

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ORIGEM DE FLUORETO EM ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS DOS SISTEMAS
AQÜÍFEROS BOTUCATU E
SERRA GERAL DA BACIA DO PARANÁ**

Carlos Gilberto Fraga

Orientador: Prof. Dr. Aldo da Cunha Rebouças

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em
Recursos Minerais e Hidrogeologia

São Paulo
1992

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ORIGEM DE FLUORETO EM ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS DOS SISTEMAS
AQUÍFEROS BOTUCATU E
SERRA GERAL DA BACIA DO PARANÁ

Carlos Gilberto Fraga

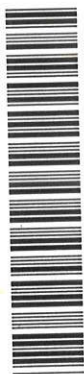
Orientador: Prof. Dr. Aldo da Cunha Rebouças

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA



DEDALUS - Acervo - IGC



30900004925

Nome

Ass.

Presidente:

Dr. A.C.Rebouças

Examinadores:

Dr. A.V.L.Bittencourt

Dr. A.B.da Silva

Dr. O.Sinelli

Dr^a M.Szikszy

[Handwritten signatures of the commission members]

São Paulo
1992

Aos meus pais, Hildo e Cecília.

Eles, num exemplo de luta, sacrifício, amor e trabalho,
asseguraram a edificação dos meus ideais.

Ao irmão Hildo Luiz (*in memoriam*), um inesquecível amigo.

E à Fernanda, minha filha, minha estrela, meu orgulho, minha vida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE QUADROS	IX
RESUMO.....	X
ABSTRACT	XII
AGRADECIMENTOS	XIV
INTRODUÇÃO.....	2
OBJETIVOS.....	6
I. ROTEIRO METODOLÓGICO	7
1. ESTUDO GEOLÓGICO.....	8
2. ESTUDO HIDROGEOLÓGICO	9
3. ESTUDO HIDROQUÍMICO	10
II. ELEMENTOS FISIO-CLIMÁTICOS.....	16
1. VENTOS	17
2. TEMPERATURA.....	20
3. PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA.....	22
4. EVAPOTRANSPIRAÇÃO	27
5. CLIMA	28
6. GEOMORFOLOGIA.....	29
6.1 Relevo	29
6.2 Hidrografia	33
III. GEOLOGIA REGIONAL.....	38
1. ASPECTOS GERAIS	39
2. LITOESTRATIGRAFIA	43
2.1 Formação Pirambóia	45
2.2 Formação Botucatu	45
2.3 Formação Serra Geral	46
2.4 Grupo Bauru Indiferenciado (Formação Caiuá)	48

3. FEIÇÕES ESTRUTURAIS.....	49
3.1 Estruturas.....	49
3.2 Caracterização do Arco de Ponta Grossa.....	50
3.2.1 Porção Central.....	51
3.2.2 Porção Meridional.....	53
3.2.3 Porção Setentrional.....	54
4. HISTÓRIA GEOLÓGICA DA ÁREA DE ESTUDO.....	54
IV. SISTEMAS AQÜÍFEROS.....	60
1. SISTEMA AQÜÍFERO BOTUCATU.....	61
2. SISTEMA AQÜÍFERO SERRA GERAL.....	64
V. FÁCIES HIDROGEOQUÍMICOS.....	71
1. BOTUCATU – TIPOLOGIA E ORIGEM DOS FÁCIES HIDROGEOQUÍMICOS.....	74
2. SERRA GERAL – TIPOLOGIA E ORIGEM DOS FÁCIES HIDROGEOQUÍMICOS.....	79
VI. HIPÓTESES SOBRE A ORIGEM E MODO DE OCORRÊNCIA DAS ÁGUAS FLUORETADAS DOS SISTEMAS AQÜÍFEROS BOTUCATU E SERRA GERAL DA BACIA DO PARANÁ.....	83
1. HIDROGEOQUÍMICA DO FLÚOR.....	84
1.1 Generalidades.....	84
1.2 Minerais Potenciais à Ocorrência de Fluoreto nas Águas.....	85
1.2.1 Fluorita.....	86
1.2.2 Apatita.....	86
1.2.3 Anfibólios.....	87
1.2.4 Micas.....	87
1.2.5 Argilominerais.....	88
1.2.6 Criolita.....	88
1.3 Atividade Vulcânica.....	89
1.4 Teor Médio de Flúor nas Principais Litologias e Materiais da Crosta Terrestre.....	90
1.5 Comportamento do Flúor em Função dos Efeitos de Processos Intempéricos, Geoclimáticos e Sedimentológicos....	92
1.5.1 Modelo da Evolução dos Mecanismos de Concentração de Flúor no Sistema Água-Rocha.....	93
1.6 Composição Química Geral das Águas Subterrâneas Fluoretadas..	96

1.6.1 Fatores Hidrogeoquímicos Condicionadores do Enriquecimento de Flúor nas Águas	97
1.6.2 Tipologia dos Fácies Hidrogeoquímicos Portadores de Flúor.....	98
2. NÍVEL DE CONHECIMENTO DO FENÔMENO	99
2.1 Informações Disponíveis no Estado do Paraná	102
2.2 Informações Disponíveis no Estado de São Paulo	114
3. CONCEPÇÃO QUÍMICA	117
4. ORIGEM SEDIMENTAR.....	126
4.1 Formação dos Precipitados Químicos (“Crostras Salinizadas”)....	126
5. ORIGEM MAGMÁTICA	132
6. PROVENIÊNCIA E PARAGÊNESE	133
VII. TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DO FLÚOR.....	140
1. CONCENTRAÇÃO DO FLÚOR NA ÁGUA E NOS ALIMENTOS	141
2. BENEFÍCIOS E EFEITOS TÓXICOS DO FLÚOR À SAÚDE DO HOMEM	143
3. MÉTODOS DE TRATAMENTO	147
3.1 Precipitação Química	148
3.2 Adsorção	149
3.2.1 Alumina Ativada – Características e Fatores que Interferem na Capacidade de Remoção dos Fluoretos.....	150
3.2.2 Alumina Ativada – Princípios e Projeto de uma Unidade Experimental.....	152
VIII. CONCLUSÕES.....	159
IX. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163

LISTA DE FIGURAS

1. Mapa de localização da área de estudo	3
2. Centro de ação das massas de ar	19
3. Mapa de isotermas médias anuais da região do Terceiro Planalto paranaense	21
4. Mapa de isoietas médias anuais da região do Terceiro Planalto paranaense ..	24
5. Mapa de isoietas total anual da região do Terceiro Planalto paranaense	25
6. Precipitações médias mensais nas principais bacias hidrográficas do Terceiro planalto paranaense.....	26
7. Esboço esquemático das principais linhas orográficas do Terceiro Planalto paranaense.....	30
8. Mapa do sistema hidrográfico do Terceiro Planalto paranaense – bacia do rio Paraná.....	34
9. Curvas de permanências de vazões médias diárias das estações ponte Pinhão (Médio Iguaçu) e Salto Caxias (Baixo Iguaçu).....	35
10. Curvas de permanências de vazões médias diárias das estações de porto Formosa e porto Paiquerê – rio Piquiri.....	36
11. Curvas de permanências de vazões médias diárias das estações de porto Bananeiras e Salto Natal – rio Ivaí	37
12. Bacia do Paraná – eixos e áreas de maior deposição nas formações pré-lavas e Formação Serra Geral.....	41
13. Bacias intracratônicas do Brasil	42
14. Esboço geológico simplificado do Estado do Paraná.....	44

15. Modelo geoestrutural das rochas vulcânicas da bacia do Paraná – comportamento espacial, características estruturais, texturais e mineralógicas	47
16. Lineamentos e zonas de falhas interpretadas a partir de mapas de contorno aeromagnetométricos da região do arco de Ponta Grossa e áreas circunvizinhas	52
17. Comportamento tectônico atual dos alinhamentos do arco de Ponta Grossa....	55
18. Mapa paleotectônico no fim do cretáceo superior da bacia do Paraná	58
19. Seções paleoestruturais com direção geral SW-NE ("strike"), ilustrando a evolução tectônica da bacia do Paraná	59
20. Mapa da superfície potenciométrica do sistema aquífero Botucatu no Estado do Paraná.	65
21. Densidade dos dados cadastrados nas subunidades hidrogeológicas da Formação Serra Geral	67
22. Curva acumulativa de probabilidade logaritmo normal da capacidade específica – Serra Geral Norte e Serra Geral Sul	68
23. Intervalos de profundidades "versus" capacidade específica/coluna d'água do poço para os compartimentos Serra Geral Norte e Serra Geral Sul	69
24. Densidade dos dados hidrogeoquímicos cadastrados no Estado do Paraná – sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral	73
25. Classificação química das águas subterrâneas do sistema aquífero Botucatu no Estado do Paraná.....	75
26. Perfis litológicos de poços que atingiram o sistema aquífero Botucatu em áreas com distintos condicionamentos hidrogeológicos.....	78
27. Classificação química das águas subterrâneas do sistema aquífero Serra Geral no Estado do Paraná.....	80

28. Elementos químicos dissolvidos em função do teor de HCO_3^-	82
29. Modelo de evolução dos mecanismos de concentração do flúor no sistema água-rocha	95
30. Densidade dos dados cadastrados nas unidades hidrogeológicas ocorrentes no Terceiro Planalto paranaense – poços e fontes com flúor.....	105
31. Classificação química das fontes termais da bacia hidrográfica do Médio Iguaçu	106
32. Esboço geoestrutural do Terceiro Planalto paranaense – região do arco de Ponta Grossa entre os alinhamentos de São Jerônimo da Serra/Curiúva e do rio Alonzo e de áreas circunvizinhas.....	108
33. Seção geológica A-B-C do Terceiro Planalto paranaense – região do arco de Ponta Grossa entre os alinhamentos de São Jerônimo da Serra/Curiúva e do rio Alonzo (direção aproximadamente paralela ao mergulho da Formação Botucatu, subjacente)	109
34. Seção geológica A'-B'-C' do Terceiro Planalto paranaense – região do arco de Ponta Grossa entre os alinhamentos de São Jerônimo da Serra/Curiúva e do rio Alonzo (aproximadamente paralela à direção da Formação Botucatu, subjacente)	110
35. Triangulação de dados de subsuperfície para determinação da direção e mergulho da Formação Botucatu na região norte do Terceiro Planalto paranaense	111
36. Seção modelo da origem e ocorrência dos fácies hidrogeoquímicos dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral na área de influência do arco de Ponta Grossa	113
37. Classificação química das águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Serra Geral e Botucatu no Estado de São Paulo, com teores de F^- iguais ou superiores a 1,5 mg/l.....	116

38. Mapa de localização dos poços perfurados nos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral no Estado de São Paulo, com teores de F ⁻ iguais ou superiores a 1,5 mg/l.....	118
39. Valores da relação Na ⁺ + K ⁺ /Ca ²⁺ em função dos sólidos totais dissolvidos para os poços perfurados na Formação Serra Geral, com distintos condicionamentos hidrogeológicos – região central do arco de Ponta Grossa	120
40. Correlação entre os parâmetros F ⁻ /Na ⁺ de águas dos sistemas aquíferos Serra Geral e Botucatu, procedentes de poços localizados em áreas relacionáveis aos principais lineamentos estruturais da bacia do Paraná	122
41. Correlação entre os parâmetros F ⁻ /Cl ⁻ de águas dos sistemas aquíferos Serra Geral e Botucatu, procedentes de poços localizados em áreas relacionáveis aos principais lineamentos estruturais da bacia do Paraná.....	122
42. Correlação entre os parâmetros F ⁻ /SO ₄ ²⁻ de águas dos sistemas aquíferos Serra Geral e Botucatu, procedentes de poços localizados em áreas relacionáveis aos principais lineamentos estruturais da bacia do Paraná	123
43. Correlação entre os parâmetros F ⁻ /RS de águas dos sistemas aquíferos Serra Geral e Botucatu, procedentes de poços localizados em áreas relacionáveis aos principais lineamentos estruturais da bacia do Paraná.....	123
44. Correlação entre os parâmetros F ⁻ /T de águas dos sistemas aquíferos Serra Geral e Botucatu, procedentes de poços localizados em áreas relacionáveis aos principais lineamentos estruturais da bacia do Paraná.....	124
45. Perfilagem gama, flúor e fluxo do intervalo de abrangência das Formações Botucatu, Pirambóia e Rio do Rasto, ocorrentes no poço Londrina 1	128
46. Modelo da evolução dos mecanismos de concentração de flúor no sistema água-rocha – aquífero Botucatu da bacia do Paraná	131
47. Perfil litológico composto do período de sedimentação Pirambóia/Botucatu	136
48. Percentuais de flúor nos subambientes de sedimentação, em função do seu teor máximo detectado na rocha.....	139

49. Esquema de funcionamento, em escala laboratorial, de uma unidade experimental de alumina ativada 153
50. Projeto de uma unidade piloto para remoção de fluoretos 156

LISTA DE TABELAS

1. Amplitude dos intervalos da média das temperaturas máxima e mínima.....	22
2. Ocorrência de flúor em litologias e materiais existentes na crosta terrestre .	91
3. Dados e elementos físico-químicos do sistema aquífero Serra Geral no Estado de São Paulo com teores de F ⁻ na água iguais ou superiores a 1,5 mg/l.....	115
4. Teor de flúor nos alimentos consumidos pelo homem	142
5. Teor de flúor recomendável em função das médias anuais das temperaturas máximas do ar	144
6. Capacidade de remoção de fluoreto da Alumina Ativada – unidade piloto de Pereiras - SP	157

LISTA DE QUADROS

1. Diagnose das variáveis condicionantes no zoneamento do sistema aquífero Serra Geral no Estado do Paraná.....	70
---	----

RESUMO

O tópico da origem dos fluoretos nas águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da bacia do Paraná constitui um fenômeno hidrogeológico de inquestionável conotação econômica. A ocorrência desse íon, em excesso, em poços que penetraram parcial ou totalmente os sistemas aquíferos em questão, tem comprometido, em determinadas áreas, a exploração em grande escala de uma das maiores reservas de água subterrânea do continente Sul-Americano. A compreensão desse fenômeno representa um desafio aos estudos hidrogeoquímicos até então realizados na bacia do Paraná, porque se antevê a incidência de muitas variáveis no sistema água-rocha, condicionadoras do mecanismo de mobilização, transporte e deposição do flúor.

