nos basaltos da Fácies Gramado (K1_beta_gr), que ocupam 92,31% da área do município, e os 7,68% restantes estão localizados na região norte do município, representados pelos basaltos de Fácies Paranapanema (K1_beta_pr). A Figura 23 ilustra as unidades ocorrentes no município.

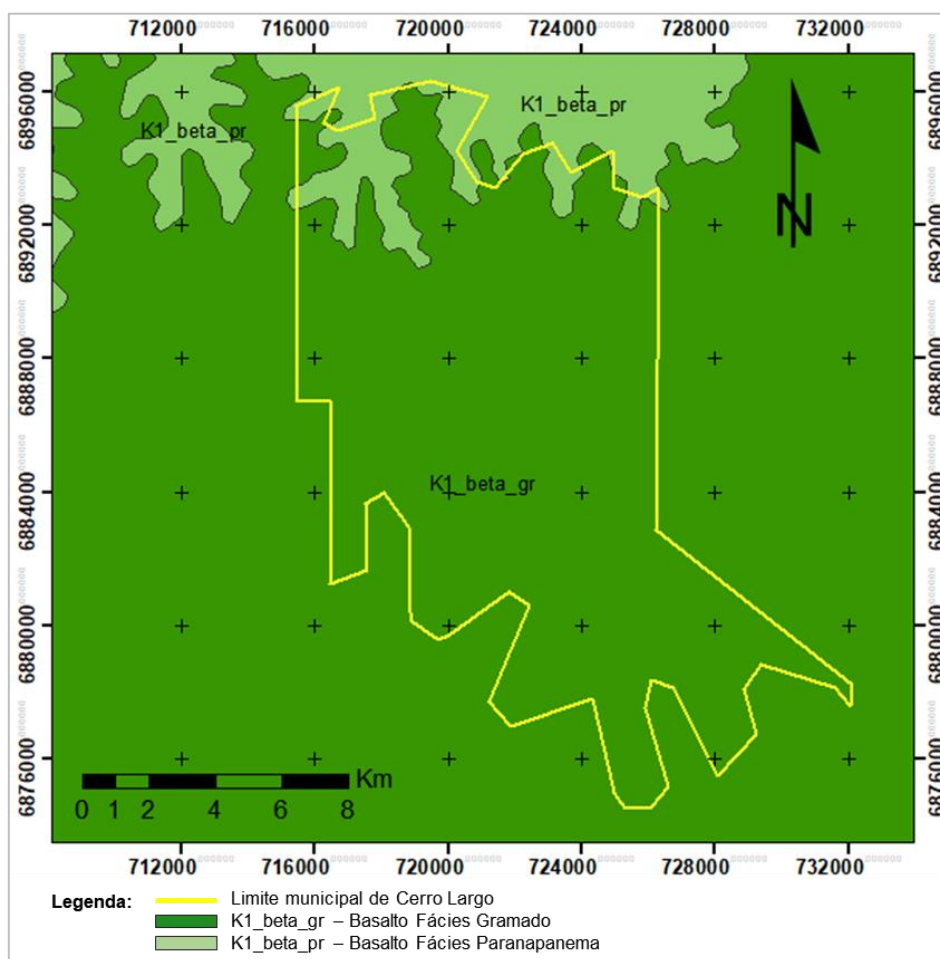


Figura 23 – Geologia de Cerro Largo, com a predominância dos basaltos fácies Paranapanema, e ocorrência secundária dos basaltos fácies Gramado. Fonte: CPRM (2007).

Os basaltos da Fácies Paranapanema são caracterizados como derrames basálticos granulares finos a médio, melanocráticos cinza, com horizontes vesiculares preenchidos por zeolitas, carbonatos, apofilitas e saponita, contendo estruturas de fluxo com morfologia de lava pahoehoe comuns, e intercalações com os arenitos da Fm. Botucatu. Os basaltos de Fácies Gramado são derrames basálticos granulares finos, melanocráticos, contendo horizontes vesiculares espessos preenchidos por quartzo (ametista), zeolitas, carbonatos, seladonita, Cu nativo e barita.

No trabalho de campo, foram identificados basaltos de cor cinza escuro em suas porções maciças, vesiculares e amigdaloides, e de coloração marrom arroxado em suas porções brechadas. As porções maciças por vezes apresentam morfologia “em blocos”, originada pela erosão diferencial nas fraturas que cortam a rocha, como mostram as Figura 24 e Figura 25, mas também podem apresentar padrão de fraturamento conchoidal, como ilustra a Figura 26. Em campo, estes horizontes chegaram a apresentar espessura de aproximadamente 10 metros (Figura 27), podendo ser intercaladas por brechas e horizontes vesiculares ou amigdaloides, de espessura não maior que 2 metros. Nas porções vesiculares, o tamanho das vesículas varia de aproximadamente 0,2 cm a 3 cm, com predomínio de vesículas de aproximadamente 0,5 cm, podendo estar preenchidas – caracterizando porções amigdaloides – por minerais brancos, possivelmente zeolita ou carbonato, ou por minerais verdes. Estas são apresentadas nas Figura 28 e Figura 29. As porções brechadas são encontradas localizadamente junto a horizontes vesiculares ou maciços, e são constituídas por fragmentos vulcânicos de tamanho areia a matacão, podendo ser vesiculares ou amigdaloides e conter arenito na matriz. As Figura 30 e Figura 31 ilustram os horizontes brechados.



Figura 24 – Morfologia em “blocos” em afloramento de basalto.



Figura 25 – Fraturas verticais identificadas em afloramento de basalto.



Figura 26 – Afloramento de corte de estrada apresentando basalto maciço com fraturamento conchoidal.



Figura 27 – Pedreira de basalto apresentando espessura de porções maciças de até 10 metros.



Figura 28 – Afloramento de corte de estrada apresentando porção vesicular/amigdalóide de basalto.



Figura 29 – Detalhe de porção vesicular em lajeado de basalto.



Figura 30 – Afloramento de corte de estrada apresentando brecha basáltica.

A análise dos perfis de poços tubulares permitiu a identificação das diferentes características das rochas que compõe o subsolo na região estudada, bem como a sua estruturação. Foi possível identificar a ocorrência de basalto e níveis de arenito, com porções maciças, vesiculares, amigdaloides ou brechadas.

O basalto pode apresentar-se com cor preta, cinza e cinza esverdeado, com frequente presença de minerais verdes e zeolita. Apresenta-se sem alteração aparente ou muito alterado, com poucas a muitas fraturas por vezes preenchidas por quartzo. Intercalado ao basalto podem ocorrer níveis de arenito de até 10 metros de espessura. As porções vesiculares e amigdaloides do basalto possuem espessuras que variam de 4 m a 26 m, à exceção de um poço que apresentou 50 m de porção amigdalóide. Os horizontes maciços variam de 4 m a 110 m, e as porções brechadas, que também podem conter amígdalas, aparecem com espessuras entre 2 m e 8 m, à exceção de dois pontos que apresentaram espessuras de 20 m e 50 m, possivelmente caracterizando erro de descrição. Junto às brechas vulcânicas há a ocorrência localizada de fragmentos de arenito, além de fragmentos vulcânicos.

Foi possível identificar a existência de pelo menos 8 derrames, em um perfil de 470 metros de espessura, utilizando os parâmetros de identificação de topo, núcleo e base de derrame determinados por Self et al. (1997). Assim, as porções vesiculares e amigdaloides foram consideradas topos de derrames, enquanto as porções maciças foram consideradas núcleo de derrames, sendo os derrames contabilizados do início de uma porção vesicular/amigdalóide até o início da próxima. Analisando os poços em um geral, os derrames possuem espessuras que variam de 12 m a 100 m, sendo mais comuns os derrames com 28 m a 36 m de espessura. Foram também delimitados derrames com 120 m, 155 m e 194 m de espessura, mas estes valores são desconhecidos pela bibliografia utilizada, estando muito acima do usual para os basaltos do Serra Geral. Essas espessuras maiores podem estar relacionadas a problemas de descrição das amostras de calhas, coletadas quando da perfuração dos poços.

Abaixo, na Figura 31, é apresentada uma representação esquemática da estruturação dos derrames.

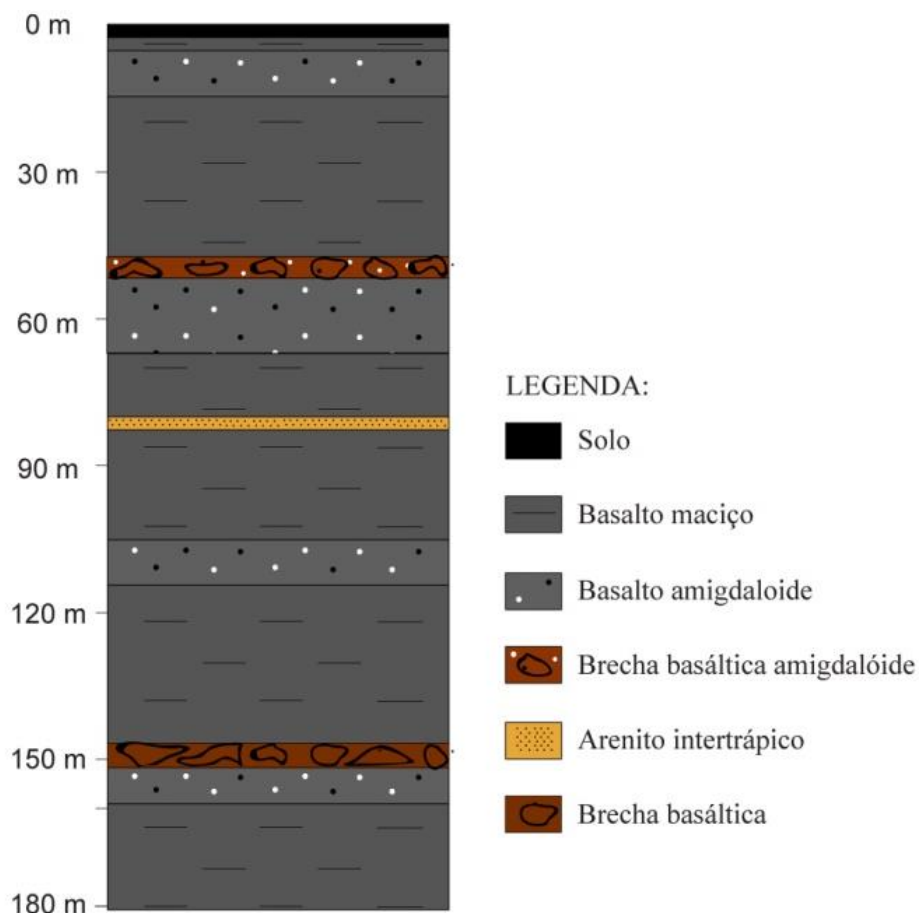


Figura 31 – Perfil de representação esquemática das litologias existentes no subsolo. Fonte: elaboração própria a partir dos perfis dos poços cadastrados no banco de dados.

4.1.1. Análise dos lineamentos

A metodologia empregada para a análise dos lineamentos permitiu o traçado de 133 lineamentos, com comprimentos que variam de 587,62 m a 4778,59 m, e a confecção do Mapa de Lineamentos, Mapa de Densidade de Lineamentos e dos Diagramas de Rosetas, que estão apresentados na Figura 32, Figura 33 e Figura 34, respectivamente.

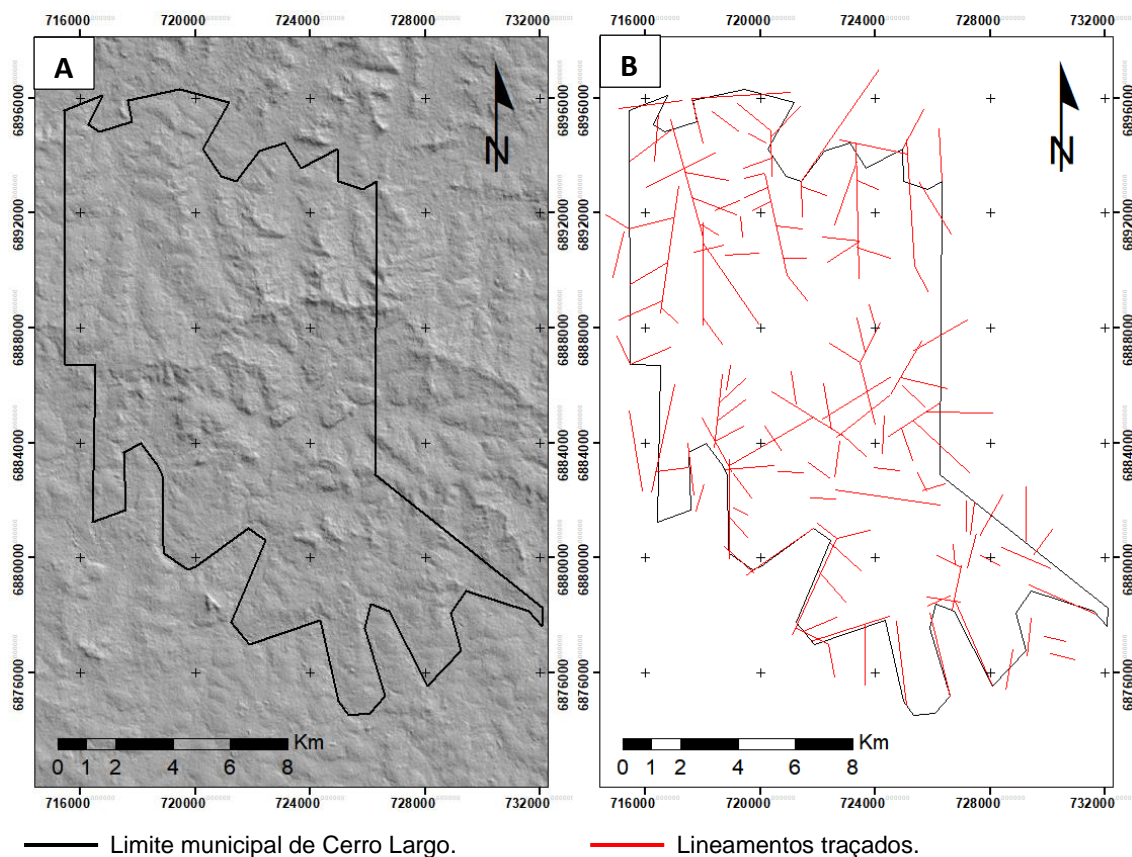


Figura 32 – A) *Hillshade* aplicado à imagem ALOS PALSAR utilizado como auxílio ao traçado dos lineamentos; B) Mapa de Lineamentos.

O Mapa de Densidade de Lineamentos representa as regiões onde há maior concentração das estruturas lineares, evidenciando áreas mais dissecadas, onde os lineamentos são mais fáceis de traçar. Como mostra a Figura 33, essas regiões concentram-se principalmente no norte e na parte central do município, sendo no norte evidenciado um padrão de densidade N-S, e na parte central um padrão ENE-WSW. Ambas porções estão separadas por uma região sem lineamentos que assume um formato alongado também de direção ENE-WSW, e que se estende da porção leste a oeste do limite

municipal. Há também uma concentração mais fraca de lineamentos na porção sul do município, em duas porções isoladas com padrão de densidade NNE-SSW, onde, na feição mais à esquerda, se encaixa o Rio Ijuí.

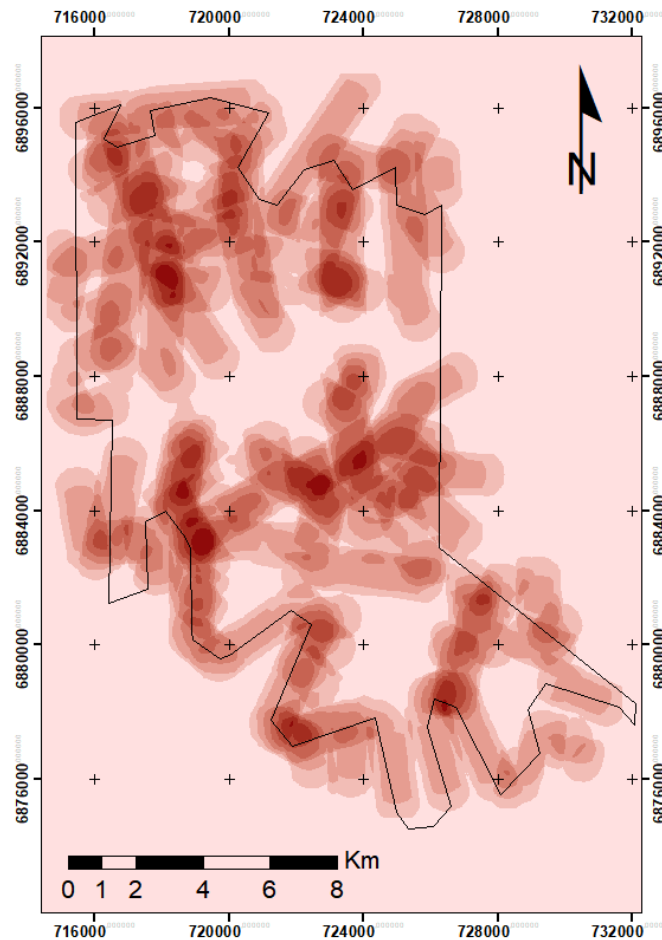


Figura 33 – Mapa de Densidade de Lineamentos.