A gênese das mineralizações de flúor, em termos de idade e distribuição, pode ser atribuível, na área em estudo, a duas fases distintas: **proterozóica** (fluidos residuais – pós-magmáticos – do magmatismo ácido e alcalino granítico, instalado ao longo de fraturas de tração no fim da orogênese brasiliiana) e **mesozóica** (magmatismo mesozóico, convectivo ascendente).

De conformidade com a natureza dos dados básicos disponíveis, notadamente, nos Estados do Paraná e de São Paulo, pode-se explicar a origem das águas fluoretadas através da fundamentação de duas teorias amplamente distintas: uma de ordem **sedimentar** e a outra de ordem **magmática**.

Considerando que as concentrações anômalas de flúor estão relacionadas às águas alcalinas do sistema aquífero Botucatu sob condições de grande confinamento e que dentro de amplos limites de evidências geológicas a teoria magmática não encontra argumentos para explicar a natureza química dos dados e as formas de jazimento do flúor até então observadas, atribui-se à presença dos fluoretos na água como sendo de origem sedimentar. As concepções da teoria proposta são abordadas através da seguinte linha de pesquisa: (A) comportamento do flúor em função dos efeitos de processos intempéricos, geoclimáticos e sedimentológicos; (B) composição química geral das águas subterrâneas fluoretadas; e (C) aspectos litoestratigráficos e estruturais da bacia do Paraná (tipos de eventos e seus efeitos no condicionamento dos aquíferos).

Por outro lado, a compreensão da análise do fenômeno hidrogeoquímico, ora em questão, pode ser enormemente facilitada pela apresentação de um **modelo de evolução dos mecanismos de concentração do flúor no sistema água-rocha**, onde são ressaltados as idéias expostas sobre a sua proveniência e paragênese mineralógica. Neste caso, dentre os tópicos relevantes a serem ressaltados do modelo, ora idealizado, destacam-se: a maior parte do flúor mobilizado durante o intemperismo da

área-fonte permanece ligada aos argilominerais; a distribuição do flúor (concentração) é fortemente influenciada pelo clima; e as áreas potencialmente mais críticas à ocorrência do F^- nas águas estão diretamente relacionadas aos grandes traços da geometria da bacia deposicional do Pirambóia.

ABSTRACT

The topic about the origin of fluoride in the ground-waters which make part of Botucatu and Serra Geral aquifer systems from Paraná basin is a hydrogeologic phenomenon undoubtedly connected to economy. The excessive presence of this ion in wells that partial or totally penetrate the mentioned aquifer systems have interfered, in specific areas, to the exploitation on a large extent of one of the largest reservoirs of ground-water in the South-American continent.

The understanding of this phenomenon represents a challenge to the up to now accomplished hydrochemical studies in the Paraná basin, because it is foreseen the incidence of many variables in the water-rock system, which are the conditioners of the mobilisation mechanism, transportation and deposition of fluoride.

The genesis of fluoride mineralization, concerning age and distribution, can be related, in the study area, to two different phases: **proterozoic** (residual fluids – pos-magmatic – from the acid magmatism and the alkaline granitic installed during the tension fractures at the end of the Brazilian orogenesis), and **mesozoic** (mesozoic magmatism, convection ascendant).

According to the nature of available basic data, mainly in the States of Paraná and São Paulo, we can explain the origin of fluoridate waters through the fundamentals of two theories: one based on the **sedimentar** aspects and the other based on the **magmatic** aspect.

Considering that the different concentrations of fluoride are related to the alkaline waters of Botucatu aquifer system under confinement conditions and considering that within wide limits of geologic evidences the magmatic theory does not have arguments to explain the chemical nature of data and the fluoride forms already observed, the presence of fluoride in water is explained as being of sedimentar origin. The conceptions of the proposed theories are approached through the research following line: a) fluoride behavior in consequence of the effects of the decomposition, geoclimatic and sedimentary process; b) general chemical composition of fluoridate ground-waters; and c) lithostratigraphical and structural aspects of Paraná basin (kinds of events and their effects on aquifer conditions).

By the other hand, the understanding of the hydrogeochemic phenomenon analysis, now presented, can be facilitated by the presentation of a standard of the mechanisms evolution of fluoride in rock-water system where are emphasized the exposed ideas about its origin and mineral paragenesis. In this case, among relevant topics to be emphasized from the model, created at this moment, we detach: the largest part of fluoride mobilized during the weathering of the source area remains connected to the clay minerals; the fluoride distribution (concentration) is toughly influenced by climate conditions; and the areas that can more easily suffer the occurrence of F^- in water are directly related to the geometric large traces of Pirambóia depositional basin.

AGRADECIMENTOS

No âmbito geral, o resultado da visão, esforço e experiência daqueles que na sua área profissional se dedicam à pesquisa só é possível quando há interesse e colaboração de órgãos e instituições, companheiros de trabalho e profissionais. Neste sentido, o autor considera-se no agradável dever de exprimir gratidão a muitas pessoas que constituíram uma fonte de energia motivadora e de boa ação. Deliberada e sinceramente compartilharam do meu mundo de interesses, sentimentos, pensamentos, alvos e ideais.

Ao professor e amigo Dr. Aldo da Cunha Rebouças, pela confiança, orientação e valiosa leitura dos originais. Muitos tópicos deste trabalho puderam ser assim reavaliados e complementados.

Ao professor Dr. Raphael Hypolito pelo auxílio prestado na revisão criteriosa dos capítulos onde os princípios, conceitos e fundamentos da química tiveram que ser melhor aprofundados.

Ao companheiro e amigo de trabalho, Geólogo Álvaro Amoretti Lisboa, com quem mantive freqüentes discussões. Grande parte do auxílio mais valioso surgiu durante as breves conversas que conseguíamos encaixar entre as atividades de trabalho desenvolvidas no dia-a-dia da vida. As marcas do pensamento e da sensibilidade dele estão também espalhadas por todas as páginas do capítulo referente às hipóteses sobre a origem e modo de ocorrência dos fluoretos na área de estudo.

À SUREHMA – Superintendência de Recursos Hídricos e Meio Ambiente, nas pessoas dos seus superintendentes Cleverson Vitorio Andreoli e Alberto Baccarin, que compreenderam a grandeza de impulsionar o programa de especialização e de treinamento dos recursos humanos do órgão.

À SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná, nas pessoas de Stênio Sales Jacob (Diretor Presidente), Marco Antônio Cenovicz (Diretor Técnico), Karen Barreto Campêlo (Superintendente de Saneamento Rural e Hidrogeologia), Nilson Pohl (Assessor de Comunicação Social) e Marco Aurélio Fontana (Gerente de Hidrogeologia), pelo auxílio prestado na confecção e reprodução dos originais deste trabalho.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa de estudo.

À PUC – Pontifícia Universidade Católica do Paraná, nas pessoas de Ivete Cardoso de Almeida (Vice-Reitora Acadêmica) e Sueli Malucelli Pinto (Coordenadora Geral de Cursos), pelo auxílio financeiro e pela extrema confiança depositada em mim.

Aos professores Dr. Georg Robert Sadowski, Dr. Uriel Duarte, Dra. Annkarin Aurelia Kimmelmann e Silva, Dr. Aldo da Cunha Rebouças e Raphael Hypolito, pelos ensinamentos transmitidos durante o curso de pós-graduação.

Aos professores do Departamento de Geologia Econômica e Geologia Aplicada – Dr. Nelson Ellert, Dr. Uriel Duarte, Dr. José Milton B. Mendes, Dr. Alberto Pacheco, Dra. Mária Szikszay, Dr. Benjamim Bley de Brito Neves, Sandra Andrade e João B. Moreschi, que, através do companheirismo e amizade, tornaram mais agradável o período de realização do meu curso, na cidade de São Paulo.

À professora Dra. Maria Ignez Marjns, pela revisão ortográfica dos manuscritos, cujo aprimoramento e construção de frases tornaram a mensagem da tese mais clara e objetiva.

À Srta. Magali Rocio Porto, pelo auxílio prestado na fase inicial de confecção deste trabalho.

Aos colegas e amigos de trabalho Mário Kondo, Jurandir Boz Filho, Everton Luiz da Costa Souza, Fernando Scholl Bettega, Erivelto Luiz Silveira e Jurema Feltrin, que, no período de desenvolvimento do texto da tese, pela solidariedade de sempre, substituíram-me técnica e administrativamente no cumprimento das minhas funções.

Ao Geógrafo Rui da Silva pelo auxílio prestado nos ensaios sedimentológicos, necessários à preparação das amostras para determinação do flúor na rocha.

Particularmente, entre as pessoas acima mencionadas, não poderia deixar de lembrar o meu mais forte apreço e gratidão à Cynthia Fatuch dos Santos, uma mulher de raro valor. Ela foi, nos momentos mais difíceis, o meu único apoio, a minha sábia e fiel companheira.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram com este trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

A área propriamente dita de estudo compreende o Terceiro Planalto paranaense, abrangendo uma superfície de aproximadamente 104.000 km² – 49% da área do Estado (Figura 1).

No contexto geológico ocorrem as rochas vulcânicas da Formação Serra Geral que se comportam como substrato relativamente impermeável do aquífero Bauru/Caiuá sobreposto, e, ao mesmo tempo, como unidade confinante do sistema aquífero Botucatu, subjacente. Porém, localmente, nas áreas de maior instabilidade crustal diferenciadamente ativas durante a história geológica da bacia do Paraná, há condições de interconexão hidráulica entre os sistemas aquíferos, em face da ocorrência de fraturas e/ou descontinuidades interderrames.

O tópico da origem dos fluoretos nas águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da bacia do Paraná constitui um fenômeno hidrogeoquímico de inquestionável conotação econômica. A ocorrência desse íon, em excesso, em poços que penetraram parcial ou totalmente os sistemas aquíferos em questão, tem comprometido, em determinadas áreas, a exploração em grande escala de uma das maiores reservas de água subterrânea do continente Sul-Americano. A compreensão desse fenômeno representa um desafio aos estudos hidrogeoquímicos até então realizados na bacia do Paraná, porque se antevê a incidência de muitas variáveis no sistema água-rocha, condicionadoras dos mecanismos de mobilização, transporte e deposição do flúor.

Não é conveniente desdenhar um potencial hidrogeológico de parte do sistema aquífero Botucatu, vital já para uma população apreciável, que dele se beneficia há longo tempo. No Estado de São Paulo, mais de 5 milhões de habitantes tiram proveito desse sistema aquífero. No Paraná é importante ressaltar também que o conflito estabelecido pelas limitações de recursos financeiros e o alto investimento exigido para o aproveitamento de águas superficiais, para o abastecimento de centros urbanos, deve motivar a curto prazo um programa mais intenso de exploração dos recursos subterrâneos. Afora essa questão, a crescente degradação da qualidade de águas de fontes alternativas convencionais (mananciais de superfície) estimulam e orientam os investimentos para a captação subterrânea. Só para exemplificar, de imediato, notadamente, os sistemas de abastecimento d'água das cidades de Londrina, Apucarana, Maringá, Umuarama e Cascavel exigirão do governo investimentos adicionais com a remoção específica de poluentes.

Em função da importância que os recursos hídricos subterrâneos já representam para o Estado do Paraná, abastecendo mais de 80% das sedes municipais, faz-se necessário o desenvolvimento de um programa especial para o seu levantamento,

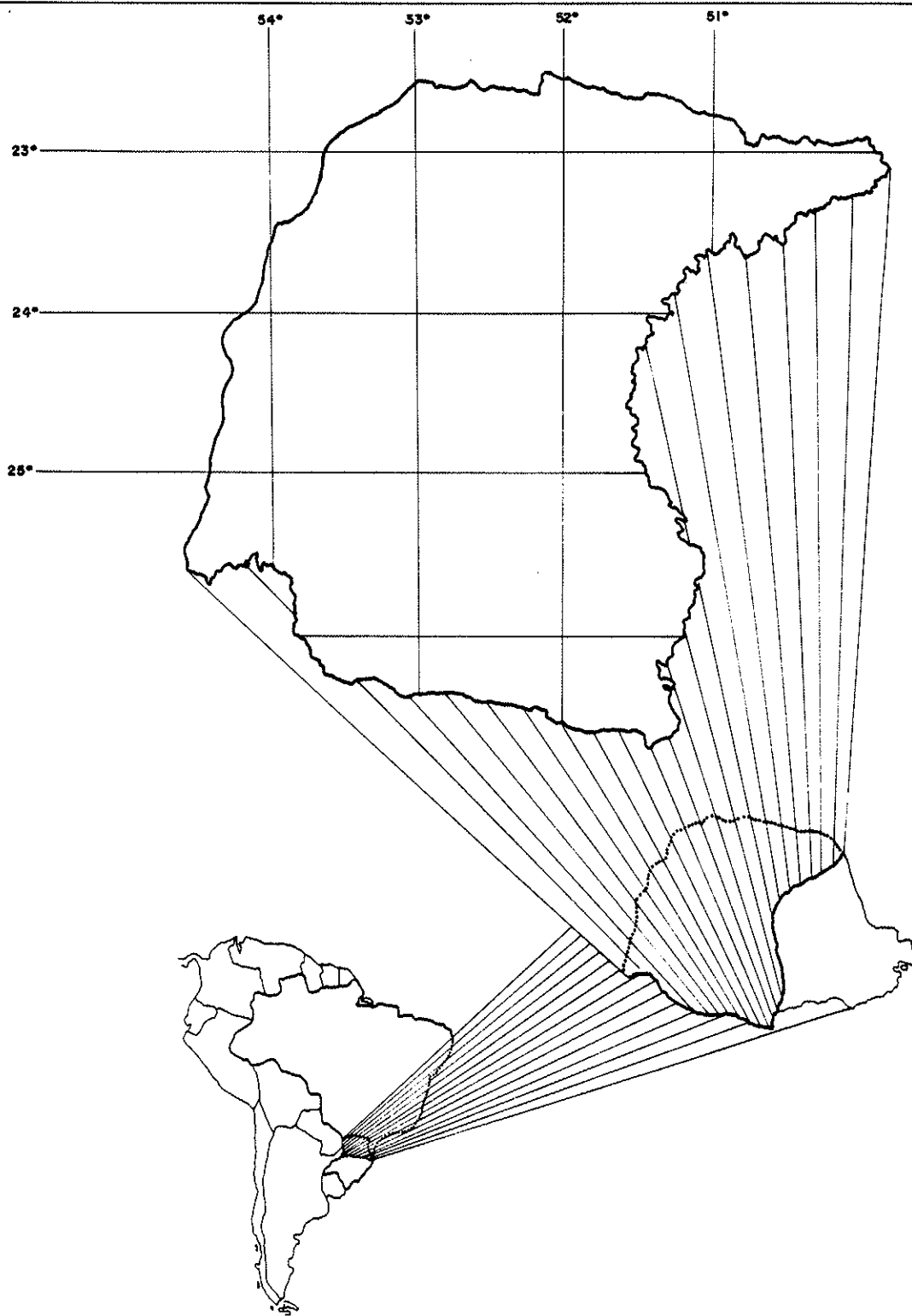


FIGURA 1 – MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.

aproveitamento e controle. É indiscutível, portanto, levar à frente, agora, estudos mais avançados, principalmente naquelas áreas onde a utilização dessa fonte-alternativa vem sendo questionada.

Quanto à metodologia de trabalho aplicada nesta pesquisa, ênfase inicialmente foi dada à concepção química do problema, para a idealização do modelo da evolução dos mecanismos de concentração do fluoreto no sistema água-rocha, tendo em vista a natureza do fácies hidrogeoquímico ao qual esse íon está associado. O estudo, na verdade, constitui uma aplicação da química a um problema geológico, cuja distribuição e concentração do fluoreto na água não pode estar dissociada da tectônica e da sedimentação da bacia do Paraná, à qual esse íon pertence e de que é testemunho.

Por outro lado, embora a literatura disponível seja relativamente ampla, não apresenta muitos pontos de referência à compreensão do assunto ora tratado. Por isso, faz parte também deste trabalho a apresentação de uma síntese sobre o modo de ocorrência, as implicações e os fundamentos da hidrogeoquímica do flúor. Sobre a égide deste assunto são abordados, juntamente com a atividade vulcânica, que constitui uma importante fonte de flúor, os teores médios deste elemento nas principais litologias e materiais da crosta terrestre. Faz parte também desse capítulo, o comportamento do flúor em função dos efeitos de processos intempéricos, geoclimáticos e sedimentológicos, bem como a tipologia dos fácies hidrogeoquímicos portadores de fluoretos e os fatores condicionadores do seu enriquecimento.

No capítulo referente às hipóteses da origem e do modo de ocorrência das águas fluoretadas, é discutido, introdutoriamente, em termos de idade e distribuição, a gênese das mineralizações de flúor. Neste caso, os aspectos relativos à paragênese mineral, necessários à compreensão de trabalhos deste gênero, exigiu que o estudo de interação água-rocha fosse calcado na confecção de um perfil litológico composto, representativo do ciclo de sedimentação Pirambóia/Botucatu. O programa de amostragem, assim conduzido, pôde, então, retratar os subambientes correspondentes a esse período da história geológica da bacia do Paraná.

Concluindo os objetivos propostos no roteiro metodológico, é apresentada uma síntese do assunto referente ao tratamento para remoção dos fluoretos. Antes, contudo, são discutidos os benefícios e os efeitos tóxicos do flúor à saúde do homem, bem como os itens que fundamentam a necessidade de tratamento das águas, quando este elemento ocorre em teores superiores a 1,5 mg/l. No que tange propriamente dito aos métodos de tratamento, ênfase é dada ao processo de adsorção química que, conforme a literatura internacional tem divulgado, apresenta, em contraste aos demais métodos investigados, uma notória superioridade na remoção dos fluoretos. Assim, as características e os fatores que interferem na capacidade de remoção dos fluoretos, por

troca iônica, os princípios, o projeto e o custo de uma unidade experimental de alumina ativada são apresentados.

Outrossim, é oportuno mencionar que o trabalho de pesquisa e levantamento de dados da área de estudo iniciou-se em 1973, através do desenvolvimento de um programa de perfuração de poços orientados tecnicamente. Esta atividade de perfuração foi inserida no programa de implantação e ampliação dos sistemas de abastecimento d'água no Estado do Paraná.

A coordenação e orientação do programa ficou ao encargo da SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná, sendo a ARH – Administração de Recursos Hídricos, atual SUREHMA – Superintendência de Recursos Hídricos e Meio Ambiente, responsável em grande parte pela implantação e acompanhamento técnico do programa, bem como a avaliação dos resultados.

Dentro do desenvolvimento do programa de perfuração, o autor, desde 1975, vem atuando na área de coordenação e participando, também, na execução de grande parte dos estudos de viabilidade até então concluídos.

OBJETIVOS

O estudo ora tratado é de grande interesse econômico, haja vista que a perfuração de poços tubulares com profundidade variando de 100 a mais de 1.000 metros, que captam águas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da bacia do Paraná, têm apresentado circunstancialmente teores de fluoreto que comprometem o uso das águas, sem tratamento, para o abastecimento público.

Por outro lado, embora a literatura técnico-científica seja relativamente ampla, são poucos os trabalhos que efetivamente têm contribuído para o esclarecimento dos mecanismos de transporte e deposição desse elemento. Muitas variáveis são citadas e acham-se envolvidas nos mecanismos de concentração e dissolução do flúor nas águas subterrâneas. Assim, os resultados até então interpretados podem conduzir, em alguns casos, a generalizações e não a regras específicas. Há de se ressaltar também que, embora as concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas da bacia do Paraná tenham sido constatadas há décadas, não foi possível explicar satisfatoriamente os processos geoquímicos condicionadores dessa mineralização.

Em decorrência disso, objetiva-se neste trabalho:

- a. avaliar o fenômeno das concentrações excessivas de fluoreto nas águas subterrâneas dos sistemas aquíferos de maior expressão da bacia do Paraná, notadamente **Botucatu e Serra Geral**, identificando sua causa e origem (gênese das ocorrências), bem como a tipologia dos fácies hidrogeoquímicos portadores de flúor e os fatores condicionantes do seu enriquecimento;
- b. reconhecer, inicialmente, áreas potencialmente mais críticas à ocorrência do fluoreto nas águas subterrâneas dos sistemas aquíferos em questão;
- c. avaliar os processos de tratamento para remoção dos fluoretos;
- d. definir uma metodologia de trabalho específica para o estudo de áreas de similaridade geológica.

I - ROTEIRO METODOLÓGICO

I. ROTEIRO METODOLÓGICO.

Na fundamentação das teorias (magmática e sedimentar) sobre a origem do flúor e o modo de ocorrência das águas fluoretadas, duas áreas, no Paraná, despertam maior interesse e destacam-se na avaliação deste fenômeno hidrogeoquímico:

- a. **Porção Central do arco de Ponta Grossa**, cujos limites físicos são definidos pelos alinhamentos de São Jerônimo da Serra/Curiúva e do rio Alonzo.
- b. **Porção Meridional do arco de Ponta Grossa**, caracterizada pelo alinhamento dos rios Piquiri e Cantu.

Ambas as áreas, acima relacionadas, propiciam amplas condições de interconexão hidráulica entre os aquíferos Botucatu e Serra Geral. Constituem, na verdade, áreas de maior instabilidade crustal, diferenciadamente ativas durante a história da evolução geológica da bacia do Paraná.

A escolha, inicialmente, das duas áreas acima referidas para o estudo em questão, justifica-se porque se tem, no decorrer do desenvolvimento de atividades hidrogeológicas, gerado muitos dados e introduzido e dirigido operações especiais em poços, visando a uma melhor compreensão do fenômeno. Por outro lado, é oportuno estender este procedimento de estudo a outras áreas de similaridade geológica, notadamente, no Estado de São Paulo, onde o aquífero Botucatu vem sendo mais intensamente explorado. Neste caso, as limitações de estudo, decorrentes da extrapolação e correlação de dados, bem como a flutuação natural que ocorre em qualquer procedimento amostral, serão substancialmente reduzidas.

De outra forma, as influências dos fatores **morfoclimático, litológico e estrutural**, relevantes no condicionamento geoquímico do sistema aquífero Botucatu, merecem ser estudadas mais detalhadamente.

À luz da influência dos fatores mencionados, foi necessário definir uma metodologia de trabalho que assegurasse, em nível regional, a correlação dos estudos geológicos, hidrogeológicos e hidroquímicos desenvolvidos, preferencialmente nas áreas de maior interesse. Assim, os programas de trabalho envolveram o desenvolvimento dos seguintes passos:

1. ESTUDO GEOLÓGICO.

- a. Características geológicas dos aquíferos ocorrentes nas áreas onde as concentrações de F^- foram constatadas. Os estudos efetuados abordaram os aspectos litoestratigráficos e estruturais das formações ocorrentes na região do Terceiro Planalto paranaense. Ênfase foi dada aos aspectos pa-

leoambientais, responsáveis pela gênese das formações de interesse. São estes aspectos que têm conotação hidrogeoquímica. O alcance dos mesmos e a sua importância permitiram integrar as informações disponíveis e redirecionar o trabalho ao nível de discussão aprofundada, sobre as características dos aquíferos ocorrentes nas áreas onde as concentrações anômalas de F^- foram constatadas. Seja como for, o resultado foi sempre o de fortalecer as concepções adiante abordadas e, também, de formular idéias que ensejem o tratamento do tema onde essa avaliação regional não vise somente a dirigir, mas a provocar e a estimular opiniões e interesses.

- b. Análise de consistência e interpretação dos perfis litológicos de todos os poços que apresentam concentrações anômalas ou não de F^- na água.
- c. Fotointerpretação das áreas de maior interesse, com vista à determinação do comportamento regional dos derrames basálticos e reconhecimento e delimitação das áreas mais produtoras. Esta atividade foi substancialmente complementada com trabalhos de campo, cujo objetivo é a delimitação e a caracterização geral das feições estruturais, buscando-se reconhecer a natureza dos corpos, sua variação litológica, sua distribuição espacial, bem como o levantamento altimétrico de horizontes-guias para a confecção de mapas de controle estrutural e a definição de perfis geológicos mais significativos.
- d. Confecção do esboço geoestrutural da região central do arco de Ponta Grossa e áreas circunvizinhas: o estudo fotogeológico abrangeu uma superfície de aproximadamente 20.000 km². Os lineamentos geológicos fotointerpretados foram reconhecidos através da integração das informações obtidas com as imagens de radar GEMS 1000, na escala de 1:250.000 (Projeto RADAMBRASIL, 1975; 1976), e imagens de satélite LANDSAT 5TM, banda 4, na escala de 1:100.000 (INPE, 1986). O traçado da rede de drenagem secundária foi substancialmente facilitado pela observação das folhas do IBGE (Londrina, 1977 e Campo Mourão, 1982).