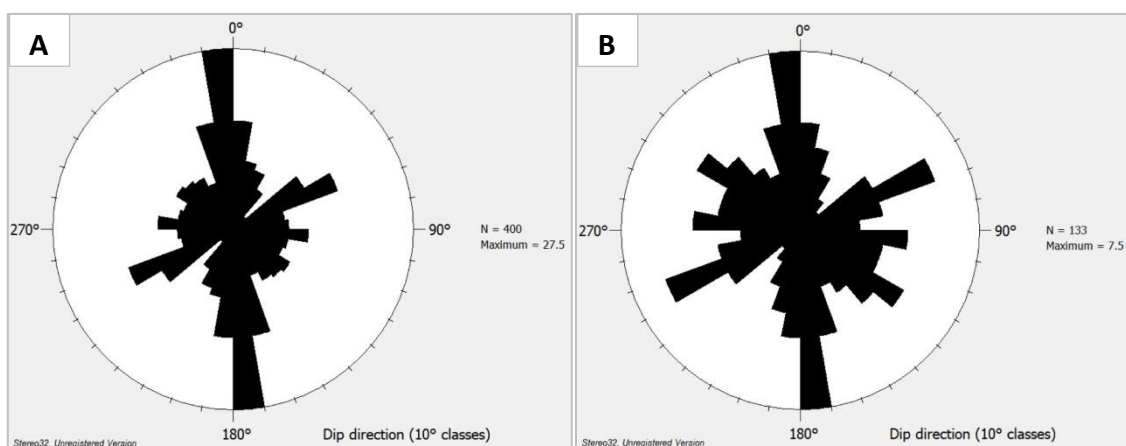


Figura 34 – Diagramas de Rosetas representando as direções principais dos lineamentos. A) Diagrama de Rosetas com atribuição de pesos - método do comprimento (com intervalo padrão sugerido pelo AzimuthFinder), conferindo maior representatividade aos lineamentos mais extensos; e B) Diagrama de Rosetas pelo método da frequência, conferindo mesma representatividade aos lineamentos menores e maiores.

A partir dos Diagramas de Rosetas, é possível observar que a família de lineamentos de direção aproximada N-S (N0-10W) é a mais representativa tanto pelo método do comprimento quanto pelo método da frequência, o que significa que os traçados mais longos e a maioria dos traçados apresentam essa direção. A segunda família de lineamentos mais evidente é a de direção ENE-WSW (N60-70E), que também são representativos tanto para os lineamentos mais longos, quanto para os mais frequentes. Considerando o diagrama do método da frequência, há também representatividade da família de lineamentos de direção NW-SE (N50-60W), padrão não verificado para o diagrama do método do comprimento, o que indica que os lineamentos traçados nessa direção são menos extensos, porém frequentes. Por fim, apresentam certa representatividade também os lineamentos traçados na direção E-W (N80-90W).

No trabalho de campo, foram medidos planos de fraturas em dois pontos, que se enquadram nas famílias NW-SE e ENE-WSW, verificadas no traçado de lineamentos, e um plano de fratura de direção WNW-ESE. As coordenadas destes estão apresentadas na Tabela 2. Em suma, as principais famílias de lineamentos encontradas para o município de Cerro Largo, em ordem decrescente, são as de direção N-S (N0-10W), ENE-WSW (N60-70E), NW-SE (N50-60W) e E-W (N80-90W).

Tabela 2 – Coordenadas UTM dos pontos onde foram realizadas medições de estruturas.

Ponto	UTM N	UTM E
PA1	6887035	720556
PA6	6884545	722981

4.2. Recursos Hídricos Subterrâneos no Município de Cerro Largo

O município de Cerro Largo tem seu abastecimento público realizado exclusivamente pela captação das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral I, sendo sua disponibilidade e qualidade de suma importância para suprir as demandas hídricas do município. Atualmente, o abastecimento público urbano é realizado por 13 poços da CORSAN, enquanto o abastecimento público rural é realizado por 23 poços da Prefeitura Municipal, distribuídos pelas localidades rurais adjacentes à área urbana. Foi verificado também que nem todas as residências estão ligadas completamente ao abastecimento público, sendo que muitas famílias possuem captações de água individuais, seja por poços cacimba, poços tubulares, ou fontes de encosta e nascentes.

Foram inventariados e cadastrados 58 pontos de captação, cuja distribuição está ilustrada na Figura 35.

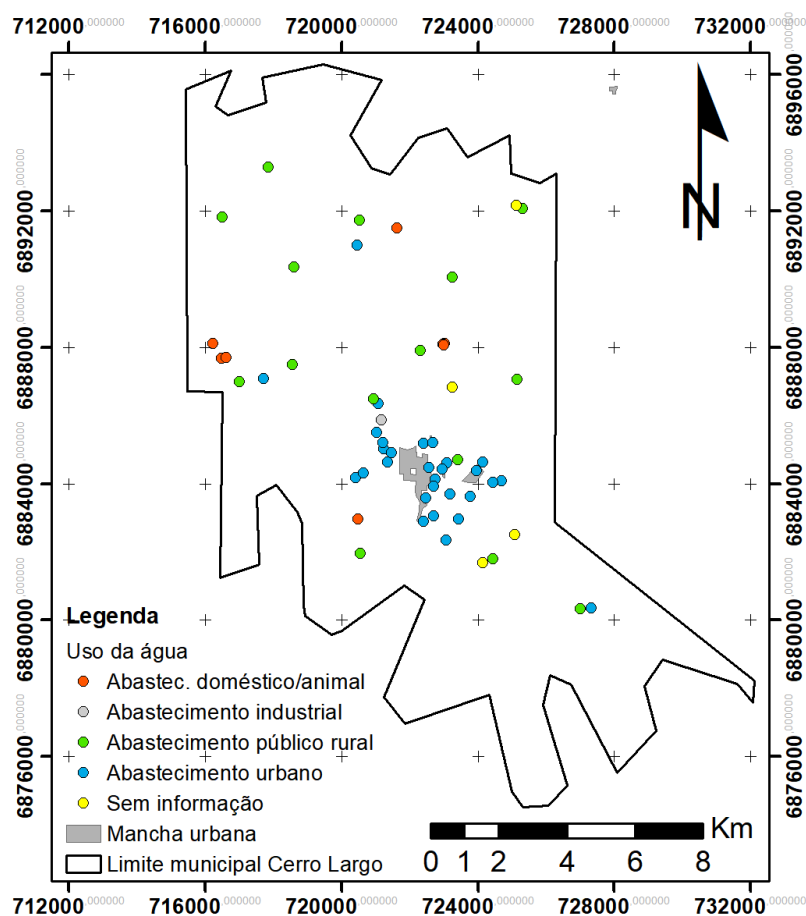


Figura 35 – Pontos de captação inventariados e cadastrados e seus respectivos usos da água.

Dentre os 58 pontos, a situação de 35 está como “em operação”, 12 como “não operando” e 11 como “sem informação”. Em relação aos dados de uso da água, 29 pontos são destinados ao abastecimento urbano, totalizando 50%, 15 são destinados ao abastecimento público rural, 8 ao abastecimento doméstico/animal, 1 ao abastecimento industrial e 5 sem informação de uso da água. As figuras Figura 36 e Figura 37 ilustram os dados de situação e uso da água, respectivamente.

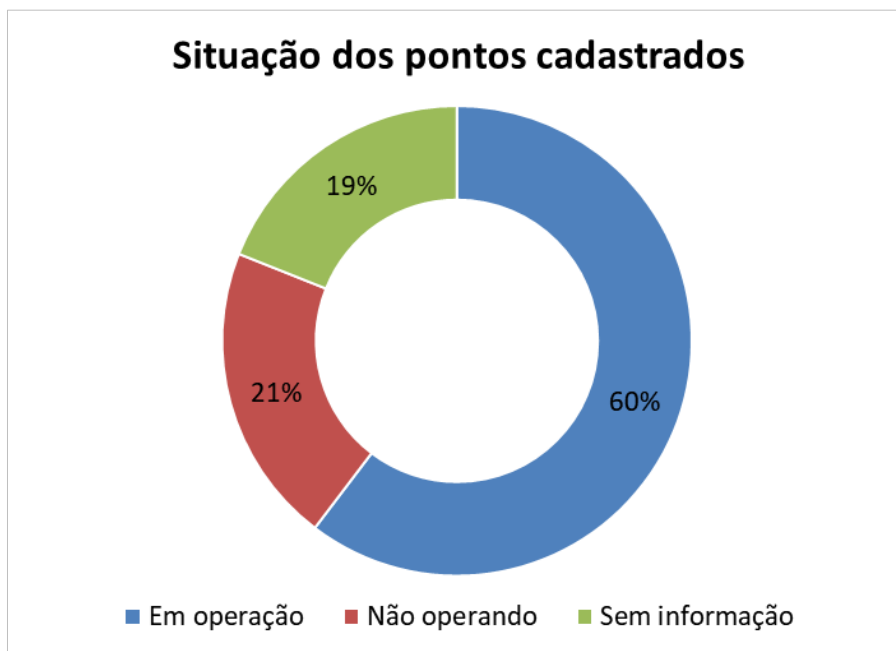


Figura 36 – Situação dos pontos cadastrados quanto à operação.

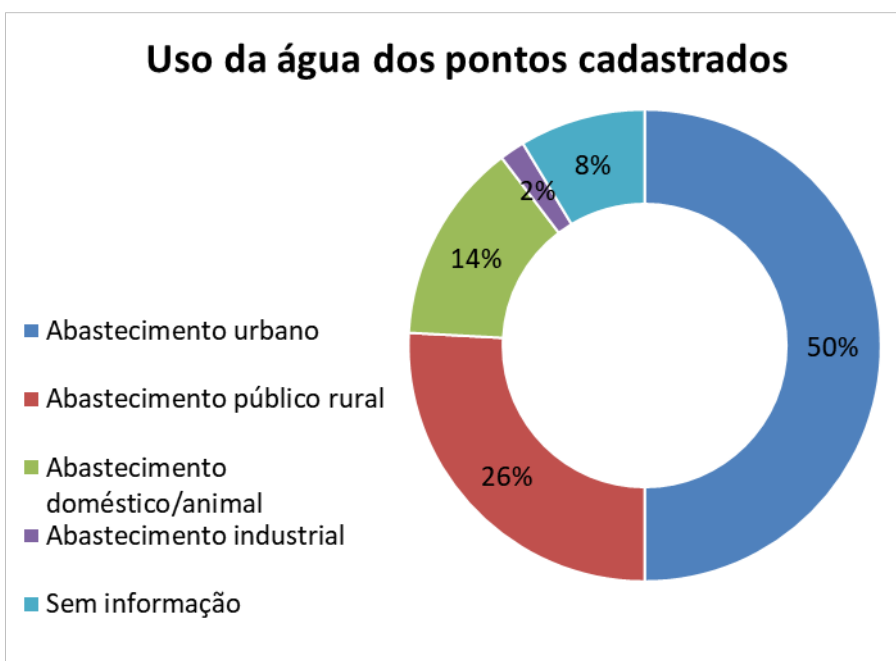


Figura 37 – Distribuição do uso da água dos pontos cadastrados.

Já em relação ao tipo de captação cadastrada no banco de dados, 53 são poços tubulares, dois são fontes de encosta e 3 são cacimbas. As figuras Figura 38, Figura 39, Figura 40 e Figura 41 ilustram os tipos de captação encontrados no município.



Figura 38 – Poço cacimba.



Figura 39 – Fonte de encosta.



Figura 40 – Poço tubular da CORSAN.



Figura 41 – Poço tubular da Prefeitura Municipal.

A qualidade das águas subterrâneas do município é geralmente boa, sendo a cloração o tipo de tratamento de água mais usual. O tratamento da água subterrânea geralmente consiste em desinfecção com o uso de produtos aplicados diretamente na tubulação da rede do poço. Esses produtos são preparados em toneis dentro das casas de bombas localizadas próximas de cada poço (Figura 42), podendo ser hipoclorito de sódio para a cloração ou

fluossilicato de sódio para a fluoretação, que são direcionados para os poços ocorrendo a mistura e diluição já na saída da água do poço para a rede. Há também sistemas de tratamento diferenciados, onde a água é direcionada para um estação, ocorrendo lá processos de aeração e filtração, geralmente utilizado em águas que contém ferro e manganês em excesso.



Figura 42 – Sistema de tratamento de poços, com o uso de tonel para desinfecção por cloração.

4.3. Hidrogeologia

O município de Cerro Largo localiza-se sobre os aquíferos fraturados do Sistema Aquífero Serra Geral I. Segundo Machado & Freitas (2005), este apresenta baixa produtividade para águas subterrâneas, utilizando como parâmetro a sua capacidade específica (entre 0,5 m³/h/m e 2 m³/h/m). A Figura 43 apresenta a hidrogeologia local.

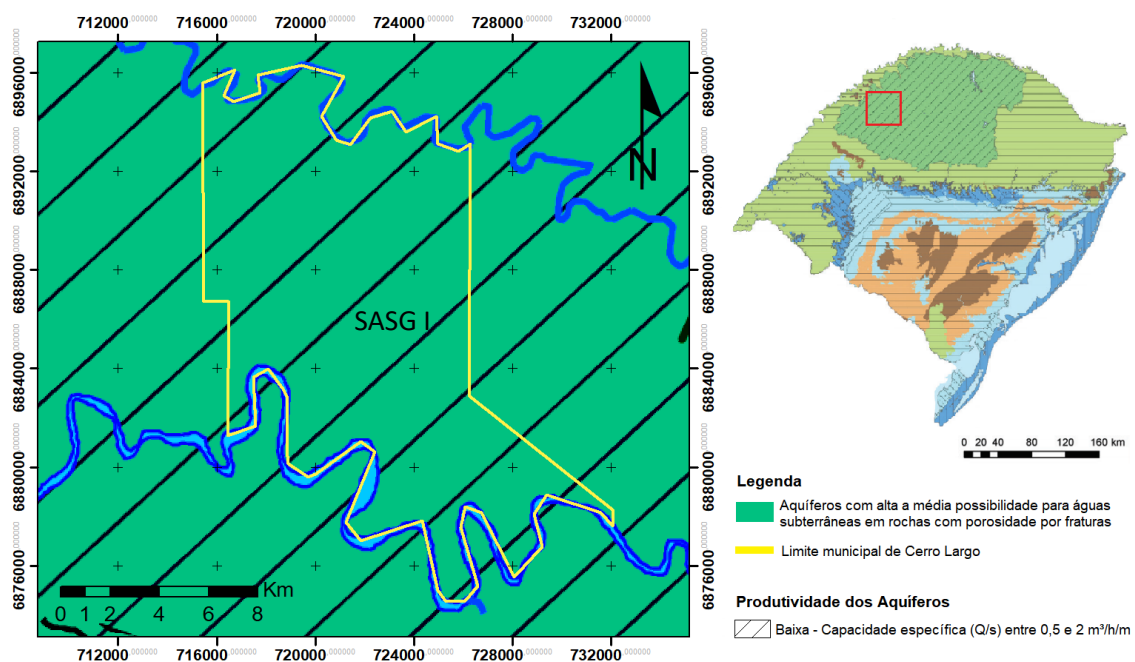


Figura 43 – Hidrogeologia do município de Cerro Largo. Fonte: modificado de Machado & Freitas (2005).

Na região, foi identificado um aquífero granular livre ou freático, associado ao manto de alteração existente sobre as rochas, e os aquíferos fraturados. A partir da análise dos pontos cadastrados, é possível fazer observações acerca dos dados construtivos dos poços. Os três poços localizados nos aquíferos granulares são do tipo “cacimba”, onde dois apresentam dado de profundidade, sendo de 2,6 m e 9 m. Já os 53 poços tubulares cadastrados localizam-se nos aquíferos fraturados, que estão associados as estruturas tectônicas e de resfriamento que ocorrem nas rochas vulcânicas da região. Desses, 37 poços apresentam as profundidades perfuradas, e 33 apresentam o diâmetro dos poços. As profundidades variam de 38 m a 470 m, com uma média de 137 m, sendo que a maioria dos poços (67,57%) que apresentam este dado

apresentam profundidades entre 100 m e 200 m. O diâmetro dos poços tubulares profundos varia entre 6" e 8", sendo 70% dos poços com diâmetro de 8", 6% com diâmetro de 6 ½" e 24% com diâmetro de 6". Os resultados de profundidade estão ilustrados graficamente na Figura 44.

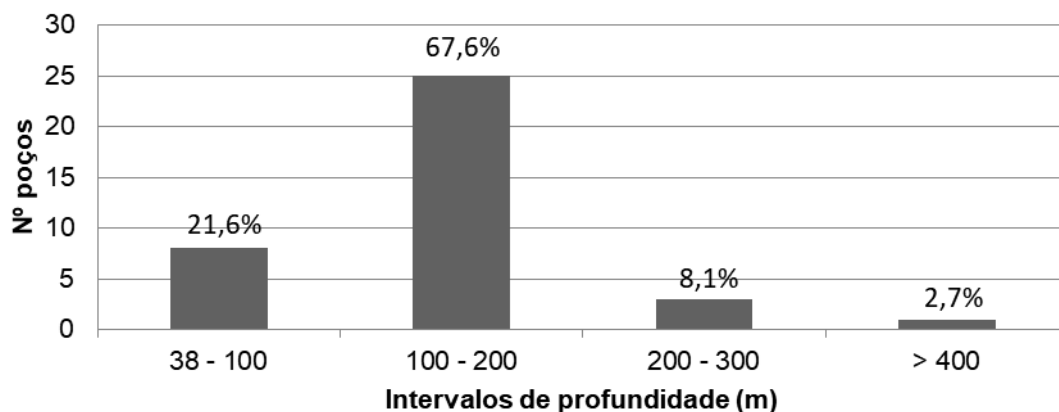


Figura 44 – Relação do número de poços por intervalos de profundidade.

Dados referentes às entradas d'água foram identificados para 33 poços, sendo que estes foram utilizados na avaliação da quantidade e profundidade de ocorrência em cada poço. Já os dados sobre as litologias e estruturas as quais estão associadas as entradas d'água foram avaliadas em 30 poços.

Foram verificadas 84 entradas d'água, sendo que a quantidade por poço variou de 1 a 4, sendo mais frequente os poços com duas entradas, à exceção do poço CLA 03, o mais profundo (470 m), que apresentou 17 entradas. As profundidades das entradas d'água variaram de 5 m a 383 m, com uma média de 98,6 m e um desvio padrão de 78,8 m. As 84 entradas foram distribuídas em 6 classes de profundidade, nas quais foi possível observar a predominância de entradas d'água com profundidades consideradas rasas, de até 50 m. Esses resultados estão expostos na Tabela 3 e Tabela 4.

Tabela 3 – Profundidade das entradas d'água.

Parâmetro	Profundidade entradas d'água (m)
Mínimo	5
Máximo	383
Média	98,6
Desvio Padrão	78,8

Tabela 4 – Número de entradas d'água por intervalos de profundidade.

Intervalos de profundidade (m)	Nº entradas d'água (%)
0 – 50	31 (37%)
50 – 100	17 (20%)
100 – 150	17 (20%)
150 – 200	12 (14%)
200 – 250	4 (5%)
> 250	3 (4%)

Foi também realizada uma análise de profundidades por quartis, no qual é possível observar que 50% das entradas estão localizadas em profundidades até 91,4 m, e 75% até 138 m, como ilustra a Tabela 5.

Tabela 5 – Distribuição das profundidades de entradas d'água por quartis.

Quartis	Limite máximo (m)
1º quartil (25%)	32
2º quartil (50%)	91,4
3º quartil (75%)	138

Deve ser pontuado que os poços avaliados possuem profundidades totais distintas, refletindo no observado para entradas d'água, sendo possível que entradas mais profundas podem simplesmente não terem sido alcançadas. Ainda assim, é possível observar que os poços possuem profundidades predominantes entre 100 m e 200 m, e as entradas d'água ocorrem principalmente até 50 m, evidenciando que a medida em que aumenta a profundidade, há diminuição do número de entradas d'água. Isto ocorre devido ao aumento de pressão exercida pelas rochas sobre as estruturas, com o aumento da espessura do maciço, não favorecendo a ocorrência de fraturas abertas em profundidades maiores. Porém, o poço CLA 03, o mais profundo (470 m), apresentou uma densidade de 1 entrada para cada 28 m, com a ocorrência de entradas d'água profundas dos 153 m aos 383 m, evidenciando um intenso grau de fraturamento na região onde está localizado.

Os resultados aqui expostos são correspondentes ao Sistema Aquífero Serra Geral para a região de Cerro Largo, com base nas características e dados construtivos dos seus poços.

As litologias associadas às entradas d'água foram agrupadas de acordo com a Tabela 6. Os resultados indicam que 23 entradas ocorreram em “basalto amigdalóide/vesicular”, seguido de “basalto fraturado e muito fraturado”, com 21 entradas, e “brecha”, com 8 entradas. Entradas d'água em poços que não possuíam descrição satisfatória das estruturas presentes foram classificados somente como “basalto”, e os poços que não possuíam perfil litológico ficaram sem informação, totalizando 20 entradas nessas condições. Esses resultados são apresentados a seguir.

Tabela 6 – Litologias/estruturas associadas às entradas d'água.

Litologia/estrutura	Número de entradas d'água
Basalto amigdalóide/vesicular	23
Basalto fraturado e muito fraturado	21
Brecha	8
Basalto pouco fraturado	6
Riolito	3
Basalto com níveis de arenito	2
Arenito	1
Basalto e sem informação	20
Total	84

É possível observar que as entradas d'água localizam-se principalmente em porções amigdalóides ou vesiculares, seguido de porções fraturadas e muito fraturadas, mostrando que tanto as estruturas tectônicas (zonas fraturadas) como a estruturação interna dos derrames (zonas amigdalóides ou vesiculares) são condicionadoras da formação dos aquíferos fraturados. Ainda, os resultados mostram a ocorrência de entradas d'água em brechas vulcânicas, sendo estas estruturas também importantes na existência de um aquífero.

Em relação ao nível estático (NE), 38 poços apresentaram este dado, que variou de 0,81 m a 66,5 m, com uma média de 23,5 e desvio padrão de 21,2. Segundo a análise dos quartis, 75% dos poços apresentaram NE até 42,2 m. Níveis estáticos mais próximos da superfície estão relacionados com a pressão de água existente nos aquíferos, sendo que em muitos casos o nível tende a se elevar acima das entradas d'água. A Tabela 7 e Tabela 8 ilustram esses resultados.

Tabela 7 – Resultados da análise do nível estático (NE) nos poços.

Parâmetro	NE (m)
Mínimo	0,81
Máximo	66,5
Média	23,5
Desvio Padrão	21,2

Tabela 8 – Distribuição das profundidades do NE por quartis.

Quartis	Limite máximo (m)
1º (25%)	4,2
2º (50%)	15,2
3º (75%)	42,2

Valores de transmissividade foram apresentados para 15 poços tubulares profundos, variando de 0,00074 m²/h a 4,82 m²/h. Este dado representa a capacidade do aquífero de transmitir água, e a variação no mesmo demonstra a heterogeneidade do meio aquífero fraturado para a região.

Os dados de vazão foram apresentados para 36 poços, com um mínimo de 0,8 m³/h e um máximo de 51,43 m³/h. A vazão média calculada foi de 15,3 m³/h, com um desvio padrão de 11,75 m³/h. Os poços foram classificados considerando a classificação de produtividade de Diniz (2012), ilustrada na Tabela 9.

Tabela 9 – Classificação da produtividade dos aquíferos de acordo com os intervalos de vazão. Fonte: modificado de Diniz (2012).

Vazão (m ³ /h)	Produtividade	Classe	Nº poços
≥ 100	Muito Alta: Fornecimentos de água de importância regional (abastecimento de cidades e grandes irrigações). Aquíferos que se destaquem em âmbito nacional.	(1)	0
50 ≤ Q < 100	Alta: Características semelhantes à classe anterior, contudo situando-se dentro da média nacional de bons aquíferos.	(2)	1
25 ≤ Q < 50	Moderada: Fornecimento de água para abastecimentos locais em pequenas comunidades, irrigação em áreas restritas.	(3)	7
10 ≤ Q < 25	Geralmente baixa, porém localmente moderada: Fornecimentos de água para suprir abastecimentos locais ou consumo privado.	(4)	13
1 ≤ Q < 10	Geralmente muito baixa, porém localmente baixa: Fornecimentos contínuos dificilmente são garantidos.	(5)	13

Vazão (m ³ /h)	Produtividade	Classe	Nº poços
< 1,0	Pouco Produtiva ou Não Aquífera: Fornecimentos insignificantes de água. Abastecimentos restritos ao uso de bombas manuais.	(6)	2

De acordo com a classificação de Diniz (2012), dentre os 36 poços que possuem o dado de vazão, 13 possuem produtividade geralmente baixa, porém localmente moderada; 13 possuem produtividade geralmente muito baixa, porém localmente baixa; 7 possuem produtividade moderada; 2 são classificados como pouco produtivos ou não aquíferos e somente 1 possui produtividade alta.

A partir dos dados apresentados é possível observar que os valores de vazão encontrados corroboram com a classificação de Machado e Freitas (2005) para as águas do SASG I na região onde localiza-se o município de Cerro Largo, sendo predominante uma produtividade baixa para águas subterrâneas.

4.4. Avaliação da qualidade da água e da ocorrência do arsênio

As análises relacionadas a química das águas subterrâneas foram realizadas considerando 45 pontos inseridos no banco de dados que continham informações hidroquímicas. Desses, 40 são poços tubulares, 3 são poços cacimba e 2 são fontes de encosta.

Os valores de pH encontrados para os poços tubulares cadastrados variaram de 6,38 a 9,8, com uma média de 7,81 e um desvio padrão de 1,21. Os valores de condutividade elétrica (CE) variaram de 163,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 784 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com uma média de 343,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e desvio padrão de 128,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Já em relação aos poços cacimba e fontes de encosta, os 5 pontos cadastrados apresentaram valores de pH entre 6,49 e 6,82. A CE para estes variou de 79,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 302 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com uma média de 176,38 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e desvio padrão de 79,97 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O número de pontos e suas respectivas porcentagens nos intervalos de pH e CE estão ilustradas na Figura 45 e Figura 46.

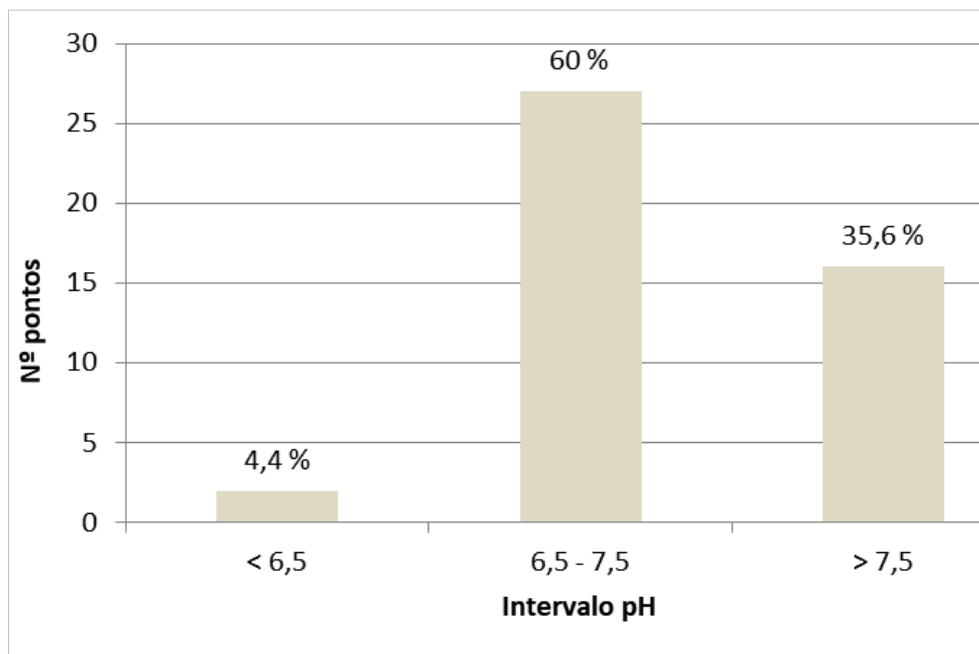


Figura 45 – Número de poços por intervalo de pH.

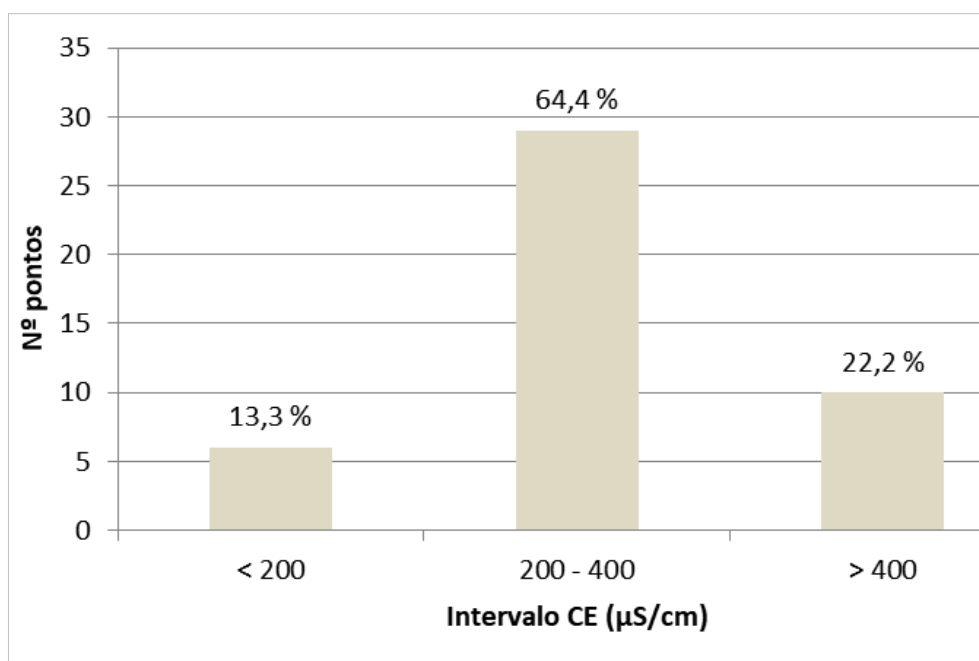


Figura 46 – Número de poços por intervalo de condutividade elétrica (CE).

É possível observar que a maior parte dos pontos apresentou águas com pH neutro (6,5 – 7,5), seguido de águas alcalinas cujo pH chega a 9,8. Em relação a CE, a maior parte dos pontos apresentou valores entre 200 $\mu\text{S/cm}$ e 400 $\mu\text{S/cm}$, seguido de águas com CE acima de 400 $\mu\text{S/cm}$. Valores elevados de pH e CE podem indicar águas com uma circulação mais lenta, favorecendo o contato com a rocha e concentração de elementos químicos, enquanto valores mais baixos de pH e CE resultam de baixas concentrações de elementos, podendo indicar uma contribuição de maior recarga e circulação da água subterrânea rasa, favorecendo a renovação da mesma (Reginato et al., 2013). Os altos valores de pH e CE verificados para águas do SASG podem indicar a ocorrência de misturas de água com os aquíferos sotopostos, cuja circulação de água subterrânea é mais lenta, quando verificadas também alterações em outros parâmetros como Na, Cl, SO_4 e F.

A fim de classificar as águas do SASG no município de Cerro Largo, foi confeccionado o Diagrama de Piper utilizando dados disponíveis de 28 pontos. Esta classificação considera as concentrações de Na, K, Ca, Mg, SO_4 , Cl, CO_3 e HCO_3 , cujo resultado indica o predomínio de determinados cátions e ânions presentes na água. O Diagrama de Piper está ilustrado na Figura 47.