2. ESTUDO HIDROGEOLÓGICO.

- a. Análise de consistência e interpretação hidráulica de todos os poços que apresentaram F^- na água. Em grande parte dos casos dos poços que penetraram parcialmente a Formação Serra Geral, foi possível identificar a profundidade da principal contribuição d'água. Este procedimento de estudo foi

muito útil na avaliação da tipologia das águas subterrâneas acima e abaixo da superfície potenciométrica do Botucatu.

- b. Atenção especial foi dada àqueles poços localizados próximo ou junto às áreas dos principais traços de drenagens da bacia do Paraná, onde as condições de conexão hidráulica Botucatu/Serra Geral puderam ser melhor constatadas. O objetivo do desenvolvimento desta atividade foi a confecção do mapa de representação da superfície potenciométrica do aquífero Botucatu. Os estudos efetuados permitiram o reconhecimento e a delimitação de áreas de surgências do Botucatu, bem como caracterizar, preliminarmente, as direções de fluxo preferencial, constatar as possíveis áreas de drenança e identificar os mecanismos de recarga.

3. ESTUDO HIDROGEOQUÍMICO.

O estudo hidroquímico foi inicialmente desenvolvido com o objetivo de caracterizar a tipologia e a origem dos fácies hidrogeoquímicos das unidades Botucatu e Serra Geral. Por meio deste estudo foi possível abordar os aspectos relativos à concepção química desta gênese e mineralização e reconhecer com que fácies hidrogeoquímico o flúor está associado. Para tanto, aplicou-se o seguinte procedimento de estudo:

- a. Amostragem sistemática de pontos d'água representativos das situações de fluxo local e regional do aquífero Botucatu.
- b. Realização de estudos de estratificação química da água de poços localizados em áreas de tectonismo marcante (região central do arco de Ponta Grossa). Neste caso, cada intervalo produtor da Formação Serra Geral foi, quando possível, separadamente testado e analisado físico-quimicamente. A introdução, no Paraná, em maior escala, do método rotopneumático facilitou substancialmente o desenvolvimento desta atividade.
- c. Representação gráfica dos dados das análises físico-químicas, segundo a concepção de PIPER (1944): este procedimento de estudo objetivou a análise das relações e das distribuições espaciais dos fácies hidrogeoquímicos, separadamente, para os dois compartimentos hidrogeológicos selecionados.

A integração das informações acima levantadas, com os elementos litoestratigráficos e estruturais das áreas de maior interesse, permitiu a confecção de uma **seção hidrogeoquímica modelo** da origem e ocorrência dos fácies hidrogeoquímicos dos aquíferos Botucatu e Serra Geral na região do arco de Ponta Grossa.

- d. Verificação do processo de mineralização da água e sua evolução com respeito às concentrações de flúor, mediante a associação e correlação de parâmetros indicadores (STD – Sólidos Totais Dissolvidos, condutividade elétrica, relação $\text{Na}^+ + \text{K}^+ / \text{Ca}^{2+}$, temperatura e pH). Assim, foi possível, em função dos produtos de solubilidade de determinadas fases minerais, bem como do controle de atividade do F^- em solução e, decorrentemente, de suas faixas de concentrações admissíveis nos fácies hidrogeoquímicos até então reconhecidos, caracterizar devidamente a sua proveniência.
- e. Correlação dos parâmetros físico-químicos representativos do sistema aquífero Botucatu em áreas com distintos condicionamentos hidrogeológicos.
- f. Considerando o caráter introdutório dos estudos até então desenvolvidos sobre a proveniência e paragénesese do flúor nas águas subterrâneas em questão, decidiu-se, na fase final deste roteiro metodológico, realizar o estudo de interação entre água-rocha para o período de tempo correspondente ao ciclo de sedimentação Pirambóia/Botucatu. Neste caso, duas áreas, onde o ciclo de sedimentação Pirambóia/Botucatu pudesse ser melhor observado, foram, então, selecionadas: (A) **Serra da Boa Esperança** (bacia do rio Iguaçu – rodovia Ponta Grossa/Guarapuava (PR)); (B) **Serra do Cadeado** (área localizada no divisor d'água Ivaí/Tibagi – rodovia Ponta Grossa/Londrina (PR). Este levantamento geológico foi complementado com estudos realizados em afloramentos ocorrentes nos municípios de São Jerônimo da Serra, Ribeirão do Pinhal e Cambará. Assim, os depósitos de acreções lateral e vertical da Formação Pirambóia e os fácies da Formação Botucatu puderam ser melhor estudados.
- g. Com este estudo litofaciológico realizado nas áreas acima mencionadas, foi possível confeccionar um **perfil litológico composto**, representativo do período de tempo Pirambóia/Botucatu. As amostras coletadas para o ciclo Pirambóia correspondem, pelo menos, à individualização de um ciclo fluvial inteiro (fácies de canal e fácies de transbordamento de canal). No caso do ciclo Botucatu, foram coletadas amostras representativas dos fácies torrencial, eólico propriamente dito e lagunar.

A integração dos estudos geológico, hidrogeológico e hidroquímico com os fundamentos dos processos sedimentológicos, intempéricos e geoclimáticos, condicionadores da paragénesese mineralógica do flúor, conduziu à idealização do **modelo da evolução dos mecanismos de concentração do flúor no sistema água-rocha**. A funcionalidade desse modelo foi testada para o ciclo de sedimentação Pirambóia/Botucatu, tendo permitido, através de evidências diretas, avançar na interpretação dos resultados. Assim, reconheceu-se, para a formação dos precipitados químicos, neste período

da história geológica da bacia do Paraná, as variáveis catalizadoras do processo de dissolução e os sítios preferenciais para as ocorrências de F^- na água.

Todas as águas amostradas foram analisadas pelo laboratório de físico-química da SUREHMA – Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente. Os métodos analíticos aplicados para a determinação dos parâmetros físico-químicos foram:

- pH: potenciométrico;
- Ca^{2+} e Mg^{2+} : titulométrico com etileno-diamino-tetra-acético (EDTA);
- Na^+ e K^+ : absorção atômica;
- Cl^- : titulométrico para águas limpas e potenciométrico para águas turvas;
- NO_3^- : auto-analyser com ácido fenoldissulfônico;
- SO_4^{2-} : turbidimétrico;
- F^- : método do ácido alizarine zircônio total e/ou com eletrodo de íon seletivo (potenciométrico);
- SiO_2 solúvel: colorimétrico com molibdato de amônia;
- Fe total: espectrometria de absorção atômica;
- STD (105°C) (Sólidos Totais Dissolvidos): gravimétrico.

Particularmente, nos princípios dos métodos aplicados na determinação do F^- nas águas, em termos de precisão e exatidão, é importante esclarecer, separadamente, entre outros, os seguintes tópicos:

a. Método Alizarina Visual.

1. O princípio do método é baseado na reação entre o F^- e um composto colorido de zircônio. O F^- reage com o composto colorido, dissociando parte deste dentro de um complexo aniônico incolor (ZrF_6^{2-} – SANCHIS, 1934). Conforme a quantidade de F^- aumenta, dependendo do reagente usado, a cor produzida torna-se progressivamente mais clara ou adquire outra tonalidade.
2. Os métodos colorimétricos estão sujeitos a erros devido a íons interferentes. Neste caso, sempre que qualquer substância estiver presente em quantidade suficiente para produzir um erro da ordem de 0,1 mg/l, ou quando o efeito total do interferente é desconhecido, destilar a amostra (TARAS et. al., 1950). Se a alcalinidade é o único interferente significativo, neutralizá-la com HNO_3 .
3. Usar amostras e padrões à mesma temperatura ou, no mínimo, com 2°C de diferença. A precisão analítica requer seja mantida constante a temperatura durante o período de desenvolvimento da cor.
4. Se a amostra apresentar cloro residual, é necessário removê-lo. Os cloretos, notadamente, interferem na precisão dos métodos colorimétricos. Nes-

te caso, a adição de uma gota (0,05 ml) de NaAsO_2 (5 g diluído em 1.000 ml de água destilada) é suficiente para remover 0,1 mg de cloro.

5. Na preparação dos padrões, intervalos de 0,05 mg F^- /l são usualmente suficientes.
6. O método é adequado apenas para concentrações de F^- no intervalo de 0,05 a 1,4 mg/l.

b. Método do Eletrodo de Íon Seletivo.

1. A calibragem do aparelho seletor de íons exige que a faixa de variação do mV (milivolts) situe-se entre 0,0 e + 0,2. A temperatura é de 25°C e o pH, igual a 7.
2. As concentrações da solução padrão ("buffer") de F^- recomendadas para calibragem do aparelho seletor de íons, são 2 e 20 ppm.
3. O tampão para F^- é preparado em um balão de 1 litro, com 500 ml de água destilada; 57 ml de ácido acético glacial; 58 g de NaCl; e 4 g de 1,2 CDTA ("cyclohexylenediaminetetra-acetic acid"). O pH da solução é mantido entre 5,3 e 5,5 com NaOH 6N (FRANT & ROSS Jr, 1968).
4. A leitura da determinação do F^- é feita com 90 ml da amostra e 10 ml do "buffer". É necessário, antes de realizar a leitura, homogeneizar a solução. A operação requer que a solução seja agitada suavemente, uma vez que o eletrodo apresenta acentuada sensibilidade (HARWOOD, 1969).

O processamento dos resultados das análises foi enormemente facilitado pela utilização do programa QLIST, cujo original é do CETEC – Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Esse programa fornece as seguintes informações:

- listagem dos resultados de análise para cada parâmetro;
- transformação das concentrações dos elementos maiores, expressos em mg/l, para meq/l, evidenciando, assim, as quantidades iônicas em reação;
- cálculo da soma de cátions e ânions em meq/l e porcentagem de cada íon;
- cálculo dos sólidos totais dissolvidos – STD, em mg/l;
- cálculo das seguintes relações iônicas, em meq/l: $r\text{K}/r\text{Na}$, $r\text{Mg}/r\text{Ca}$, $r\text{Na}/r\text{Ca}$, $r\text{Cl}/r\text{HCO}_3$ e $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$;
- cálculo do índice de troca de bases, segundo SCHOELLER (1962);
- cálculo dos erros prático e teórico das análises, segundo CUSTÓDIO & LLAMAS (1976), sendo que ao erro teórico relaciona-se o percentual máximo de erro prático permitido, considerando-se os valores da condutividade elétrica, especificados no quadro a seguir:

CONDUTIVIDADE

ELÉTRICA (mS/cm)	50	200	500	2000	> 2000
Erro permitido (%)	30	10	8	4	< 4

- traçado do diagrama de PIPER (modificado) de classificação das águas, com os seus respectivos pontos calculados; e
- cálculo da razão de adsorção de sódio – RAS.

No que tange à determinação do **flúor na rocha**, é importante ressaltar que o método escolhido para o estudo da paragénese mineral do período de sedimentação Pirambóia/Botucatu foi o do eletrodo de íon seletivo. Este método, quando comparado com os métodos químicos convencionais é relativamente simples, livre de interferências notáveis e prático quando uma quantidade enorme de amostras deve ser analisada. O conteúdo mínimo de flúor detectado na rocha é de 40 ppm.

Segundo FICKLIN (1970), os métodos químicos convencionais para determinação de flúor requerem, em função da interferência de outros elementos, notadamente ferro e alumínio, que ele seja separado por destilação.

O método do eletrodo de íon seletivo é também recomendado por VAN LOON (1968), que o aplicou pela utilização da fusão de NaOH na análise de minerais de flúor. Posteriormente, EDMOND (1969), através desses princípios, desenvolveu um método para determinação do conteúdo de flúor em rochas fosfáticas.

Quanto aos princípios e procedimentos do método do eletrodo de íon seletivo, segundo FICKLIN (1970), é necessário sinterizar, no mínimo, 0,25 g da amostra previamente preparada, com uma mistura de Na₂CO₃ e KNO₃ (2:1). A "sinter" é dissolvida com água destilada, e o fluxo é neutralizado com ácido cítrico. A atividade do íon F⁻ da solução é, então, comparada com o padrão do "specific ion meter". O pH da solução terá que estar compreendido entre 5,5 e 6,5.

No campo, após a identificação dos ambientes e subambientes do ciclo de sedimentação Pirambóia/Botucatu, foram coletadas 12 amostras para determinação de flúor na rocha. Das 12 amostras coletadas, 8 pesando aproximadamente 1 kg cada uma, foram submetidas aos seguintes processos de tratamento:

- a. desagregação e quarteamento a um volume de aproximadamente 200 g;
- b. separação da fração arenosa que, sendo essencialmente silicosa, não tem conotação hidrogeoquímica; esta fração foi posteriormente lavada com água destilada;
- c. o material síltico-argiloso acumulado no fundo da peneira, com abertura 0,062 mm, foi colocado no recipiente contendo a água destilada, utilizada na lavagem da fração arenosa;

- d. aguardado o tempo para a decantação da fração silte, o material em suspensão, contido no recipiente anterior, foi pipetado e secado em estufa, com temperatura de 65°C;
- e. a fração sólida resultante do processo de evaporação, pesando aproximadamente 10 g, foi enviada ao laboratório da GEOSOL – Geologia e Sondagens Ltda. de Belo Horizonte - MG, para determinação do flúor através de fusão alcalina com o método de íon seletivo.

II - ELEMENTOS FISIO-CLIMÁTICOS

II. ELEMENTOS FISIO-CLIMÁTICOS.

No presente tópico, far-se-á uma análise sucinta das condições hidrometeorológicas do Terceiro Planalto paranaense. Esta análise é útil no planejamento das formas de aproveitamento dos recursos hídricos. O objetivo é de avaliar, aqui, os fatores que influenciam direta ou indiretamente, na potencialidade dos sistemas fluviais e aquíferos da área em estudo.

Por outro lado, reconhece-se que o estudo da compreensão dos fenômenos atmosféricos, que definem a previsão de tempo e o clima de uma região, carece, no Brasil, de estudos mais aprofundados. A falta de pesquisa, de instrumentalização e de operacionalização de resultado não permitem, ainda, a obtenção de dados em número suficiente para boas inferências quantitativas. As tendências das médias anuais das séries temporais hidrometeorológicas são algo de incerto e sem exatidão. Sobrepõem-se, ainda, as atividades antropogênicas que têm alterado as características físicas e biológicas do meio ambiente e/ou a variabilidade natural do ciclo hidrológico.

Em que pese as considerações feitas, há de se ressaltar, introdutoriamente, que com o advento da era de satélites geoestacionários, extensas áreas da Terra têm sido, na última década, permanentemente avaliadas. Assim, tem sido possível, no momento, acompanhar satisfatoriamente a evolução dos fenômenos meteorológicos. A interpretação de imagens multiespectrais, de alta resolução espacial, constitui um instrumento de trabalho e de avaliação muito útil no reconhecimento dos fenômenos atmosféricos. O esforço internacional de pesquisa, na busca de elementos para que a Terra seja compreendida como um sistema, em escala global, integrado, necessita ser estimulado. A atual configuração instrumental já permite de forma adequada o monitoramento e os registros de deslocamentos de nuvens, com vistas à detecção de campos de ventos e precipitação pluviométrica.

Os aspectos dinâmicos da circulação atmosférica estão diretamente relacionados à variabilidade espacial e temporal dos elementos hidrometeorológicos. Nesta análise sucinta, serão avaliados a natureza, na região do Terceiro Planalto paranaense, dos seguintes elementos: **ventos, temperatura, precipitação pluviométrica e evapotranspiração potencial**. São estes os elementos que, essencialmente, caracterizam e/ou interferem no condicionamento climático da região.

1. VENTOS.

Grande parte do território da Região Sul do Brasil situa-se no interior da zona temperada. O trópico de Capricórnio passa sobre a extremidade setentrional da Região

Sul e os paralelos 30° a 64° Sul cortam as áreas mais meridionais. Geograficamente, estas áreas de latitudes médias estão sujeitas aos centros básicos de ação atmosférica. Esses centros, onde se originam as massas de ar, mudam de posição e variam de intensidade durante o ano.

Os centros de alta pressão, que penetram no Paraná, são: **anticiclone do Atlântico Sul**, que origina a massa tropical marítima, e o **anticiclone Polar**, responsável pela infiltração de massas de ar frio. Outro centro de ação importante, de baixa pressão, é o da **Baixa do Chaco**, localizado na região limítrofe de Mato Grosso com a Bolívia. (Figura 2).

Pelo fato de a variação sazonal da temperatura ser influenciada pela "marcha zenital do Sol", esses centros básicos de ação atmosférica se deslocam, ora penetrando parcialmente no Paraná, ora se afastando. A formação de frontogênese e de aglomerados convectivos, gerados pelo contato, principalmente de massas de ar frio e quente, originam regiões de transição, denominadas de "frente" (SATYAMURTY & ET-CHICHURY, 1989). Constituem estas uma superfície inclinada, relativamente estreita, variando de 80 a 800 km de largura. As frentes frias, principalmente no inverno, são as que atuam mais freqüentemente na região Sul do Brasil. De conformidade com as características próprias das latitudes onde são formadas estas massas de ar, observa-se, no Paraná, as seguintes alterações das condições meteorológicas:

- a. infiltração de massas de ar frio em direção norte, nos meses de inverno (abril a setembro);
- b. migração de massas de ar oriundas da Zona Atlântica, tropical e equatorial, em direção sul, nos meses de verão (outubro a março).

Pormenorizadamente, durante o verão, os ciclones condutores de chuva, com ventos norte e noroeste migram da Baixa do Chaco para o Paraná. No mês de março, as massas subtropicais de alta pressão do anticiclone do Atlântico Sul se fazem presentes, através de ventos predominantes dos quadrantes sul e sudeste. Concomitantemente, massas de ar frio vindas do sul, penetram também na região do Paraná. Nos meses hibernais, segundo HOLTZ (1966), com a chegada da frente polar, predominam os ventos do quadrante sul.

A penetração dos ventos marítimos traz chuvas no verão, quando predominam os ventos do quadrante norte. Por outro lado, as massas de ar frio, deslocadas pelos ventos do sul, penetram abaixo das massas ascendentes de ar quente, fazendo cessar as chuvas e tornando os dias mais claros.

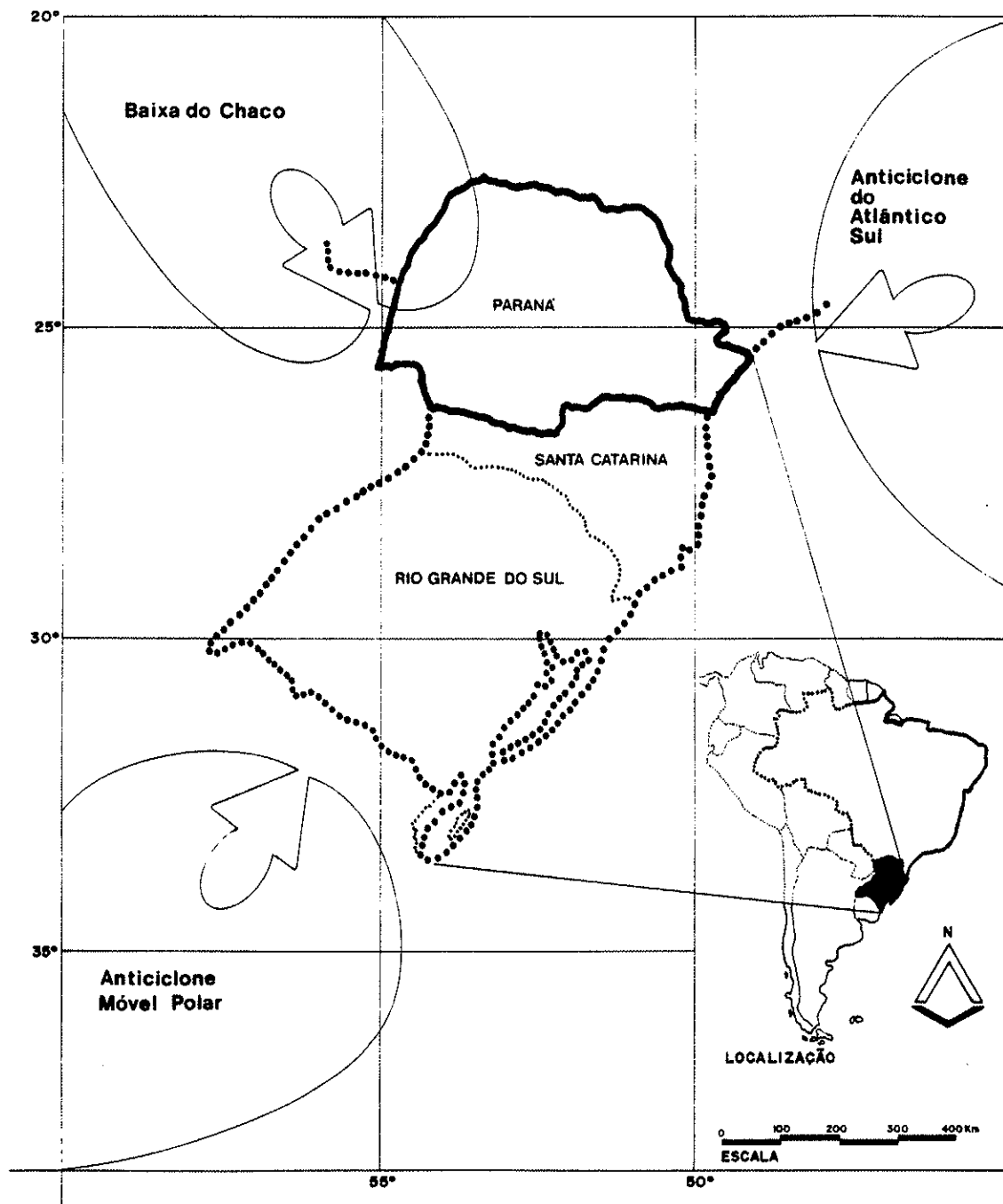


FIGURA 2 – CENTRO DE AÇÃO DAS MASSAS DE AR (OEA, 1969).

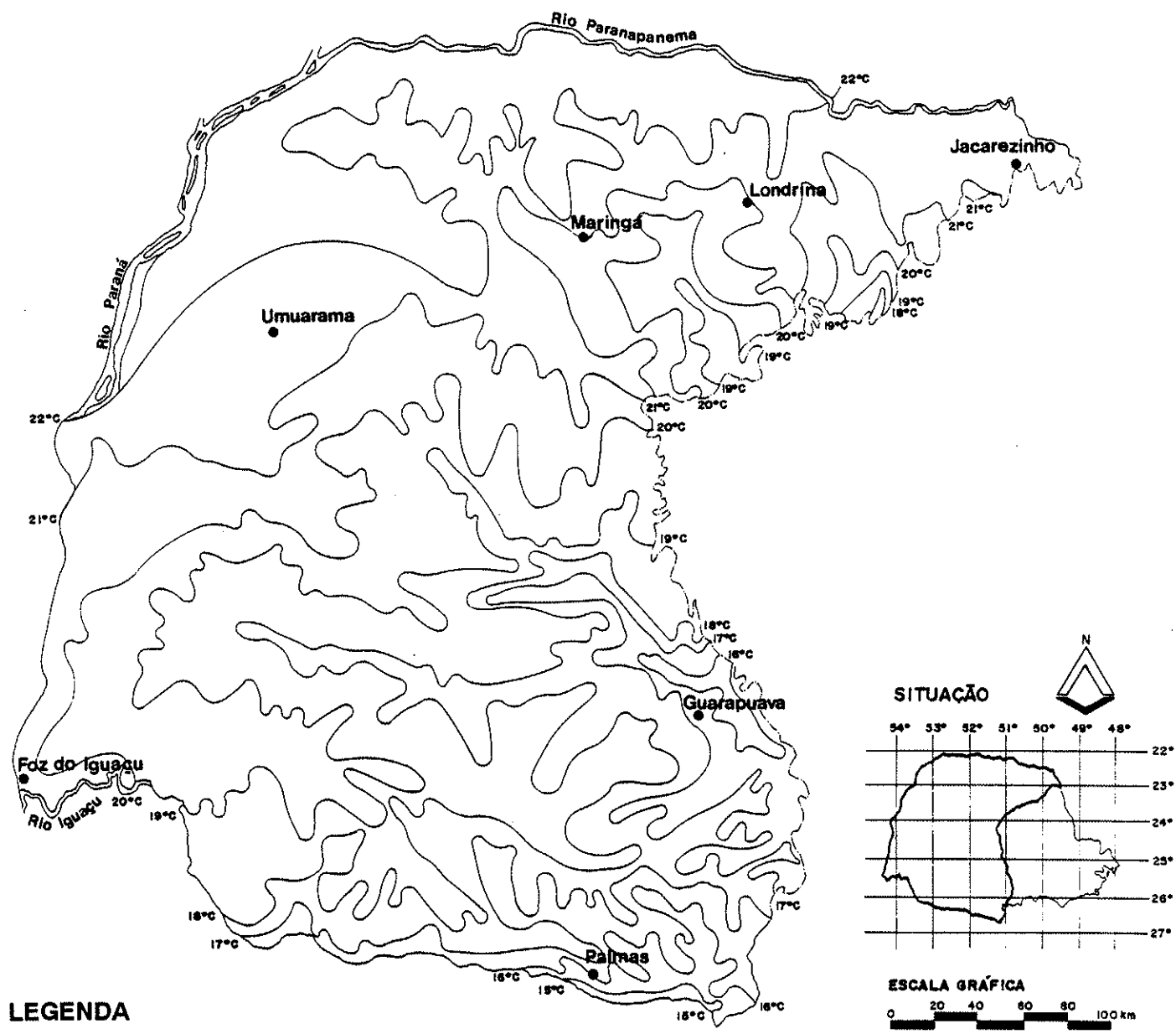
2. TEMPERATURA.