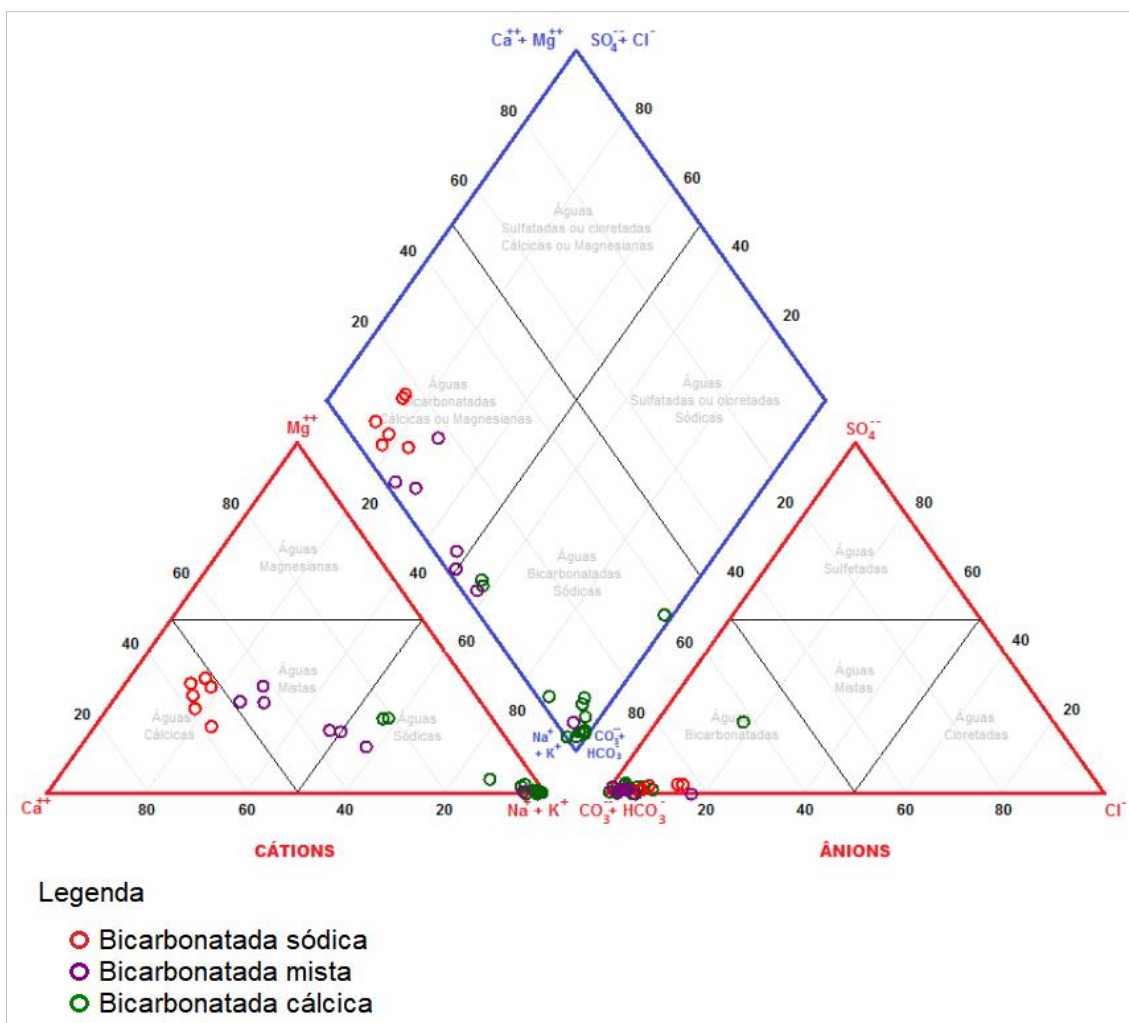


Figura 47 – Diagrama de Piper para as águas do SASG no município de Cerro Largo.

Os diagramas de Piper mostram que as águas estão dispostas em dois campos principais: o das águas bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas e das águas bicarbonatadas sódicas, indicando o predomínio do bicarbonato sobre os demais ânions. Com base nos cátions, 17 pontos foram classificados como águas bicarbonatadas sódicas, com predomínio do Na, 6 apresentaram águas bicarbonatadas cálcicas, com predomínio do Ca, e 5 apresentaram-se como bicarbonatadas mistas, apresentando uma mistura entre dos cátions Ca e Na, com pequena concentração do Mg. As águas bicarbonatadas cálcicas refletem a composição química das rochas do SASG, proveniente da alteração de plagioclásios e minerais ferromagnesianos dos basaltos, sendo classificadas como águas típicas deste sistema aquífero (Bittencourt et al, 2003). Já as águas bicarbonatadas sódicas podem estar associadas a um maior confinamento, geralmente sendo atribuídas aos sistemas aquíferos sotopostos ao SASG, que possuem maiores concentrações de Na, SO_4 e Cl^- , e altos

valores de pH e CE, indicando a possibilidade de mistura de água entre os aquíferos.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros utilizados e a classificação encontrada para cada ponto.

Tabela 10 – Concentrações dos parâmetros utilizados para classificação no Diagrama de Piper, em mg/L.

Ponto	Na+K	Ca	Mg	Cl	CO ₃ +HCO ₃	SO ₄	Classificação
5435/LNM 1	40	18	5	2	165	1,7	Bicarbonatada Sódica
5729/LMD 1	53	2	0,2	2,5	124	1,7	Bicarbonatada Sódica
CLA 01	12,5	42	12,6	15,5	162	4,15	Bicarbonatada Cálcica
CLA 02	16,9	37,1	7,53	7,2	158	3,34	Bicarbonatada Cálcica
CLA 03	106	0,9	0,4	6,3	256	2,73	Bicarbonatada Sódica
CLA 04	59	37,4	12	6,4	322	3,55	Bicarbonatada Mista
CLA 05	89	1,66	0,56	6,8	196	3,83	Bicarbonatada Sódica
CLA 06	10,68	31,8	12,3	11,5	132	3,32	Bicarbonatada Cálcica
CLA 07	5,52	20,8	7,17	3,42	99	0,87	Bicarbonatada Cálcica
CLA 08	94,1	3,4	1,16	12,5	221	2,48	Bicarbonatada Sódica
CLA 09	83,1	0,4	0,2	4	179,7	3,6	Bicarbonatada Sódica
CLA 10	127,1	1,2	0,3	4	213,3	6,3	Bicarbonatada Sódica
CLA 13	9,66	28,8	7,3	6	155	1,63	Bicarbonatada Cálcica
CLA 14	17,7	29,2	9,7	0	163,5	2,7	Bicarbonatada Mista
CLA 15	8,99	22,9	8,17	2,33	113	1,14	Bicarbonatada Cálcica
CLA 17	115,4	1,33	0,61	4,67	237	2,92	Bicarbonatada Sódica
CLA 18	139	1,2	0,3	4	221,6	8,5	Bicarbonatada Sódica
CLA 20	80,5	7,41	2,07	2,41	218	2	Bicarbonatada Sódica
CLA 22	17,7	22	8	4	124	0	Bicarbonatada Mista
CLA 23	21,2	12	4	1	102	0,2	Bicarbonatada Mista
CLA 24	81,3	3	0	0	169	1,1	Bicarbonatada Sódica
CLA 26	81	1,27	0,19	2,01	187	1,63	Bicarbonatada Sódica
CLA 28A	86,45	2,3	1,3	10,1	200	4,72	Bicarbonatada Sódica
P3	47,52	1,92	1,74	4	120	0	Bicarbonatada Sódica
P4	20,37	6,35	4,01	2,5	82	0	Bicarbonatada Sódica
P13	14,77	19,1	8,61	10	85	0	Bicarbonatada Mista
P14	23,51	7,82	4,65	3	87	0	Bicarbonatada Sódica
P19	134,5	2	0	34	167	55,8	Bicarbonatada Sódica

Os resultados foram também avaliados a partir dos Diagramas de Stiff, que permitem analisar a geometria que reflete a hidroquímica de cada amostra. Os grupos foram separados considerando o Diagrama de Piper, e por mais que possuam uma mesma classificação, é possível observar variações nas concentrações de cátions e ânions, refletindo diferentes graus de mineralizações. As figuras Figura 48, Figura 49, Figura 50 e Figura 51

apresentam as geometrias encontradas para o Grupo I – Águas bicarbonatadas cálcicas, Grupo II – Águas bicarbonatadas mistas e Grupo III – Águas bicarbonatadas sódicas.

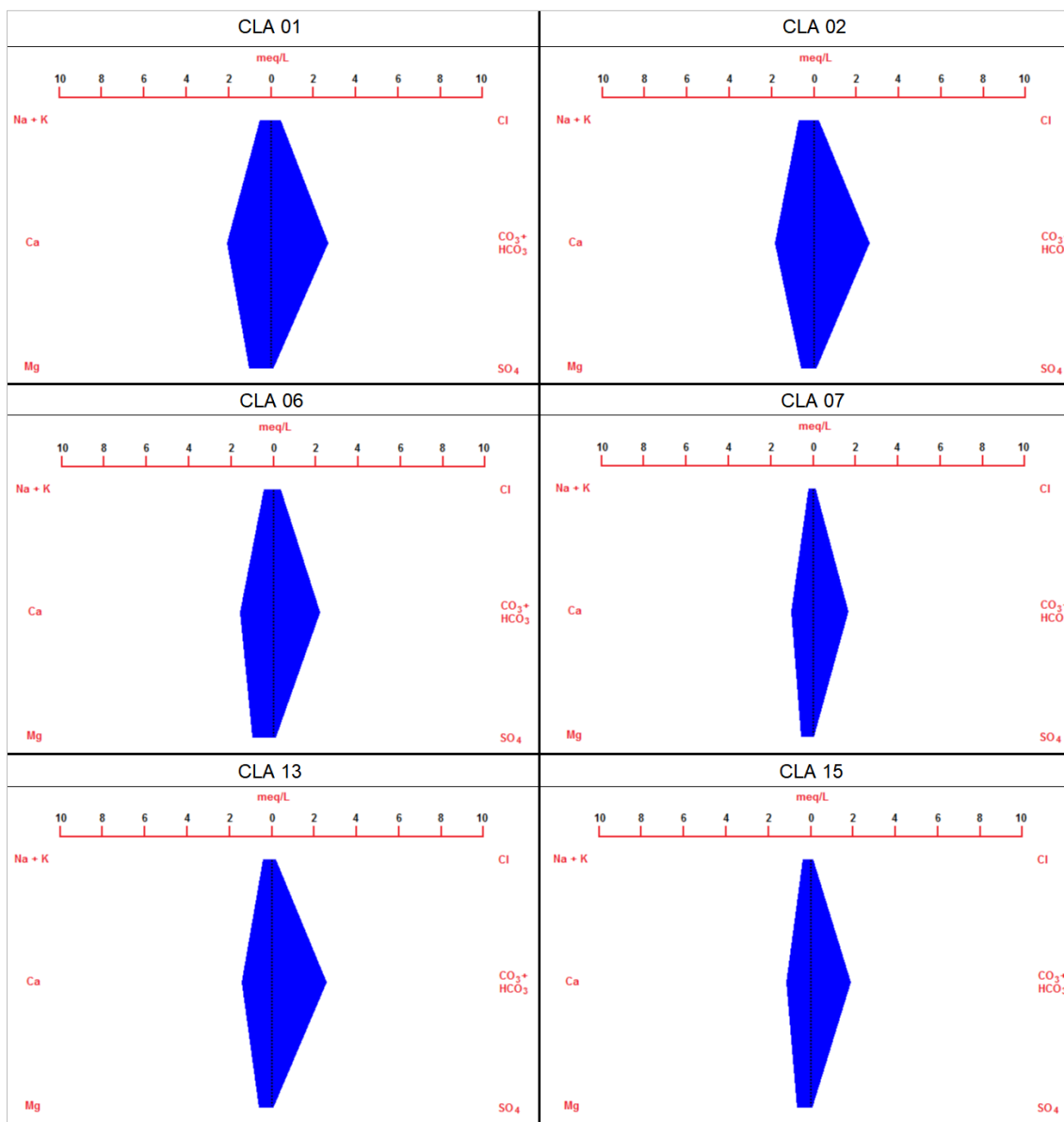


Figura 48 – Diagrama de Stiff para o Grupo I – Águas bicarbonatadas cálcicas.

As águas do Grupo I apresentam variações nas concentrações principalmente dos ânions CO₃+HCO₃ e do cátion Ca, possuindo também variações nas concentrações de Na+K e Mg. A relação Ca>Na+K e Ca>Mg é evidente em todos os pontos, mas há diferenças na relação Na+K e Mg, onde por vezes o Na+K>Mg e por vezes ocorre o contrário.

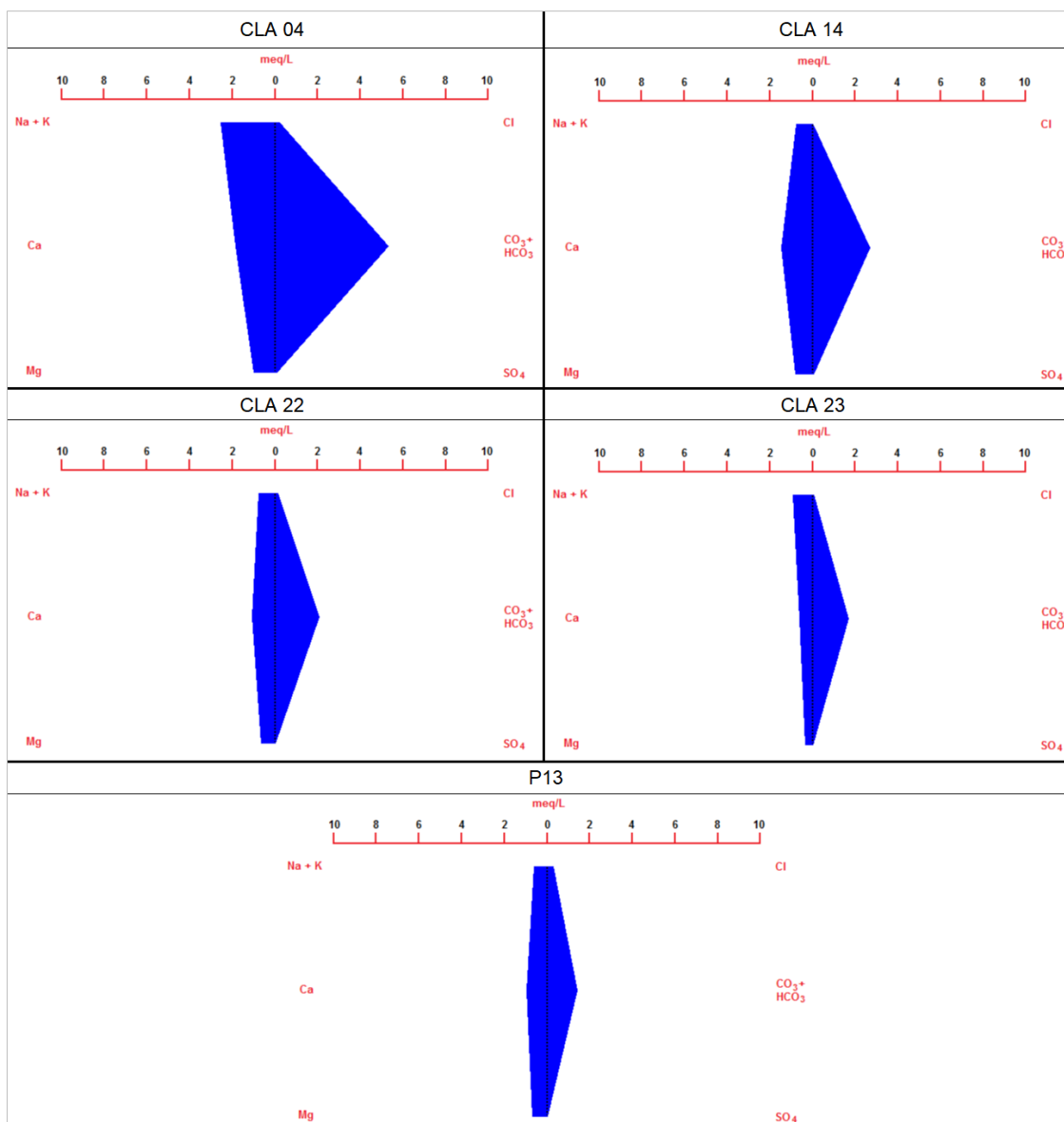


Figura 49 – Diagrama de Stiff para o Grupo II – Águas bicarbonatadas mistas.

É possível observar que as águas do Grupo II (bicarbonatadas mistas), apresentam maiores variações nas concentrações de CO_3+HCO_3 , mas sendo este sempre o ânion predominante. Em relação aos cátions, há variações de predominância principalmente entre Na+K e Ca. Os cátions Na+K são predominantes para os pontos CLA 04 e CLA 23, que apresentam mais afinidade com águas bicarbonatadas sódicas, e o Ca é predominante para os pontos CLA 14, CLA 22 e P13, que apresentam mais afinidade com águas bicarbonatadas cálcicas e assemelham-se aos diagramas da Figura 48.

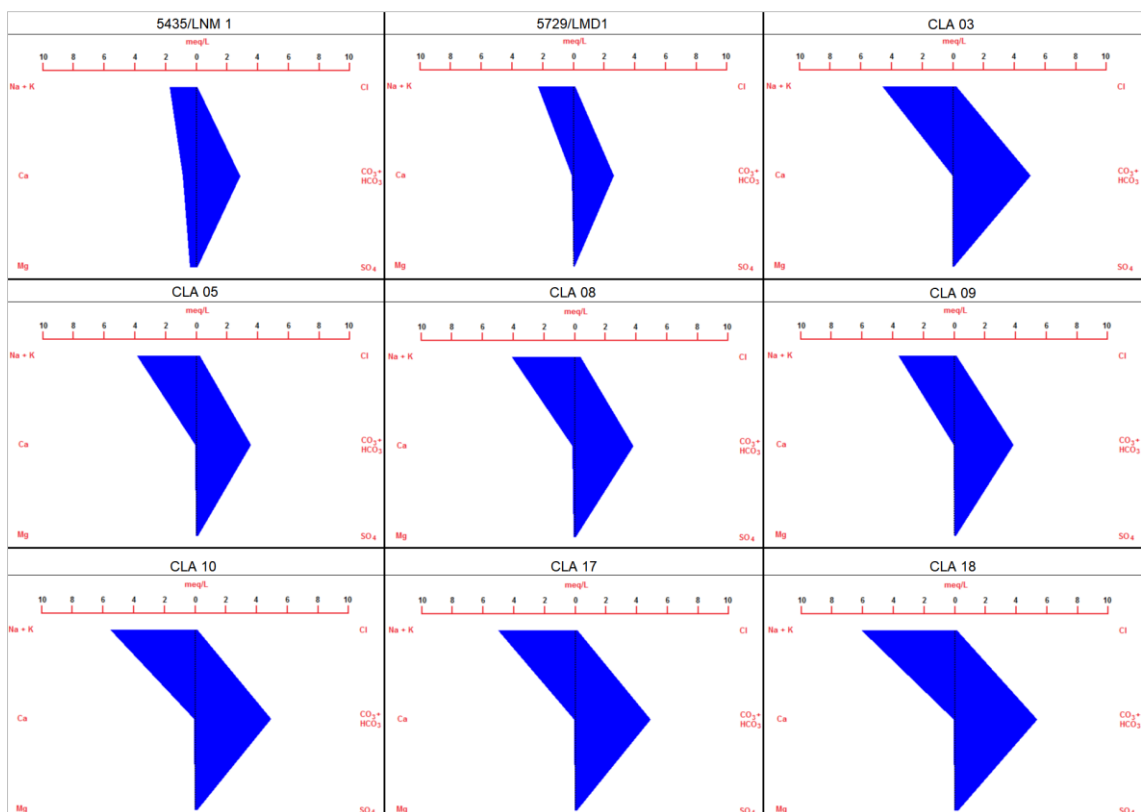


Figura 50 – Diagrama de Stiff para o Grupo III – Águas bicarbonatadas sódicas (parte 1).

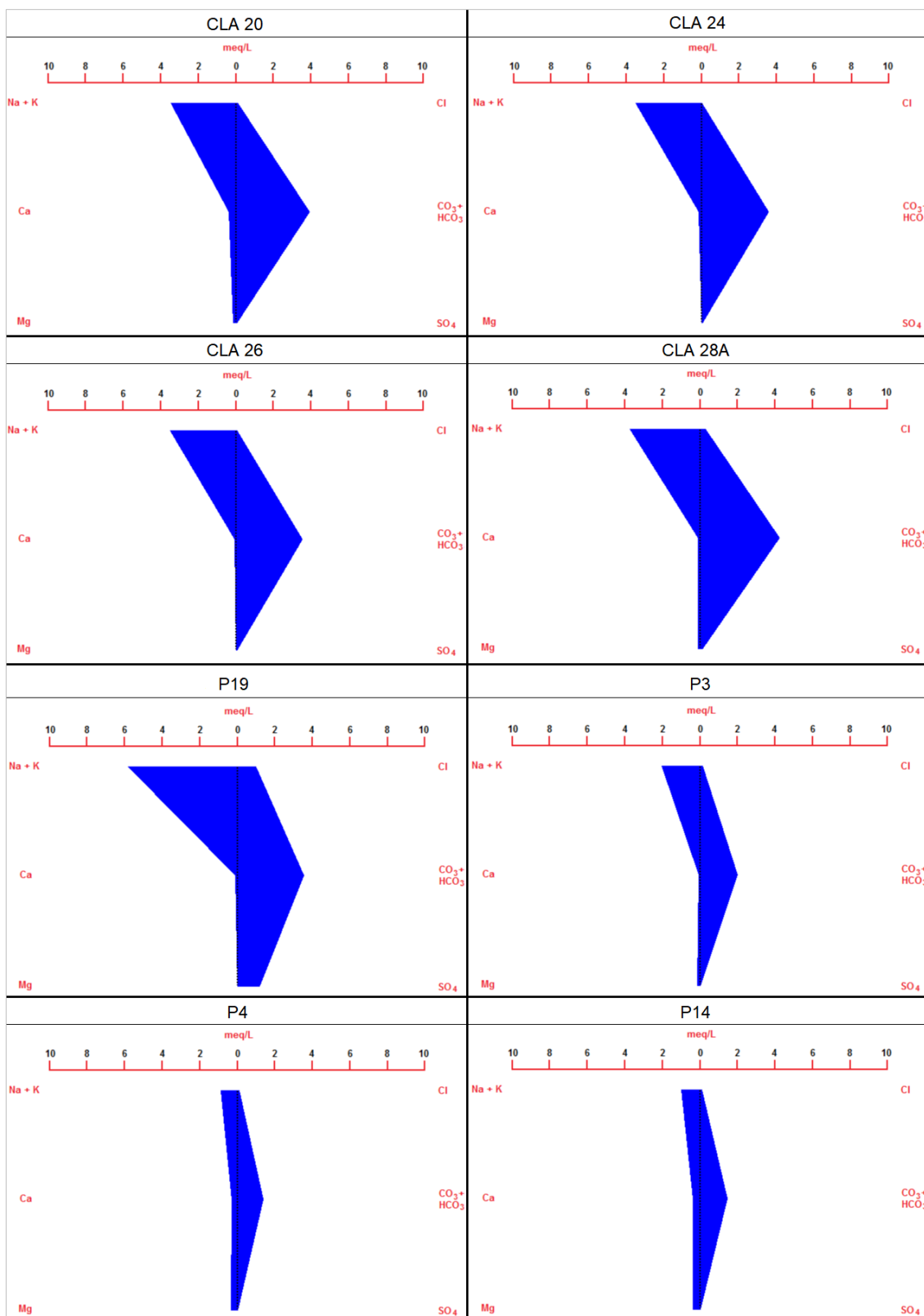


Figura 51 – Diagrama de Stiff para o Grupo III – Águas bicarbonatadas sódicas (parte 2)

As águas do Grupo III apresentam o predomínio do ânion $\text{CO}_3 + \text{HCO}_3$ e do cátion Na, mantendo em todos os pontos a relação $\text{Na} + \text{K} > \text{Ca} > \text{Mg}$. Por mais que esta relação se mantenha, as concentrações de $\text{CO}_3 + \text{HCO}_3$ e Na são

consideravelmente variáveis, apresentando concentrações elevadas de Na na maioria dos pontos, à exceção dos pontos 5435/LNM1, 5729/LMD1, P3, P4 e P14. No ponto P19, além das altas concentrações de Na, observam-se teores mais elevados de SO_4 e Cl^- , evidenciando, já a partir destes diagramas, uma possível mistura de água do SASG com águas do SAG ou pré-SAG.

4.4.1. Qualidade das águas de Cerro Largo

A análise da qualidade das águas subterrâneas de Cerro Largo destinadas a consumo humano foi baseada na comparação das concentrações de elementos encontradas com os Valores Máximos Permitidos – VMP pela legislação de potabilidade (Portaria Nº 2.914/2011, revogada e consolidada na Portaria de Consolidação Nº 5/2017). Além do arsênio, foram verificadas concentrações acima do VMP de selênio, fluoreto e ferro, ilustrados na Tabela 11.

Tabela 11 – Elementos com concentrações acima do VMP e respectivos pontos.

Elemento	VMP (mg/L)	Pontos	Máx. encontrado (mg/L)
Arsênio	0,01	CLA 03, CLA 17, CLA 28A	0,021
Ferro	0,3	CLA 03, CLA 04, CLA 07, CLA 23, CLA 28A, P19	1,3
Fluoreto	1,2	CLA 03, CLA 10, CLA 18, P19	2,6
Selênio	0,01	CLA 03, CLA 05, CLA 08, CLA 20	0,175

As ocorrências de arsênio encontradas nas águas subterrâneas dos 3 poços tubulares (CLA 03, CLA 17 e CLA 28A) possuem concentrações que variam de 0,0051 mg/L a 0,021 mg/L, e foram evidenciadas em análises semestrais realizadas pela CORSAN de 2014 até 2018, com um total de 14 análises. O pH dessas águas é alcalino, variando de 9,3 a 9,8, e as condutividades elétricas são elevadas, de 445 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 518 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Também são notáveis as concentrações de sódio, variando de 86 mg/L a 131 mg/L, de sulfato, que variam de 1,97 mg/L a 4,72 mg/L, e de cloretos, com uma variação de 3,02 mg/L a 10,1 mg/L. Todas as análises que indicaram arsênio, à exceção de uma, apresentaram também teores de selênio, e 9 das 14 análises apresentaram teores de vanádio.

A Figura 52 ilustra a classificação no Diagrama de Piper para as águas que apresentaram concentrações de arsênio, sendo todas classificadas como Bicarbonatadas Sódicas. A Figura 53 ilustra a localização dos poços no município de Cerro Largo.

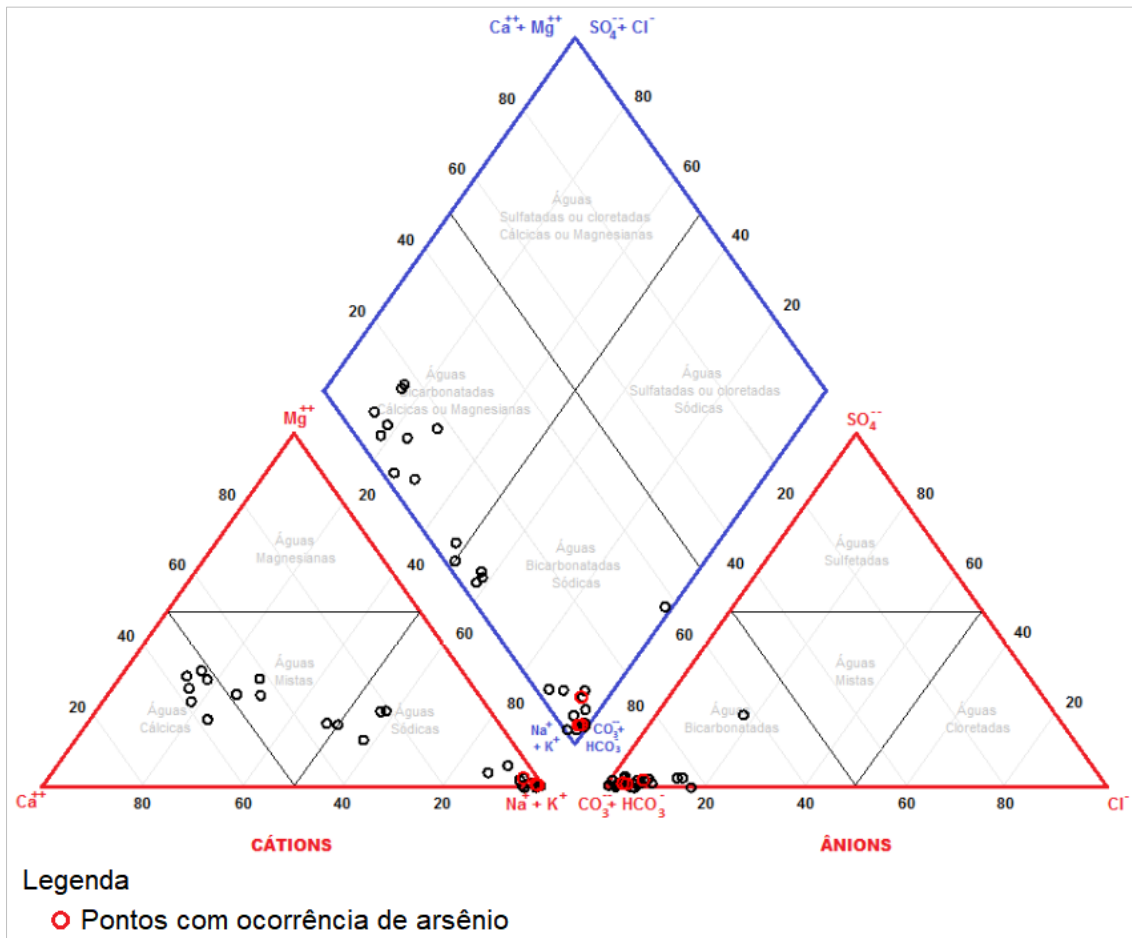


Figura 52 – Diagrama de Piper para as águas do SASG em Cerro Largo, com destaque para os poços que apresentaram concentrações de arsênio.

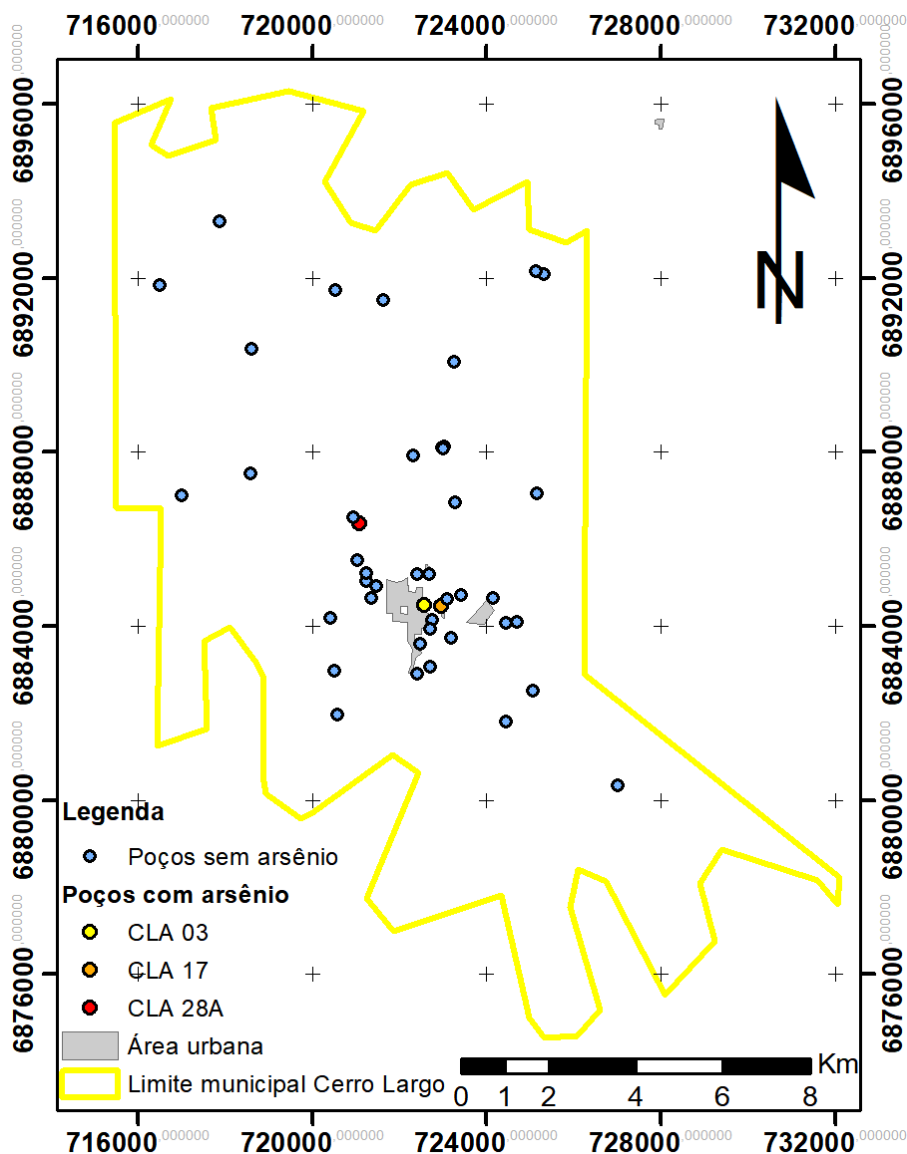


Figura 53 – Mapa de localização dos poços cujas águas apresentaram concentrações de arsênio.