A distribuição geográfica das temperaturas médias anuais é acentuadamente condicionada pela irradiação solar. Os valores elevados de temperatura são registrados nas regiões onde o Sol incide perpendicularmente, e os menores onde a irradiação é mais inclinada. O andamento da temperatura nas várias estações do ano é também influenciado por outras variáveis, como: nuvens, ventos, topografia e distribuição das precipitações.

De conformidade com as informações disponíveis, apresentadas na Figura 3, observa-se que o Estado do Paraná situa-se na região brasileira de clima subtropical, já que os termômetros registram valores médios anuais inferiores a 18°C para o mês mais frio do ano. Segundo os dados organizados e interpretados pela equipe técnica do IAPAR (1978), existe uma estreita faixa, ao Norte do Estado, na altura do paralelo 23° Sul, onde as médias mensais da temperatura durante o ano fogem deste escopo. São estas relativamente mais altas.

No que se refere, especificamente, aos dados de temperaturas médias anuais da região em estudo, observa-se, a partir da análise de 46 estações meteorológicas, uniformemente distribuídas (Figura 3), em que há uma ascensão gradativa dos valores das isotermas (15° – 25°C) em direção norte. Os menores valores são registrados no declive do planalto de Palmas, onde a temperatura média do mês mais frio (julho) é inferior a 11°C. Nessas áreas de planalto e de regiões serranas, são mais comuns temperaturas negativas no período do ano compreendido entre os meses de maio a setembro. Constata-se em média, por ano, mais de 10 dias de geadas. Já a média anual das temperaturas máximas até então registradas, nesta área do extremo Sul do Paraná, é de 23°C.

Em contraste com os dados apresentados anteriormente, observa-se que, nas regiões norte e noroeste, notadamente nos vales dos rios Paraná, Paranapanema, alto do Ivaí e ao norte do paralelo 23°sul, as temperaturas máximas absolutas são muito elevadas. Segundo MAACK (1968), conclui-se, no que tange aos valores das médias das temperaturas máximas e das temperaturas mínimas, registrados, mensalmente, nos histogramas construídos a partir dos dados de 14 estações meteorológicas, com períodos de recorrências superiores a 10 anos, o seguinte: embora a amplitude das diferenças entre estas seja similar (para os meses mais quente e mais frio do ano), quando são confrontados os dados das áreas norte e sul, há, entretanto, um considerável decréscimo nos valores das temperaturas médias consideradas. De conformidade com as áreas identificadas, para uma melhor compreensão apresenta-se, na Tabela 1, o registro dos dados de oito estações meteorológicas, estrategicamente escolhidas. Assim, é possível avaliar os intervalos das médias máxima e mínima das temperaturas registradas:



LEGENDA

- Drenagem.
- Isotherma média anual em (°C) com período de recorrência > 10 anos.
- Ponto de referência.
- Linha limítrofe da área de estudo.

FIGURA 3 – MAPA DE ISOTERMAS MÉDIAS ANUAIS DA REGIÃO DO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE (Compilado a partir das cartas climáticas do Estado do Paraná – IAPAR, 1978).

TABELA 1 – AMPLITUDE DOS INTERVALOS DA MÉDIA DAS TEMPERATURAS MÁXIMA E MÍNIMA.

ÁREA	POSTO DE OBSERVAÇÃO			
	Umuarama	Maringá	Londrina	Jacarezinho
Norte	(1) 22 ^o 30' - 33 ^o 00'	23 ^o 30' - 32 ^o 30'	24 ^o 30' - 33 ^o 30'	26 ^o 00' - 33 ^o 00'
	(2) 13 ^o 00' - 23 ^o 00'	12 ^o 00' - 23 ^o 00'	13 ^o 00' - 23 ^o 30'	9 ^o 30' - 26 ^o 00'
Sul	Foz do Iguaçu	Palmas	Guarapuava	Fazenda da Ilha
	(1) 23 ^o 30' - 33 ^o 00'	17 ^o 00' - 25 ^o 30'	20 ^o 00' - 27 ^o 00'	19 ^o 30' - 27 ^o 00'
	(2) 8 ^o 00' - 23 ^o 30'	4 ^o 30' - 16 ^o 30'	7 ^o 00' - 20 ^o 00'	7 ^o 00' - 20 ^o 00'

(1) = \bar{x} máxima; (2) = \bar{x} mínima

3. PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA.

A precipitação pluviométrica e o balanço hídrico são, segundo RIEHL (1979), os mais importantes e sensíveis fatores do clima nos trópicos.

Na América do Sul há uma variedade de sistemas convectivos que produzem grande quantidade de precipitação. Entre estes sistemas, observa-se a formação de linhas de cúmulos-nimbos, junto à costa atlântica, que se propagam com frequência para o interior do continente. Particularmente, na Região Sul do Brasil, o desenvolvimento de aglomerados convectivos são os principais responsáveis pela ocorrência da precipitação. As correntes, sendo relativamente quentes e úmidas, propiciam a convergência de umidade necessária para o desenvolvimento e sustentação da atividade frontal (SATYAMURTY & ETCHICHURY, 1989).

A análise de precipitações diárias, realizadas através da inspeção de imagens de satélite, permite constatar que as incursões de sistemas frontais até as latitudes tropicais e subtropicais, estão diretamente relacionadas com o posicionamento da "zona de convergência" do Atlântico Sul (KAYANO et. al., 1990). Esta zona, nas imagens de satélite, é caracterizada por uma faixa de nebulosidade convectiva.

Avaliada a multiplicidade das causas que norteiam a ocorrência das precipitações na Região Sul do Brasil, constata-se que o ciclo do Estado do Paraná, em face da localização, embora não possa ser classificado como uma região de precipitações

anuais tipicamente tropical, é muito semelhante ao do Brasil Tropical – regiões Centro-Oeste e Sudeste.

Segundo HOLTZ (1966), o anticiclone Polar é responsável pelo principal sistema de correntes geradoras das precipitações. Na sua marcha, em direção ao Equador, ora se desloca pelo continente (comumente no inverno), ora pelo oceano (durante o verão). Assim, as máximas precipitações ocorrem no verão e, na maioria das vezes, o trimestre mais chuvoso é representado pelos meses de novembro, dezembro e janeiro, na porção oeste do Estado, e por dezembro, janeiro e fevereiro na porção leste. As mínimas precipitações verificam-se em fins de outubro, ou no inverno, e os três meses menos chuvosos, na maioria das vezes, são os de inverno e, secundariamente, os de outono.

MAACK (1968) ressalta que os acidentes topográficos, que delimitam o Estado em planaltos, atuam como obstáculos orográficos, influenciando, também, localmente, na distribuição das precipitações. Esses acidentes forçam a precipitação dos ventos marítimos úmidos que sopram de leste, nordeste e sudeste, como o alísio, desviado pela serra do Mar.

Através da rede pluviométrica disponível, é possível obter-se uma boa caracterização das distribuições geográfica e sazonal das precipitações. O regime de precipitação é, de modo geral, abundante e uniformemente distribuído, favorecendo consideravelmente a potencialidade dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Na Figura 4 é ilustrada a distribuição das isoietas médias anuais no Estado do Paraná. Observa-se, para a área em estudo, que os totais anuais menores (entre 1.200 a 1.500 mm de chuva) situam-se, notadamente, no Norte e Noroeste do Estado, em altitudes abaixo de 600 m. As demais regiões da área em estudo recebem mais de 1.500 mm de chuva durante todo o ano.

Recentemente, a equipe técnica da SUREHMA (inédito) elaborou o mapa de isoietas médias anuais, tendo como base um número significativamente maior de informações (Figura 5). Neste caso, a rede pluviométrica envolveu a observação de postos da SUREHMA, do IAPAR e outros com tempos de recorrências superiores a 30 anos.

Complementando as informações acima referidas, apresenta-se, na Figura 6, a média das precipitações máxima, média e mínima mensais dos principais traços de drenagens da região do Terceiro Planalto paranaense. Os dados registrados correspondem ao período de observação compreendido entre os anos de 1975 e 1984 (SUREHMA, 1986).

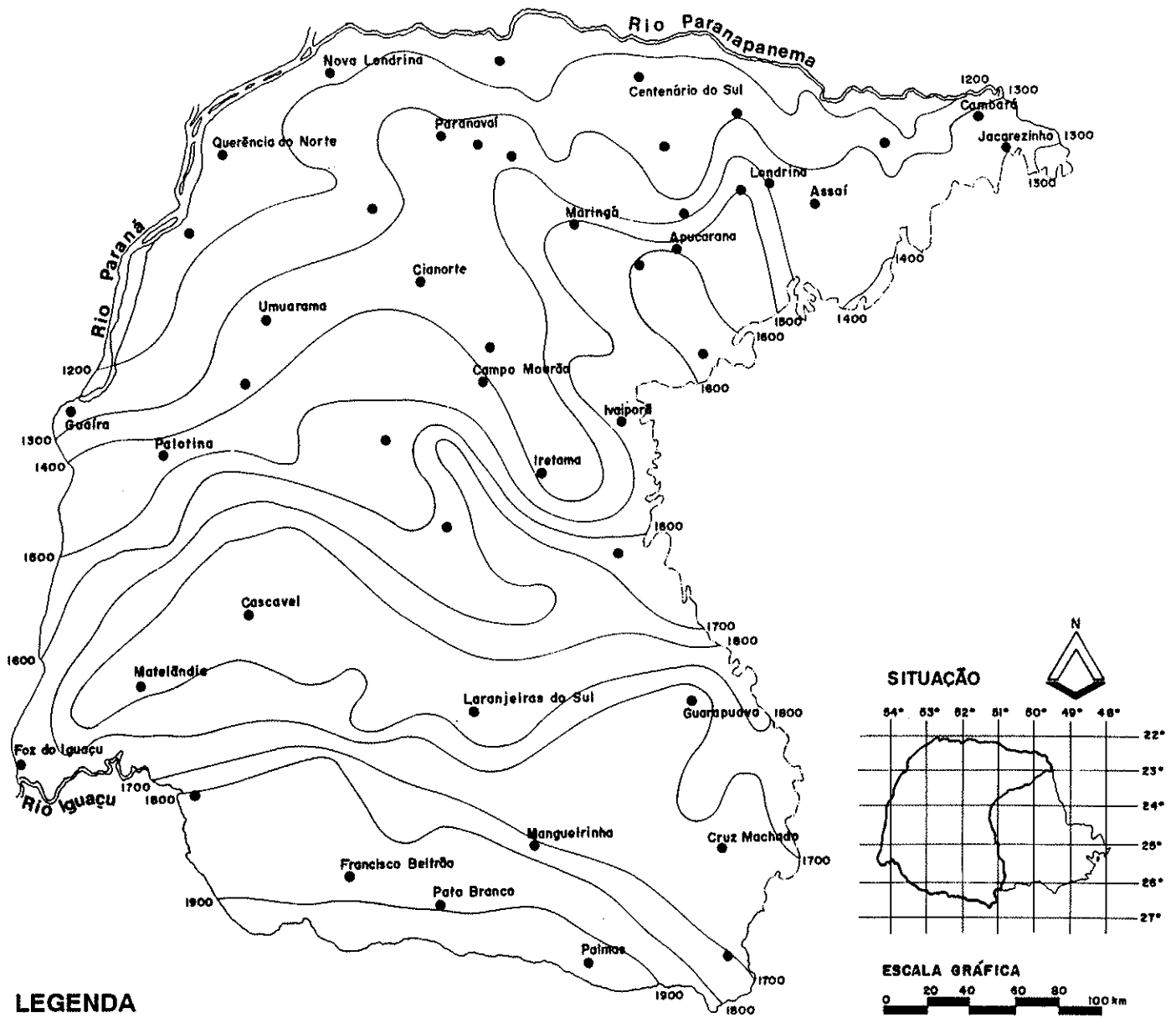


FIGURA 4 – MAPA DE ISOIETAS MÉDIAS ANUAIS DA REGIÃO DO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE (Compilado a partir das cartas climáticas do Estado do Paraná – IAPAR, 1978).

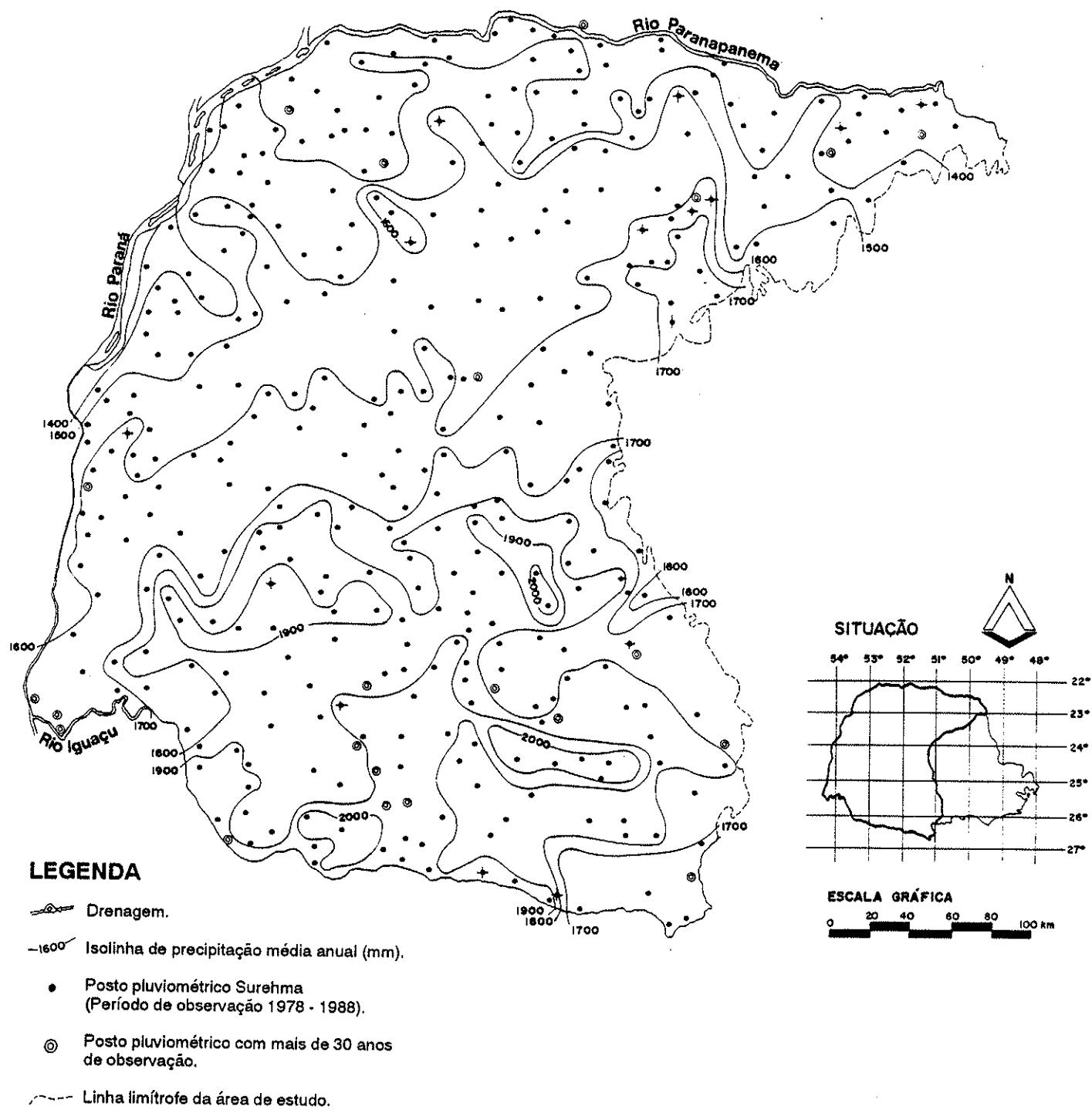
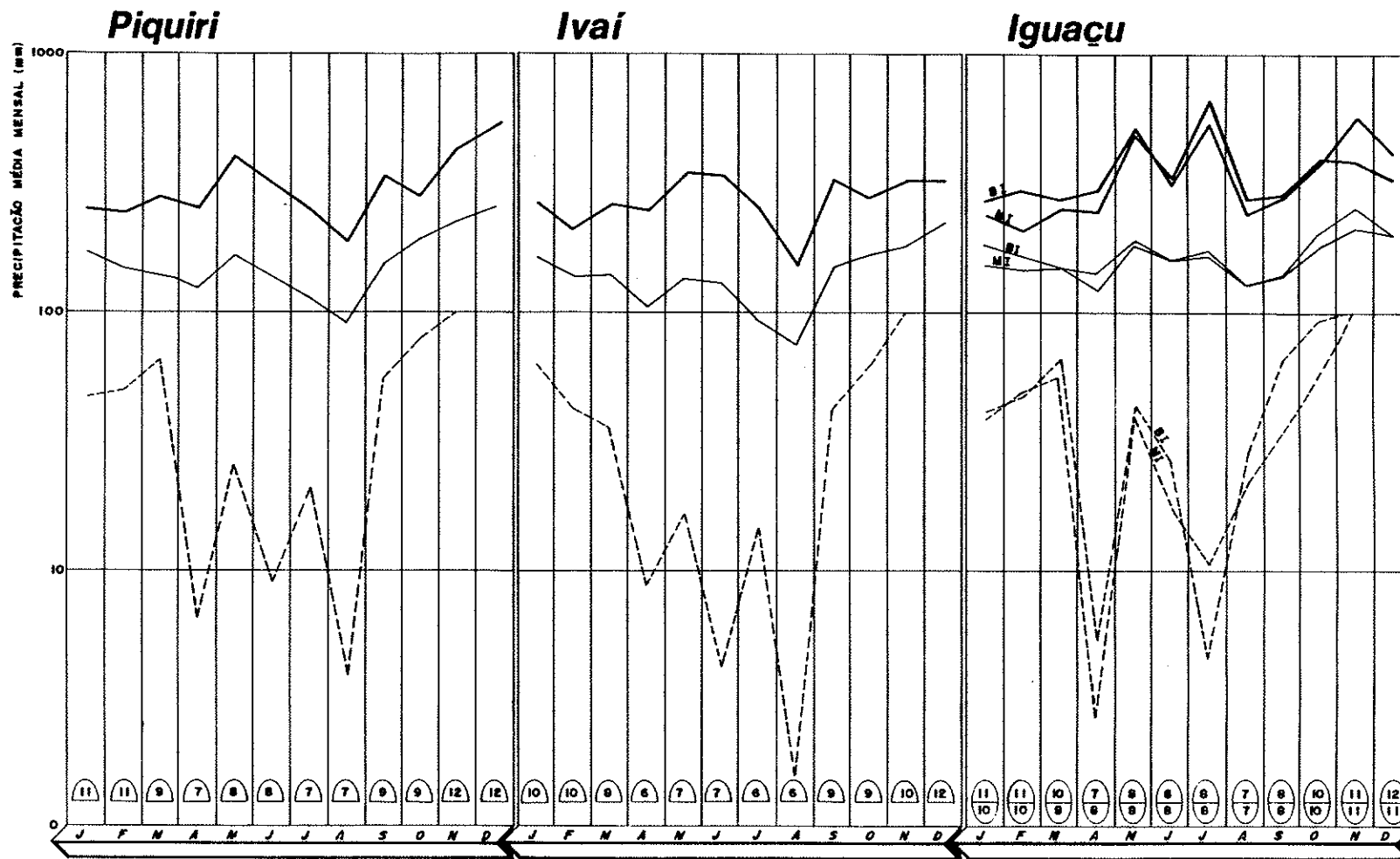


FIGURA 5 – MAPA DE ISOIETAS TOTAL ANUAL DA REGIÃO DO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE (SUREHMA, inédito).



LEGENDA

- Ⓘ 11 Média do número de dias de chuva da série histórica.
- Ⓘ 10 Média do número de dias de chuva da série histórica do baixo Iguaçu.

- 01 Baixo Iguaçu.
- MI Médio Iguaçu.

- ⌘ Precipitação média mensal máxima (mm).
- ⌘ Precipitação média mensal média (mm).
- ⌘ Precipitação média mensal mínima (mm).

FIGURA 6 – PRECIPITAÇÕES MÉDIAS MENSAIS NAS PRINCIPAIS BACIAS HIDROGRÁFICAS DO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE (Compilado da SUREHMA, 1986).

4. EVAPOTRANSPIRAÇÃO POTENCIAL.

Os fenômenos de evaporação, transpiração e infiltração ocorrem sempre quando a disponibilidade de água na superfície do terreno e no interior do solo excede em volume ao absorvido pelas raízes das plantas. Particularmente, a evapotranspiração se verifica em terrenos inteiramente vegetados, livremente expostos à atmosfera e onde nunca falte umidade no solo para o uso das plantas.

THORNTHWAITE & MATHER (1955) conceituam evapotranspiração como um elemento climatológico que quantifica, através de uma unidade física definida (mm), a água, teoricamente necessária, para manter a vegetação turgescendo transpirando livremente durante todo o ano.

Segundo o IAPAR (1978), a evapotranspiração potencial é resultante do balanço de calor e pode normalmente ser usada como indicador do fator térmico de uma região. É possível, assim, estabelecer a equivalência aproximada entre os valores das isotermas médias anuais de uma região, em função da altitude e latitude desta, e os valores em milímetros de evapotranspiração potencial.

Através da interação dos indicadores, acima reconhecidos, constata-se, segundo THORNTHWAITE & MATHER (1955) que, os maiores índices de evapotranspiração potencial, para a área em estudo ocorrem, principalmente, junto às margens dos rios Paraná e Paranapanema. Os valores são estimados em 1.100 mm para 125 mm de retenção de água no solo. Nos planaltos e regiões serranas a evapotranspiração potencial não ultrapassa os 900 mm anuais. No decurso do ano observa-se uma considerável variação nos valores de evapotranspiração potencial. A variação desses valores em julho, nas regiões mais frias, é da ordem de 30 mm, atingindo 150 mm em janeiro, nas regiões mais quentes do Estado (IAPAR, 1978).

O estudo de vazões mínimas regionalizadas, com sete dias de duração e dez anos de tempo de recorrência, realizado no Estado do Paraná pelo CEHPAR (1985) permite, simplificadamente, obter-se um **balanço hídrico**, correspondente às fases superficial e subterrânea do ciclo hidrológico, analisando-se, assim, as correlações entre as vazões de superfície e de base. Isso porque dentro de uma série histórica, os menores valores observados equivalem às vazões mínimas e ocorrem em períodos de pouca ou nenhuma precipitação pluvial. Correspondem a trechos do histograma que apresentam uma diminuição lenta do escoamento no curso d'água, regido pela contribuição subterrânea.

Para a região do Terceiro Planalto paranaense, os valores de oito médias de vazões de estiagem, calculados para cada estação principal, expressos em deflúvios específicos ($l/s/km^2$) asseguram, em função do tempo de observação, um tratamento estatístico dos dados, chegando-se às seguintes conclusões:

- a. as isolinhas específicas de vazões mínimas correspondentes à bacia do rio Iguaçu variam de 2,5 a 3,0 l/s/km².
- b. nas áreas situadas ao norte da linha limítrofe da bacia do rio Iguaçu, verifica-se um acréscimo significativo dos deflúvios específicos (3,0 – 5,0 l/s/km²), embora, conforme se pode observar nas figuras 4 e 5, nas bacias do rio Piquiri e Ivaí, as precipitações médias anuais sejam significativamente menores.

A distribuição espacial e temporal quantitativa da água e a análise das seqüências de escoamentos mínimos, observados no estudo realizado pelo CEHPAR (1985), ilustra, para efeito de contribuição do substrato basáltico fraturado, o comportamento de um meio aquífero com reservas exploráveis distintas. Os parâmetros condicionadores da forma e modo de ocorrência da água subterrânea no sistema aquífero Serra Geral, adiante apresentados, fundamentam a divisão do mesmo, no Estado do Paraná, em duas subprovíncias hidrogeológicas.

5. CLIMA.

É, hoje em dia, generalizadamente aceito que o clima corrente e a cobertura vegetal de uma região coexistem num estado de equilíbrio dinâmico. A assinergia deste estado de equilíbrio é determinada por complexas interações que ocorrem na atmosfera e na interface desta com a superfície terrestre (atuação de processos termodinâmicos).

Embora tenha surgido uma série de tentativas para classificar o clima das diversas regiões do globo terrestre, aplicando-se índices ou valores de delimitações meteorológicas, três são os fatores que, em conjunto, se destacam no percurso do tempo, na moderna concepção de delimitação de zonas climáticas. Estes fatores estão, temporária e espacialmente, relacionados às estações de iluminação, térmicas e hídricas do ano.

MAACK (1968), suplementando os parâmetros de delimitações meteorológicas, apresentados por KOEPPEN (1918; 1936), "**sistemas de classificação de Koepen**", elaborou, inicialmente, um mapa climático para o Estado do Paraná. Embora o sistema de classificação de Koeppen seja estruturalmente simples, permite uma delimitação inequívoca das regiões climáticas do Estado. Este mapa foi, posteriormente, redefinido por outros pesquisadores, através da interpretação e avaliação de séries temporais hidrometeorológicas mais abrangentes. Assim, foi possível ser melhor quantificada a variabilidade natural do ciclo hidrológico.