As análises realizadas por este estudo detectaram a ocorrência de hidrazina em dois poços localizados na área rural do município – P2 e P3. A hidrazina é um composto químico inorgânico de origem antrópica, utilizado como matéria prima para um grande número de derivados que atuam como fertilizantes, pesticidas, antioxidantes, fármacos dentre outros. Este composto é também utilizado como anticorrosivo e agente desincrustante, inibidor alcalino, e combustível de foguete (Oliveira et al., 2015).

Também foram verificadas ocorrências elevadas de nitrato e fosfato. Em relação ao nitrato, a quantidade natural desse parâmetro em águas superficiais é geralmente menor que 1 mg/L (EMBRAPA, 2019), sendo concentrações acima de 5 mg/L N-NO_3^- em águas subterrâneas indicativo de alteração do

equilíbrio natural, principalmente por influência antrópica (CETESB, 2004). Em águas naturais o teor de fósforo normalmente não ultrapassa 1 mg/L P_2O_5 (Alves, 2007 *apud* Emídio, 2012) e a presença de teores elevados de fosfato também pode ser indicativa de influência antrópica na qualidade das águas subterrâneas. As concentrações encontradas para estes parâmetros estão expressas no Tabela 12.

Tabela 12 – Ocorrências de hidrazina, nitrato e fosfato e os respectivos pontos.

Ponto	Hidrazina (mg/L N_2H_4)	Nitrato (mg/L $N-NO_3^-$)	Fosfato (mg/L PO_4^{3-})
CLA 01	-	4,99 – 6,8*	-
CLA 06	-	4,4 – 5,3*	-
P2	0,01	-	-
P3	0,03	-	0,4
P8	-	-	1,9
P10	-	-	0,7
P12	-	-	0,6
P13	-	6,51	7,2
P14	-	-	0,6

* Mínimo e máximo valor já encontrado para o poço.

A Figura 54 apresenta a localização dos pontos utilizados na caracterização hidroquímica das águas subterrâneas do município, destacando os pontos cujas análises foram realizadas por este trabalho.

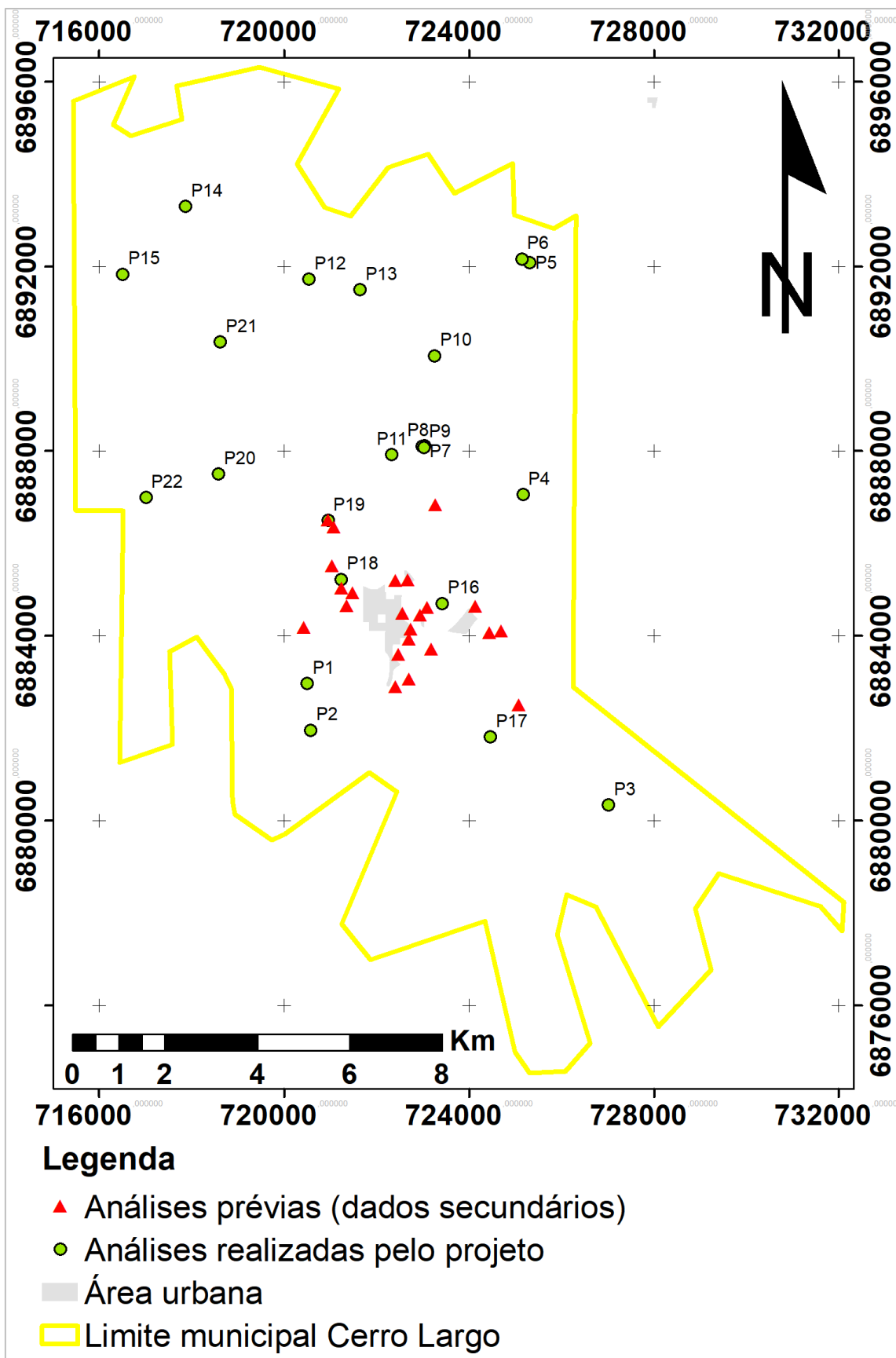


Figura 54 – Localização dos pontos utilizados na caracterização hidroquímica das águas subterrâneas de Cerro Largo.

4.5. Avaliação da origem do arsênio

A avaliação da origem do arsênio foi realizada com base na interpretação dos dados obtidos com o desenvolvimento desse estudo, sendo que duas origens principais serão discutidas, sendo uma delas a mistura de águas entre aquíferos e a outra a origem antrópica ocasionada pela uso intensivo de agroquímicos nas atividades agrícolas.

4.5.1. Mistura de águas entre Sistemas Aquíferos

4.5.1.1. *Arsênio em águas do SAG*

Nas águas subterrâneas de sistemas aquíferos da Bacia do Paraná já foram identificadas concentrações elevadas do semi-metal arsênio, tanto nos aquíferos granulares do SAG e unidades subjacentes, quanto nos aquíferos fraturados, associada possivelmente à presença de arsenopirita nos basaltos (Gastmans et al., 2010). Ocorrências de arsênio também foram evidenciadas ao longo do corredor termal do Rio Uruguai (Argentina – Brasil – Uruguai), região que abrange porções do leste e noroeste do Rio Grande do Sul. Segundo Gastmans et al. (2010), essas ocorrências estão relacionadas a presença do elemento no arcabouço mineralógico dos reservatórios, que são o SAG e o pré-SAG, e possuem um incremento proporcional das concentrações de arsênio em relação ao pH.

A fonte provável do arsênio para estas águas está associada tanto à ocorrência de cinzas vulcânicas nas unidades subjacentes ao SAG, quanto à presença de coatings de óxidos/hidróxidos de ferro recobrando os grãos do arcabouço dos arenitos pertencentes ao SAG (Gastmans et al., 2010), sendo a provável fonte do arsênio oriunda de ambos sistemas aquíferos.

4.5.1.2. Condições favoráveis a mistura de águas

Diversos autores citam a possibilidade de mistura das águas do SAG e SASG. Lisboa (1996) já citara para a região hidrográfica dos rios Turvo, Santa Rosa e Santo Cristo características favoráveis a ocorrência de fluxo ascendente das águas do SAG para o SASG, como a ocorrência de terrenos dissecados, manto de alteração descontínuo e estruturas em subsuperfície. Segundo Freitas (2016), áreas dissecadas, com cotas inferiores a 400 m, são potenciais zonas de descarga dos aquíferos sotopostos ao SASG. Conforme Nanni et al. (2012), a proximidade com o alinhamento tectônico onde se encaixa o Rio Uruguai, com fraturamentos mais frequentes, aumenta as possibilidades de comunicação interaquíferos.

A presença do Sistema de Falhamento Terra de Areia – Posadas, que cria um rejeito de aproximadamente 800 metros no SAG (Machado & Faccini, 2004) e localiza-se a sul do município, onde se encaixa o Rio Ijuí, constitui uma região com tectônica rúptil expressiva, o que pode favorecer a mistura de águas. Segundo Machado & Faccini (2004), o traçado desse sistema de falhas, apesar de sua amplitude, não é facilmente seguido nas imagens de satélite e radar, sendo em muitos locais detectado pelas características hidrogeológicas dos poços. No município de Cerro Largo não foram encontradas ocorrências das rochas do SAG nos perfis de poços, impossibilitando a avaliação de condições dos níveis estáticos de ambos os sistemas aquíferos (SAG e SASG).

Considerando o mapa de densidade de lineamentos, é possível observar que os poços com arsênio estão inseridos na porção central, cujas estruturas evidenciam um *trend* de orientação NE, como ilustra a Figura 55. Freitas & Binotto (2012) citam estruturas profundas e abertas de direção NE como favoráveis a comunicação interaquíferos.

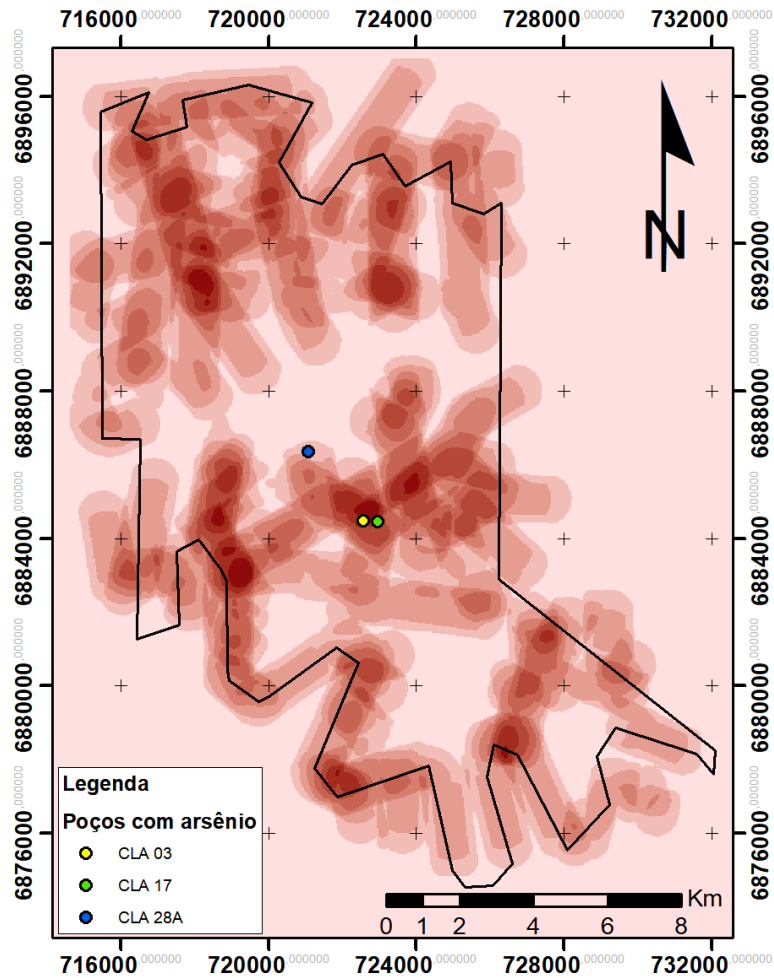


Figura 55 – Mapa de densidade de lineamentos e poços com ocorrência de arsênio.

A profundidade dos poços com ocorrência de arsênio é de 470 m para o poço CLA-03, 226 m para o poço CLA-28A, e 182 m para o poço CLA-17, e suas entradas d'água mais profundas localizam-se em 383 m, 222 m e 168 m de profundidade, respectivamente. Comparando a cota destas entradas d'água com o encontrado para o geral dos poços cadastrados, é possível observar que o poço CLA-03 possui a entrada d'água mais profunda, com cota de -213 m e, e os poços CLA-28A e CLA-17, com respectivas cotas de 1 m e 7 m, são o terceiro e quarto poço com entradas mais profundas, perdendo apenas para o poço CLA-10, cuja cota da entrada d'água é de -2 m. O poço CLA-03 apresenta 17 entradas, evidenciando o intenso grau de fraturamento interceptado por este poço, sendo que 15 destas estão localizadas em profundidades dos 100 m aos 383 m.

4.5.1.3. Características hidroquímicas indicativas de mistura de águas

Segundo Machado & Freitas (2005), as águas do SASG quando apresentam predomínio de cátion sódio podem estar relacionadas a fluxos ascendentes das águas do SAG, uma vez que essa característica é indicativa de maiores tempos de residência, considerando também a existência de características hidrodinâmicas favoráveis a de mistura de águas. Segundo o autor, os poços que captam águas mais salinas, sódicas e de elevado pH (9-10), possivelmente são influenciadas por águas ascendentes do SAG. Freitas et al. (2012) verificou a ocorrência de águas do tipo Bicarbonatadas Sódicas no SASG, na região noroeste do estado, apresentando valores de pH alcalinos, baixa dureza e STD com teores elevados. O autor atribuiu essas características a misturas com águas do SAG. Freitas (2016) define que para a região noroeste áreas com condutividade elétrica acima de 378,35 indicam ascensão de águas do SAG e pré-SAG.

Segundo Teixeira e Viero (2017), águas subterrâneas da região onde está localizado o município de Cerro Largo podem apresentar características químicas de águas do tipo Bicarbonatada Cálcica ou Sódica, apresentando os maiores teores de sódio da área estudada, com uma média de 84,7 mg/L, e concentrações altas de fluoretos, com valores até 2.2 mg/L, mostrando evidências de mistura com aquíferos mais profundos.

Foi encontrado para as águas subterrâneas de Cerro Largo um predomínio de águas do tipo Bicarbonatada Sódica, representando mais de 60% dos poços analisados. Os valores de pH entre 8,2 e 9,8 foram evidenciados para poços que apresentaram CE de 281 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 568 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e concentrações de sódio de 40 mg/L a 139 mg/L, sendo indicativos de mistura com águas do SAG. Ainda, concentrações elevadas de sulfato, cloreto e fluoreto foram encontradas para alguns poços, sendo mais um indicativo de comunicação interaquíferos.

Os poços com ocorrência de arsênio apresentaram pH de 9,5 para o CLA-03, 9,8 para o CLA-17 e 9,3 para o CLA-28A, apresentando CE de 460 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 494 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 445 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente. As concentrações de sódio também apresentaram-se elevadas para estes, sendo a menor de 86 mg/L para o poço

CLA-28A, e a maior de 106 mg/L para o poço CLA-03, sugerindo influência de águas do SAG.

Visto que a ocorrência de arsênio nas águas do SAG já foi verificada por outros autores, que a ocorrência de estruturas favoráveis e lineamentos apresentam-se expressivas para a região, e que as características hidroquímicas encontradas indicam mistura de água do SASG com os aquíferos sotopostos, é considerada a influência das águas do SAG como uma das possíveis origens para as concentrações anômalas de arsênio nas águas subterrâneas de Cerro Largo.

4.5.2. Contaminação por uso de agroquímicos

4.5.2.1. *Histórico da região e uso e ocupação do solo*

O município de Cerro Largo foi colonizado pelos descendentes de imigrantes alemães no início do século XX com o objetivo de abrir novas fronteiras agrícolas (História, 2017), sendo emancipado já no ano de 1915 devido ao rápido progresso dos colonos. Segundo o Censo Agropecuário (IBGE, 2017), as suas lavouras temporárias totalizam 6909 hectares (39,11% da área total), e as lavouras permanentes 181 hectares, sendo a agricultura uma importante atividade econômica para o município. Em relação ao número de estabelecimentos agropecuários, foi verificado que dos 780 estabelecimentos existentes, 81% utilizaram agrotóxicos, o que totaliza 632 estabelecimentos.

Cerro Largo possui 5500 hectares de área plantada de soja e 2000 hectares de área plantada de milho (IBGE, 2019), sendo estes os maiores contribuintes na produção agrícola do município. A Figura 56 apresenta graficamente as variações na área plantada de soja entre os anos de 2004 a 2018, onde é possível observar que de 2004 a 2007 houve decréscimo no plantio, e a partir de 2007 essas áreas vem sofrendo incremento.

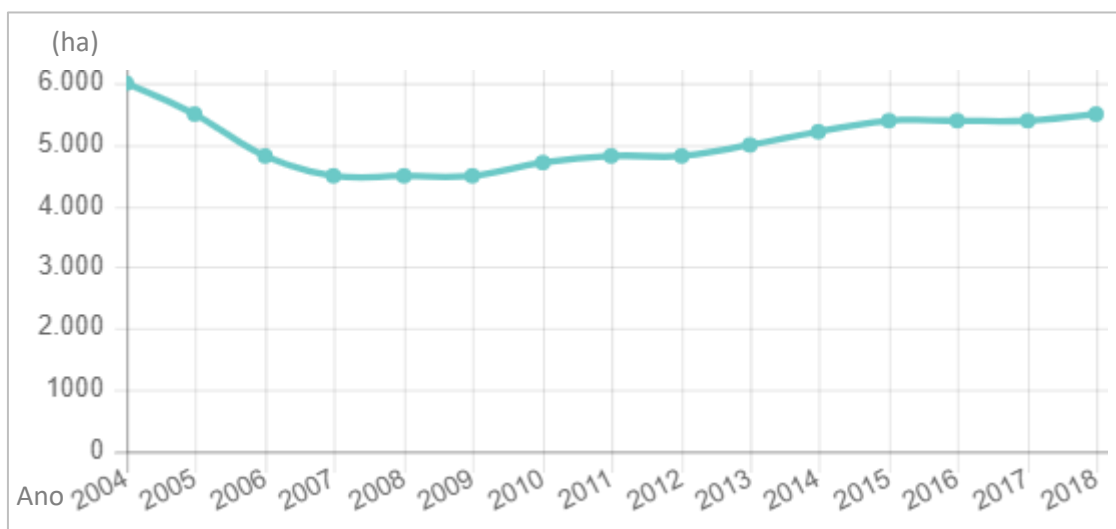


Figura 56 – Série histórica do plantio de soja no município de Cerro Largo. Fonte: IBGE (2019)

Em relação a adubação, dos 780 estabelecimentos agropecuários, 490 fizeram adubação tanto química quanto orgânica, 139 fizeram adubação exclusivamente química, 89 exclusivamente orgânica e os 62 estabelecimentos restantes não fizeram adubação (IBGE, 2017). Pode-se dizer que 80,6% dos estabelecimentos fizeram adubação química do solo.

O uso do solo no município de Cerro Largo está apresentado na Figura 57, onde é possível observar que a classe de uso que se destacou é a agricultura, com predomínio do uso agrícola misto, seguido da agricultura de sequeiro. Estes dados corroboram com o Censo Agropecuário (IBGE, 2017), evidenciando a importância da agricultura na economia local.

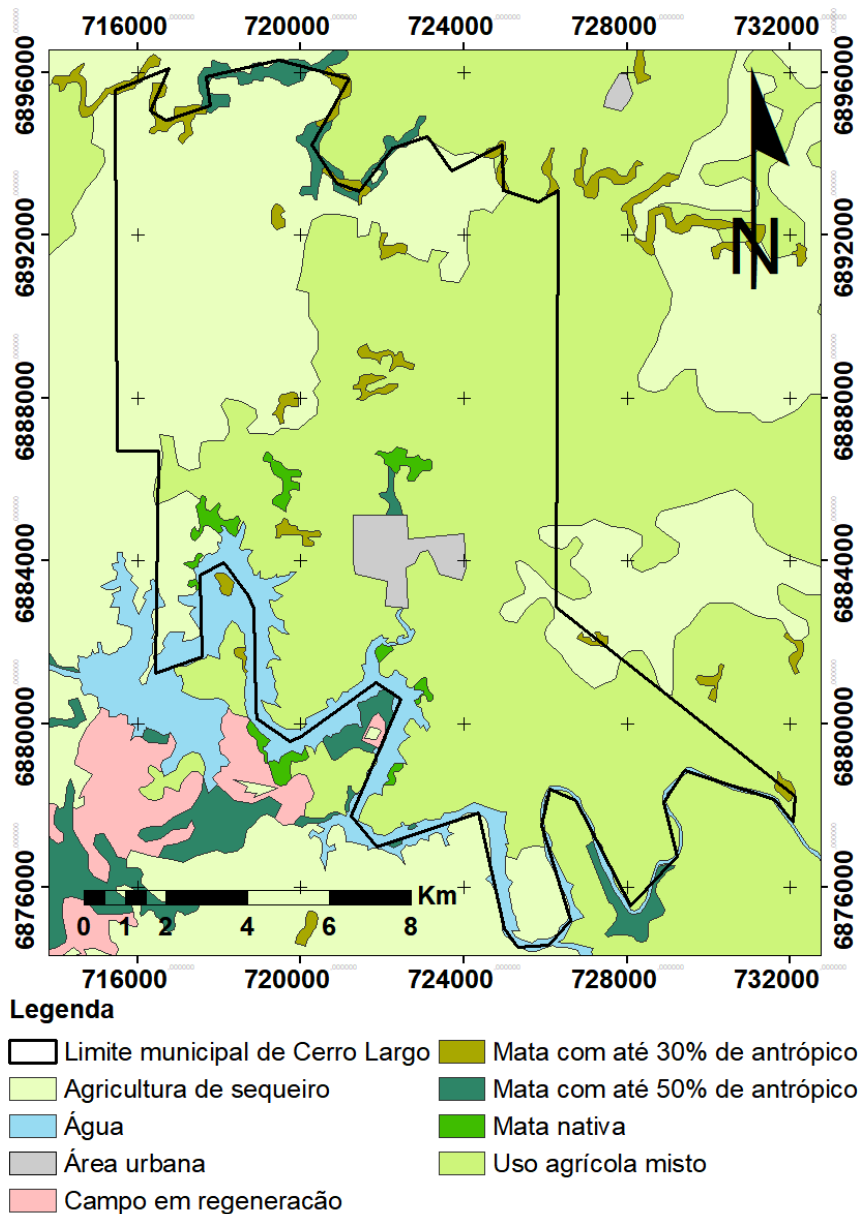


Figura 57 – Mapa de uso do solo do município de Cerro Largo. Fonte: Modificado de Hoffmann et al. (2018)

4.5.2.2. Solo

As propriedades físicas e químicas do solo influenciam no seu potencial de adsorção ou lixiviação de metais (Bhattacharya, 2007; Campos, 2001). Para verificar as características pedológicas da região, foi realizado o mapa pedológico de Cerro Largo, cujos tipos de solos encontrados estão apresentados na Figura 58.

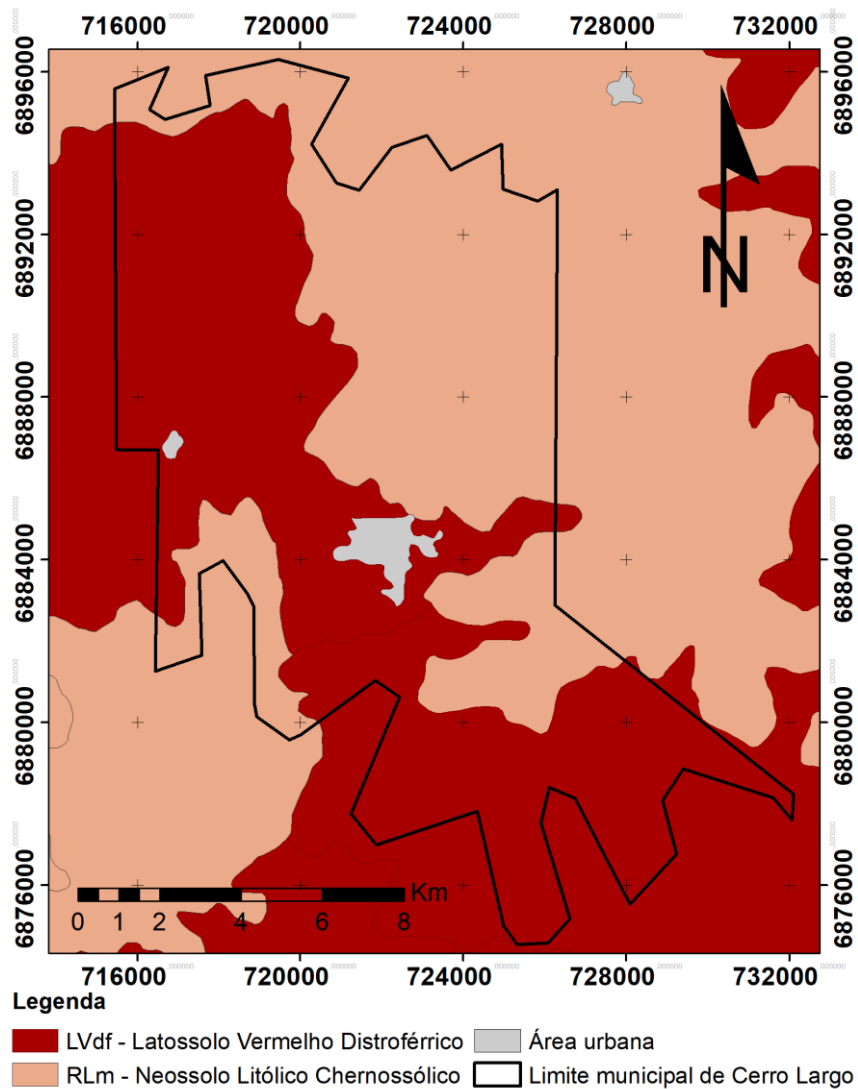


Figura 58 – Mapa pedológico do município de Cerro Largo.

A partir do mapa pedológico é possível observar que ocorrem dois tipos de solo na região de estudo: Latossolo Vermelho Distroférico e Neossolo Litólico Chernossólico. O Latossolo Vermelho Distroférico apresenta textura muito argilosa, com óxidos de ferro, ocorrendo em relevo suave, e a sua característica “distroférica” significa que são solos de baixa fertilidade, necessitando de adubação para uso agrícola, com altos teores de ferro. O Neossolo Litólico Chernossólico apresenta textura média cascalhenta e média, podendo ocorrer em relevos suaves, ondulados e fortes, e a sua característica “chernossólica” significa que podem possuir enriquecimento em matéria orgânica. Ambos os solos apresentam baixos teores de fósforo em condições naturais (AGEITEC, 2019), no entanto, a adubação excessiva e contínua pode elevar a concentração desse composto.

Os solos encontrados para a região podem contribuir de maneiras diferentes para a retenção ou lixiviação do arsênio para a água. Os latossolos, por possuírem textura muito argilosa, podem dificultar o processo de liberação de As para a água. A presença de altos teores de ferro, se encontrados em óxidos, também contribuem para a retenção de arsênio, mas se há atuação de matéria orgânica causando condições redutoras do meio, o As pode ser liberado (Bhattacharya et al., 2007).

Os neossolos podem apresentar textura cascalhenta, o que facilitaria a lixiviação do arsênio para a água. A presença de matéria orgânica pode contribuir para a lixiviação do As se há ocorrência de óxidos de ferro e alumínio no solo, se não, contribui para a retenção do As pela característica dos ácidos húmicos de fixarem os íons metálicos (Campos, 2001).

Ambos os solos podem sofrer diminuição na capacidade de adsorção do arsênio pelo incremento de fosfato no meio (Campos, 2001), como discorrido no item 2.5, uma vez que são o substrato para áreas predominantemente agrícolas, onde o uso de fertilizantes fosfatados é trivial.

4.5.2.3. Evidências hidroquímicas de antropização (hidrazina, nitrato, fosfato)

Os resultados mostram que alguns poços na região de estudo apresentam concentrações de parâmetros que indicam ocorrência não natural em águas subterrâneas, sendo estes: hidrazina, nitrato e fosfato. As análises químicas da água realizadas por este estudo detectaram a ocorrência de hidrazina em dois poços localizados na área rural do município. Este é um composto químico inorgânico de origem antrópica, utilizado como matéria prima para agroquímicos, dentre outros usos (Oliveira et al., 2015). Também foram verificadas concentrações elevadas de nitrato e fosfato, indicando origem não natural para águas subterrâneas (CETESB, 2004; Alves, 2007 apud Emídio, 2012).

A Figura 59 apresenta a localização dos poços com ocorrência elevadas dos parâmetros supracitados, bem como do elemento arsênio, plotados sobre o mapa de uso do solo.

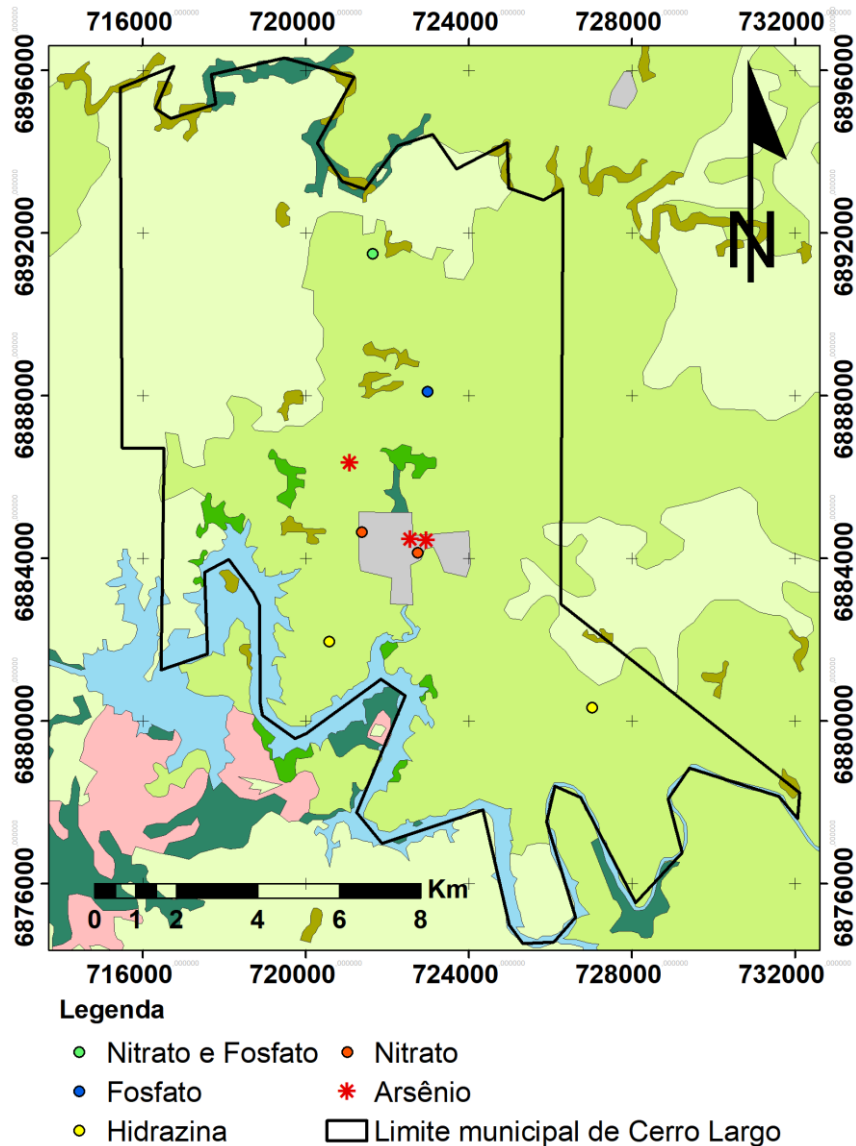


Figura 59 – Localização dos poços com concentrações elevadas de arsênio, nitrato, fosfato e hidrazina, no município de Cerro Largo.

Foi visto que o uso de agrotóxicos e fertilizantes é realizado em 81% e 80,6% dos estabelecimentos agrícolas de Cerro Largo, respectivamente, sendo o arsênio encontrado em concentrações elevadas em ambos tipos de agroquímicos utilizados para cultura de soja (Defarge, 2018; Jayasumana et al., 2015), a principal de Cerro Largo. As análises realizadas por este estudo para avaliação do parâmetro arsênio, nos poços da região rural do município, não indicaram teores deste elemento acima do limite de quantificação do método (LQ 0,0052 mg/L), não sendo possível fazer uma correlação espacial entre a ocorrência de arsênio e o uso de agrotóxicos e fertilizantes nas culturas agrícolas. Porém, a existência de poços que apresentaram teores elevados de nitrato e fosfato, e concentrações de hidrazina, indica que as águas

subterrâneas podem sofrer influência antrópica, seja pela agricultura ou por cargas poluidoras provenientes de efluentes sanitários. Uma vez que o arsênio está presente em agroquímicos amplamente utilizados, e que o solo da região pode permitir a lixiviação de metais, não pode ser descartada uma possível influência da agricultura na concentração de arsênio nas águas subterrâneas.

5. CONCLUSÕES

O presente estudo avaliou a ocorrência de arsênio nas águas subterrâneas do SASG no município de Cerro Largo, RS. A análise dos perfis de poços, dos lineamentos existentes na região e das características hidroquímicas corroboraram com a discussão acerca das hipóteses levantadas neste trabalho, uma vez que a ocorrência de estruturas, a profundidade do aquífero e a química da água são aspectos importantes na definição ou não de mistura de águas. O estudo das características físicas e químicas do solo, do seu uso e a investigação dos principais agrotóxicos e fertilizantes utilizados na agricultura foram também importantes no processo de discussão das hipóteses, uma vez que o solo influencia na lixiviação ou retenção de elementos para as águas subterrâneas, corroborando com as discussões acerca da possibilidade de contaminação por agroquímicos. Assim, a partir da metodologia aplicada foi possível discutir as duas hipóteses propostas por este trabalho, obtendo resultados que ajudaram na identificação das fontes mais prováveis da origem do arsênio para as águas subterrâneas de Cerro Largo.

Os resultados obtidos permitiram concluir que no município de Cerro Largo o uso da água subterrânea tem grande importância, sendo a mesma utilizada para abastecimento público e doméstico urbano, bem como das comunidades rurais. As principais formas de captação são feitas por poços tubulares, mas há também ocorrência de poços cacimba e fontes.

Na região estudada, o Sistema Aquífero Serra Geral é caracterizado pela ocorrência de aquíferos fraturados associados às estruturas das rochas vulcânicas, que são captados por poços tubulares. Os dados dos poços indicaram que os mesmos possuem profundidades médias de 137 m, apresentando entradas d'água que variam de 1 a 4 por poço, sendo mais frequente os poços com duas entradas, localizadas, em geral, no intervalo de profundidade entre 38 m e 200 m. Os níveis estáticos estão em sua maioria localizados até 42,2 m, com uma média de 23,5 m, e a vazão média é 15,3 m³/h. As águas na sua maioria são Bicarbonatadas Sódicas, e para os poços tubulares tem valores médios de pH e CE de 7,81 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 343,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente. A qualidade da água, em geral, é boa, sendo que foram

identificadas ocorrência de concentrações de arsênio, ferro, fluoreto e selênio acima do VMP em alguns poços.

Uma vez que foi verificada a ocorrência de estruturas favoráveis e lineamentos expressivos para a região, e que características hidroquímicas como pH, CE, sódio, cloreto, sulfato e fluoreto indicam mistura de água do SASG com o SAG, tendo essas características também sido evidenciadas nos poços com ocorrência de arsênio, é plausível a hipótese de mistura de águas como origem do arsênio nas águas subterrâneas do município. A existência de poços que apresentaram teores elevados de nitrato, fosfato, e concentrações de hidrazina, indica que as águas subterrâneas podem sofrer influência antrópica. Assim, considerando que o arsênio está presente em agroquímicos amplamente utilizados, e que o solo da região pode permitir a lixiviação de metais, não pode ser descartada uma possível influência da agricultura na concentração de arsênio nas águas subterrâneas.

Recomenda-se que mais estudos sejam realizados em Cerro Largo e região, a fim de monitorar alterações na qualidade da água e investigar a possibilidade de ocorrência de agroquímicos nas águas subterrâneas e nos solos.

REFERÊNCIAS

AGEITEC. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. 2019. *Árvore do Conhecimento, solos tropicais, neossolos litólicos*. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000gn230xho02wx5ok0liq1mqxhk6vk7.html>. Acesso em: 27 out. 2019.

AGEITEC. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. 2019. *Árvore do Conhecimento, solos tropicais, latossolos vermelhos*. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000fzvjaywi02wx5ok0q43a0r9rz3uhk.html>. Acesso em: 27 out. 2019.

ANA. Agência Nacional das Águas. 2018. Disponível em: <<http://www3.ana.gov.br/portal/ANA/panorama-das-aguas/agua-no-mundo>>. Acesso em 05 out. 2018.

Bhattacharya, P., Mukherjee, A.B., Bundschuh, J., Zevenhoven, R. & Loeppert, R. 2007. *Arsenic in Soil and Groundwater Environment*. Elsevier Science, 684p.

Bittencourt, A.V.L., Rosa Filho, E.F., Hindi, E.C. & Buchmann Filho, A. C. 2003. A influência dos basaltos e de misturas com águas de aquíferos sotopostos nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral na bacia do rio Piquiri, Paraná – BR. *Revista Águas Subterrâneas*, 17: 67-75.

Bombardi, L.M. 2017. *Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Européia*. São Paulo, Laboratório de Geografia Agrária, FFLCH, Universidade de São Paulo, 296p.

Borba, R.P., Figueiredo, B.R. & Cavalcanti, J.A. 2004. *Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG)*. *Revista Escola de Minas*, 57(1): 45-51.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria Ministério da Saúde nº 2.914/2011. Diário Oficial da União, Brasília, p.34, dez. 2011.

Bundschuh, J., Garcia, M.E., Birkle, P., Cumbal, L.H., Bhattacharya, P., Matschullat, J. 2008. Occurrence, health effects and remediation of arsenic in groundwaters of Latin America. *In: Natural arsenic in groundwaters of Latin America. Arsenic in the Environment*. London, United Kingdom, p. 3-15.

Campos, V. 2001. *Comportamento do arsênio, fósforo e metais pesados em solos expostos a cultivos frutíferos, município de Jundiaí*. São Paulo, 143p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2004. *Relatório de qualidade das águas do estado de São Paulo 2001-2003*. São Paulo, CETESB, 211p. (Série Relatórios).

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2017. *Ficha de Informação Toxicológica*. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental, 3p.

CORSAN. Companhia Sul Riograndense de Saneamento. 2017. *Relatório da Administração*. Disponível em: <<http://www.corsan.com.br/upload/arquivos/201807/10160114-demonstracoes-contabeis-2017.pdf>>. Acesso em: 05 out. 2018.

COSTA, L.M. & SILVA, M.F.O. 2012. A indústria química e o setor de fertilizantes *In: Sousa, F.L. (Ed.). BNDES 60 anos: perspectivas setoriais*. Rio de Janeiro, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, p. 12-60.

CPRM. Serviço Geológico do Brasil. 2007. Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Ministério de Minas e Energia, escala 1:750.000.

CQFS. Comissão de Química e Fertilidade do Solo. 2004. *Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina*. Porto Alegre, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 400p.

Defarge, N., Vendômois, J.S. & Séralini, G.E. 2018. *Toxicity of formulants and heavy metals in glyphosate-based herbicides and other pesticides*. Toxicology Reports, 5 (2018): 156-163.

Diniz, J.A.O. 2012. Proposta Metodológica para Elaboração de Mapas Hidrogeológicos. Recife, CPRM – Serviço Geológico do Brasil.

Embrapa. 2019. *Nitrato*. Disponível em: <<http://www.cnpma.embrapa.br/projetos/ecoagua/eco/nitrato.html>>. Acesso em: 21 set. 2019.

Emídio, V.J.G. 2012. *A problemática do fósforo nas águas para consumo humano e águas residuais e soluções para o seu tratamento*. Faro, 118p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade do Algarve.

EPA. 2000. Arsenic. *In: WHO. World Healths Organization (Eds.). Air Quality Guidelines Second Edition*. Copenhagen, WHO, 14p.

Freitas, M.A. 2016. *Hidrogeoquímica e isotopia de águas com alta salinidade do Sistema Aquífero Serra Geral na região do alto rio Uruguai, Brasil*. Porto Alegre, 195p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Freitas, M.A. et al. 2004. Mapa hidrogeológico do Rio Grande do Sul: um avanço no conhecimento das águas subterrâneas no estado. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 13., 2004, Cuiabá. Anais...* São Paulo, Revista Águas Subterrâneas, 15p.

Freitas, M.A., Binotto, R.B., Nanni, A.S., Rodrigues, A.L.M. & Bortoli, C.R. 2012. Avaliação do potencial hidrogeológico, vulnerabilidade intrínseca e hidroquímica do Sistema Aquífero Serra Geral no noroeste do estado do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos, 17(2): 31-41.*

Frye, C. 2007. Setting the Z Factor parameter correctly. ESRI, ArcGIS Blog. Disponível em: <https://www.esri.com/arcgis-blog/products/product/imagery/setting-the-z-factor-parameter-correctly/>. Acesso em: 12 jun. 2019.

Gastmans, D., Veroslavsky, G., CHANG, H.K., Marmisolle, J. & Oleaga, A. 2010. Influência do arcabouço hidroestratigráfico nas ocorrências de arsênio em águas subterrâneas ao longo do corredor termal do rio Uruguai (Argentina – Brasil – Uruguai). *Geociências, 29(1): 105-120.*

Gonçalves, J.A.C. & Lena, J.C. 2016. Avaliação do risco à saúde humana por contaminação natural de arsênio nas águas subterrâneas e nos solos da área urbana de Ouro Preto (MG). *Geologia USP, 13(2): 145-158.*

Hartmann, L.A. 2014. A história natural do Grupo Serra Geral desde o Cretáceo até o Recente. *Ciência e Natura, 36:173-182.*

Hausman, A. 1960. Estudos das Possibilidades de Água Subterrânea no Rio Grande do Sul. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, 9(1): 29-42.

Hausman, A. 1995. *Mapa das Províncias Hidrogeológicas do Rio Grande do Sul*. São Leopoldo, Acta Geologica Leopoldensia, Série Mapas, escala 1:1.000.000.

Henke, K.R. & Atwood, D.A. 2009. Arsenic in Human History and Modern Societies. In: Henke, K.R.(Ed.). *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*. London, John Wiley, p. 277-302.

História. Prefeitura Municipal de Cerro Largo, 2017. Disponível em: <<https://www.cerrolargo.rs.gov.br/site/conteudos/2039-historia>>. Acesso em: 17 set. 2019.

Hoffmann, G.S., Weber, E.J. & Hasenack, H. 2018. Uso e cobertura vegetal do Estado do Rio Grande do Sul – situação em 2015. Porto Alegre, UFRGS IB Centro de Ecologia. Base de dados. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/labgeo>>. Acesso em 20 out. 2019.

IARC. International Agency for Research on Cancer. 2012. Arsenic, metals, fibres, and dusts: Volume 100 C, a review of human carcinogens. In: IARC Working Group (Eds.). *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. Lyon, France, IARC monographs, p. 41-93.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2017. *Censo Agropecuário de Cerro Largo, RS – 2017*. Rio de Janeiro, IBGE. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/cerro-largo/pesquisa/14/10193>>. Acesso em: 14 set. 2019.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2019. *Produção Agrícola Municipal de Cerro Largo – 2018*. Rio de Janeiro, IBGE. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/cerro-largo/pesquisa/14/10193>>. Acesso em: 14 set. 2019.

Jayasumana, C., Fonseka, S., Fernando, A., Jayalath, K., Amarasinghe, M., Siribaddana, S., Gunatilake, S. & Paranagama, P. 2015. Phosphate fertilizer is a main source of arsenic in areas affected with chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka. *SpringerPlus*, 8p.

Kirchheim, R. E. & Agra, S. G. 2011. Diagnóstico hidrogeológico do estado do RS: uma ferramenta para o plano estadual de recursos hídricos. *In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS*, 19., 2011, Maceió. *Anais...* 21p.

Lisboa, N. A. 1996. Fácies, estratificações hidrogeoquímicas e seus controladores geológicos, em unidades hidrogeológicas do Sistema Aquífero Serra Geral, na Bacia do Paraná, Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 136 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Lisboa, N. A., Dani, N., Remus, M.V.D. & Castro, J. 2004. Síntese da ocorrência geológica das águas subterrâneas do Rio Grande do Sul. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS*, 13., 2004, Cuiabá. *Anais...* São Paulo, Revista Águas Subterrâneas, 25p.

Machado J.L.F. 1998 Hidroestratigrafia Química Preliminar dos Aquíferos da Região Central do Rio Grande do Sul. *In: 10º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*. ABAS. São Paulo, SP.

Machado, J.L.F. & Faccini, U. 2004. Influência dos falhamentos regionais na estruturação do Sistema Aquífero Guarani no estado do Rio Grande do Sul. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS*, 13., 2004, Cuiabá. *Anais...* São Paulo, Revista Águas Subterrâneas, 14.

Machado, J.L.F. & Freitas, M. A. 2005. *Projeto Mapa Hidrogeológico do Rio Grande do Sul: relatório final*. Porto Alegre, CPRM, 65p.

Machado, J.L.F. & Freitas, M. A. 2005a. *Mapa Hidrogeológico do Estado do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, CPRM, escala 1:750.000.

Machado, J.L.F. 2005. *Compartimentação espacial e arcabouço hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul*. São Leopoldo, 130p. Tese de Doutorado, Área de Concentração em Geologia Sedimentar, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade do Vale do Rio dos Sinos.

Milani, E.J. & Ramos, V. A. 1998. Orogenias paleozóicas no domínio sul-ocidental do gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 28(4): 473-484.

Milani, E.J. 1997. *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental*. Porto Alegre, v. 1, 277p. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Milani, E.J. 2004. Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R. & Brito Neves, B.B. (Eds.). *Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, Beca, p. 265-279.

MINEROPAR. Minerais do Paraná SA. 2013. O Grupo Serra Geral no Estado do Paraná. v. 1. Curitiba, Mineropar, 454 p.

Nanni, A.S., Binotto, R.B., Freitas, M.A. & Rodrigues, M.A.L. 2012. Avaliação da influência das atividades antrópicas na qualidade das águas subterrâneas no noroeste do estado do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 17(2): 43-51.

O'Connor, J. M. & Duncan, R. A. 1990. Evolution of the Walvis Ridge-Rio Grande Rise Hot Spot System: Implications for African and South American Plate Motions Over Plumes. *Journal of Geophysical Research*, 95: 17,475-17,502.

Oliveira, V.G., de Oliveira, P.H.R. & Tolentino, N.M.C. 2015. Hidrazina. *Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos, Revista Virtual de Química*, 7(4): 1570-1578.

Peate, D. W., Hawkeswort, C. J. & Mantovani, M. S. M. 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology*, 55: 119–139.

Peate, D.W. 1997. The Paraná–Etendeka province. In: Mahoney, J.J. & Coffin, M.F. *Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic and Planetary Flood Volcanism*. Washington, D.C., American Geophysical Union, p. 217-245.

Reginato, P.A.R., Ahlert, S. & Schneider, V.E. 2013. Caracterização hidroquímica do Sistema Aquífero Serra Geral na região nordeste do Rio Grande do Sul. *Águas Subterrâneas*, 27(1):65-78.

Rossetti, L., et al. 2017. Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a

formal stratigraphical framework. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 355 (2018): 98-114.

Scherer, C. M. S., Faccini, U. F. & Lavina, E. L., 2000. Arcabouço estratigráfico do Mesozóico da Bacia do Paraná. *Centro de Investigação do Gondwana. CIGO/UFRGS*.

Schmidt, S. 2018. O Guarani a proteger. *Jornal Correio do Povo*, 123(267): 7-13.

Self, S., Thordarson, T. & Keszthelyi, L. 1997. Emplacement of Continental Flood Basalt Lava Flows. *In: Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism*. Honolulu, Geophysical Monograph 100, p. 381-410.

Shankar, S., Shanker, U. & Shikha. 2014. Arsenic Contamination of Groundwater: A Review of Sources, Prevalence, Health Risks, and Strategies for Mitigation. Hindawi Publishing Corporation. *The Scientific World Journal*, v. 2014, article ID 304524, 18 p.

Teixeira, G. & Viero, A. P., 2017. Evolução hidrogeoquímica dos aquíferos mesozoicos da porção sul da Bacia do Paraná no oeste do estado do Rio Grande do Sul, Brasil. *Revista Águas Subterrâneas*, 31(1): 36-51.

Waichel, B.L., Lima, E.F., Viana, A.R., Scherer, C.M., Bueno, G.V. & Dutra, G. 2011. Stratigraphy and volcanic facies architecture of the Torres Syncline, Southern Brazil, and its role in understanding the Paraná–Etendeka Continental Flood Basalt Province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 215-216 (2012): 74-82.

Zalán, P.V. et al. 1990. The Paraná Basin, Brazil. *In: Leighton, M. W.; Kolata, D. R.; D. F. Oltz; J. J. Eidel (eds.). Interior cratonic basins*. Tulsa, American Association of Petroleum Geologists, Memoir 51, p. 681-708.