Segundo STRAHLER (1975), o sistema de classificação de Koeppen, que é baseado na avaliação dos parâmetros temperatura e pluviosidade, apresenta um código de letras que designam grandes grupos climáticos e subgrupos, além de conter subdivisões que são apresentadas para distinguir características estacionais destes parâmetros.

Através dos dados pluviométricos disponíveis e das médias de temperaturas estimadas por PINTO & ALFONSI (1974), em função da altitude e latitude, GODOY & CORRÊA (1974) identificaram, para a região em estudo, os tipos climáticos “Cfa” e “Cfb”, sendo que:

C – clima mesotérmico (temperatura média do mês mais frio abaixo de 18°C).

Cf – clima subtropical úmido sem estação seca.

Cfa – com verão quente; (a) – temperatura do mês mais quente acima de 22°C.

Cfb – com verão fresco; (b) – temperatura do mês mais quente abaixo de 22°C.

A maior parte da área em estudo é representada pelo tipo de clima “Cfa”. Este clima abrange as áreas que se estendem às margens dos rios Paranapanema e Paraná, até os limites destas com as regiões e altitudes situadas entre 600 e 800 m. Caracteriza-se por apresentar um clima subtropical úmido, mesotérmico, com verão quente, sem estação seca de inverno bem definida e geada menos freqüentes. O restante da área de estudo, que abrange as regiões serranas e de superfície de planalto, caracteriza-se por apresentar estações de verão amenos e chuvosos todos os anos, sendo, portanto, do tipo “Cfb”.

6. GEOMORFOLOGIA.

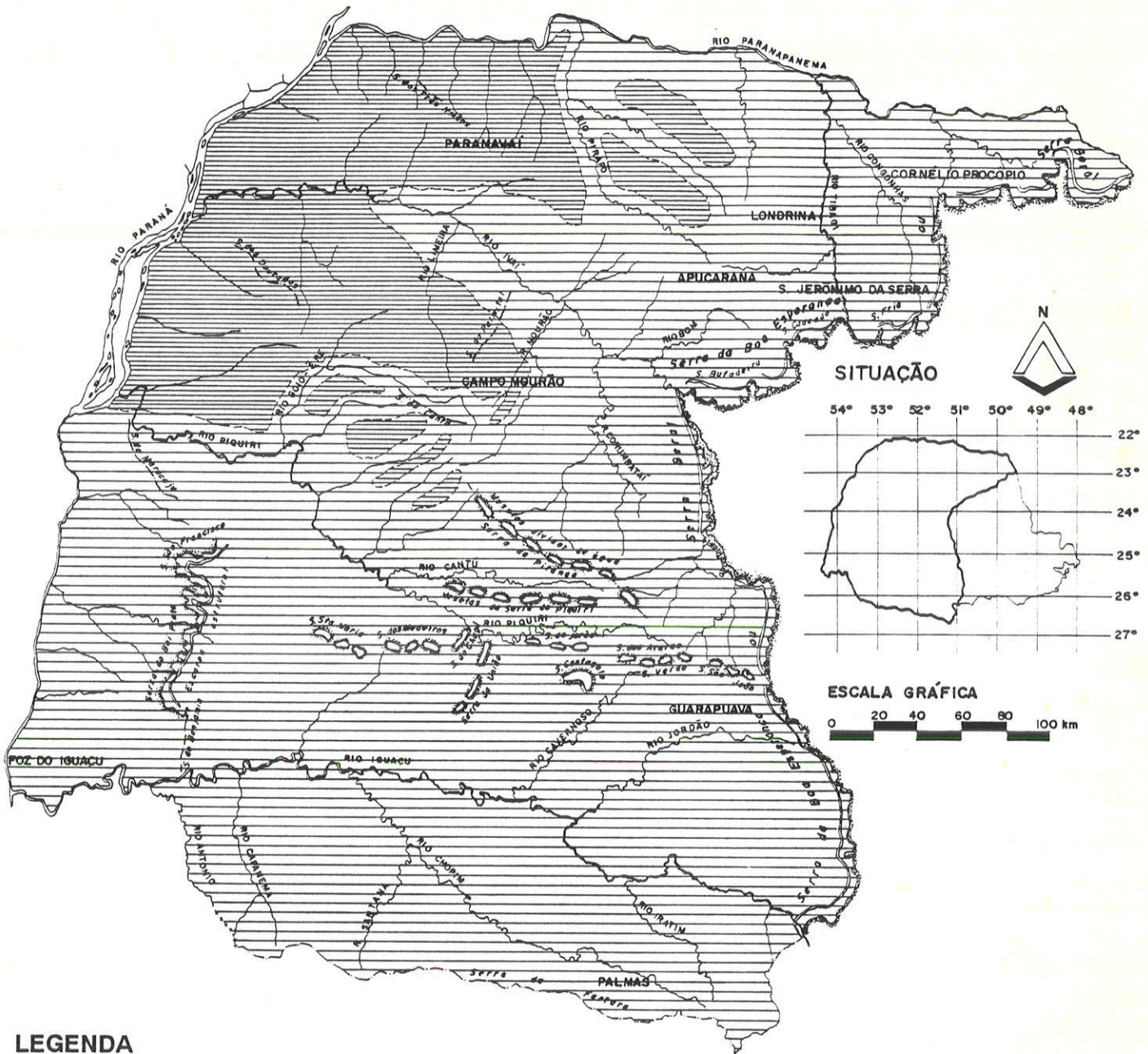
6.1 Relevo.

Devido aos grandes traços de drenagens e lineamentos orográficos, o Estado do Paraná é representado por uma série de **planaltos**. Esse caráter fisiográfico é originado por movimentos tectônicos e epirogênicos. A influência do clima, nesta configuração topográfica, deve ser também considerada. Por outro lado, embora os planaltos apresentem uniformidade na conformação de superfícies, constituem, na área em estudo, regiões geográficas naturais, notadamente diferenciáveis.

A área de interesse abrange o Terceiro Planalto paranaense (MAACK, 1968), correspondendo este, segundo ALMEIDA (1964), à Província do Planalto Ocidental.

As linhas orográficas principais do Terceiro Planalto paranaense são formadas, em suas maiores extensões, por escarpas de estratos e planaltos que declinam suavemente em direções oeste e noroeste (MAACK, 1968). Essas feições geomorfológicas são delimitadas pelos divisores d'água dos principais traços de drenagens; Tibagi, Ivaí, Piquiri e Iguaçu (Figura 7). De conformidade com esse condicionamento estrutural, o Terceiro Planalto paranaense é dividido nas seguintes regiões geográficas naturais:

- a. **Blocos planálticos de Cambará e São Jerônimo da Serra** – região que se estende entre os rios Tibagi e Itararé. É relativamente baixa e esculpida



LEGENDA

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> Paisagens de outeiros e chapadas do arenito Caiuá; nível de denudação Pós-Bauru, Eo-Terciário. Paisagens de espigões e chapadas dos derrames basálticos da Formação Serra Geral; nível de denudação Pós-Gondwana, Eo e Neo-Cretáceo. | <ul style="list-style-type: none"> Escarpa estrutural. Mesetas e chapadas de derrames basálticos elevados sobre as linhas de divisores d'água. Espigões e divisores d'água. |
|---|---|

FIGURA 7 – ESBOÇO ESQUEMÁTICO DAS PRINCIPAIS LINHAS OROGRÁFICAS DO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE (Compilado de MAACK, 1968).

em platôs isolados e mesetas pelos rios das Cinzas, Laranjinha e Congonhas. A porção mais elevada do platô situa-se a 1.150 m de altura, decrescendo até 300 m, em direção à calha do rio Paranapanema.

- b. **Bloco do planalto de Apucarana** – constitui o extenso bloco setentrional do Terceiro Planalto paranaense. Abrange a bacia do rio Ivaí e grande parte do rio Paranapanema. Da escarpa do planalto, em direção ao rio Paranapanema, declina numa extensão de 150 km, de 1.125 m de altura para 290 m. Para oeste, numa extensão de 240 km, as cotas topográficas decaem acentuadamente, atingindo, junto às margens do rio Paraná, 235 m de altura.
- c. **Bloco do planalto de Campo Mourão** – constitui a região situada entre os rios Ivaí e Piquiri. É separada da porção meridional do Terceiro Planalto paranaense pelos vales dos rios Turvo, Cachoeira e Marrecas. A média das cotas topográficas é da ordem de 650 m. Junto à escarpa da serra da Boa Esperança ocorrem áreas topograficamente elevadas (1.150 m), que declinam, num percurso de 265 km, junto ao rio Paraná, até cotas de 225 m de altura.
- d. **Blocos do planalto de Guarapuava** – constitui a porção meridional do Terceiro Planalto paranaense. Abrange a área situada entre os rios Piquiri e Iguaçu. Junto à escarpa da serra da Boa Esperança as áreas alcançam 1.250 m de altura, decaindo para 350 m até a serra do Boi Preto/São Francisco. A partir deste último acidente topográfico na área correspondente ao baixo Iguaçu, em face da conformação geoestrutural dos derrames basálticos, o declínio topográfico acentua-se ainda mais, atingindo 197 m de altura. Segundo MAACK (1968), a base do cânion do rio se encontra apenas entre 45 a 49 m acima do nível do mar.
- e. **Declive de Palmas** – esta área pertence ao plano de declive do planalto basáltico do Estado de Santa Catarina. Constitui, no Estado do Paraná, a porção norte do divisor de águas Iguaçu/Uruguai. Neste domínio, observa-se que a ruptura de declive decai de 1.150 m, junto à escarpa do planalto, para 700 a 300 m no vale do rio Iguaçu.

Quanto à área de delimitação propriamente dita, deve ser mencionado que o Terceiro Planalto paranaense se estende sobre várias zonas climáticas e é esculpido no domínio dos sedimentos mesozóicos, sendo limitado a leste pela escarpa Triássico-Jurássica, formada pelos arenitos da Formação Botucatu e efusivas da Formação Serra Geral. Geomorfologicamente, trata-se de uma escarpa sinuosa, muito festonada, formada por uma intensa atuação erosiva da borda do planalto arenítico-basáltico. Localmente, há recuos da escarpa da ordem de alguns quilômetros, às vezes rebaixada e

seccionada por rios conseqüentes, que se apresentam como gargalos de amplas áreas afuniladas. O pequeno mergulho das camadas para noroeste e a heterogeneidade física do meio oferecida à erosão pelo condicionamento geoestrutural dos derrames basálticos e arenitos, que lhe são subjacentes, são fatores condicionantes do desenvolvimento desta.

Na região de maior abaulamento do chamado "arco de Ponta Grossa", fatores variados imprimem feições que se destacam do todo. Assim é a feição do relevo marcante formada pela notória densidade de diques de rochas básicas. A grande maioria desses diques apresenta direções predominantemente para noroeste, com atitudes subverticais, controlando diretamente a rede de drenagem. Quando esses corpos intrusivos são interceptados por fraturamentos e/ou falhamentos ortogonais, dão origem ao desenvolvimento, junto ou próximo à linha de escarpa, de extensos anfiteatros erosivos.

Feições menores, próximas ou junto à área de delimitação do Segundo e Terceiro Planaltos, estão relacionadas às características diagenéticas das Formações Botucatu e Pirambóia, e ao condicionamento geoestrutural das efusivas da Formação Serra Geral. No primeiro caso, há formação de mesetas pelos arenitos Botucatu e que, ocasionalmente, estão sobrepostos por rochas basálticas, destacando-se na topografia e constituindo verdadeiros morros testemunhos. No segundo caso, as rupturas de declive estão relacionadas aos contatos entre derrames (zonas estruturalmente distintas) e/ou a intercalações areníticas. O topo dos patamares formam, às vezes, largas superfícies abauladas, porém terminam por encostas de acentuado declive sobre vales principais, fortemente encaixados (FRAGA, 1986).

Nas áreas mais distantes da linha de escarpa do Terceiro Planalto, principalmente em grande parte das bacias dos rios Piquiri e Ivaí, há variações notáveis do tipo de relevos sobre a mesma unidade geológica. Em que pese o marcante controle litoestrutural das rochas vulcânicas, com drenagens fortemente encaixadas, observa-se que, embora possam ocorrer desde morros até amplas colinas na área das rochas vulcânicas, o relevo torna-se mais uniforme, expondo vastas áreas de "terra-roxa". Há formação de relevos com colinas baixas e muito amplas, com vales algo encaixados, que abrigam numerosos afluentes (FRAGA, 1986).

Na região da seqüência suprabasáltica – Grupo Bauru –, o panorama de colinas amplas com baixa declividade, topos extensos, ligeiramente arredondados e aplainados, é mais acentuado. As quebras de relevo ficam a cargo do contato entre litologias da Formação Serra Geral. As porções baixa das drenagens são ocupadas pelos basaltos, dando origem a vales mais íngremes, sem planíceis aluvionares de grande expressão. Segundo MAACK (1968), essa área de contorno da Formação Caiuá, onde o relevo é mais suave, sugere uma superfície erosiva cenozóica, possivelmente desenvolvida sob clima semi-árido.

6.2 Hidrografia.

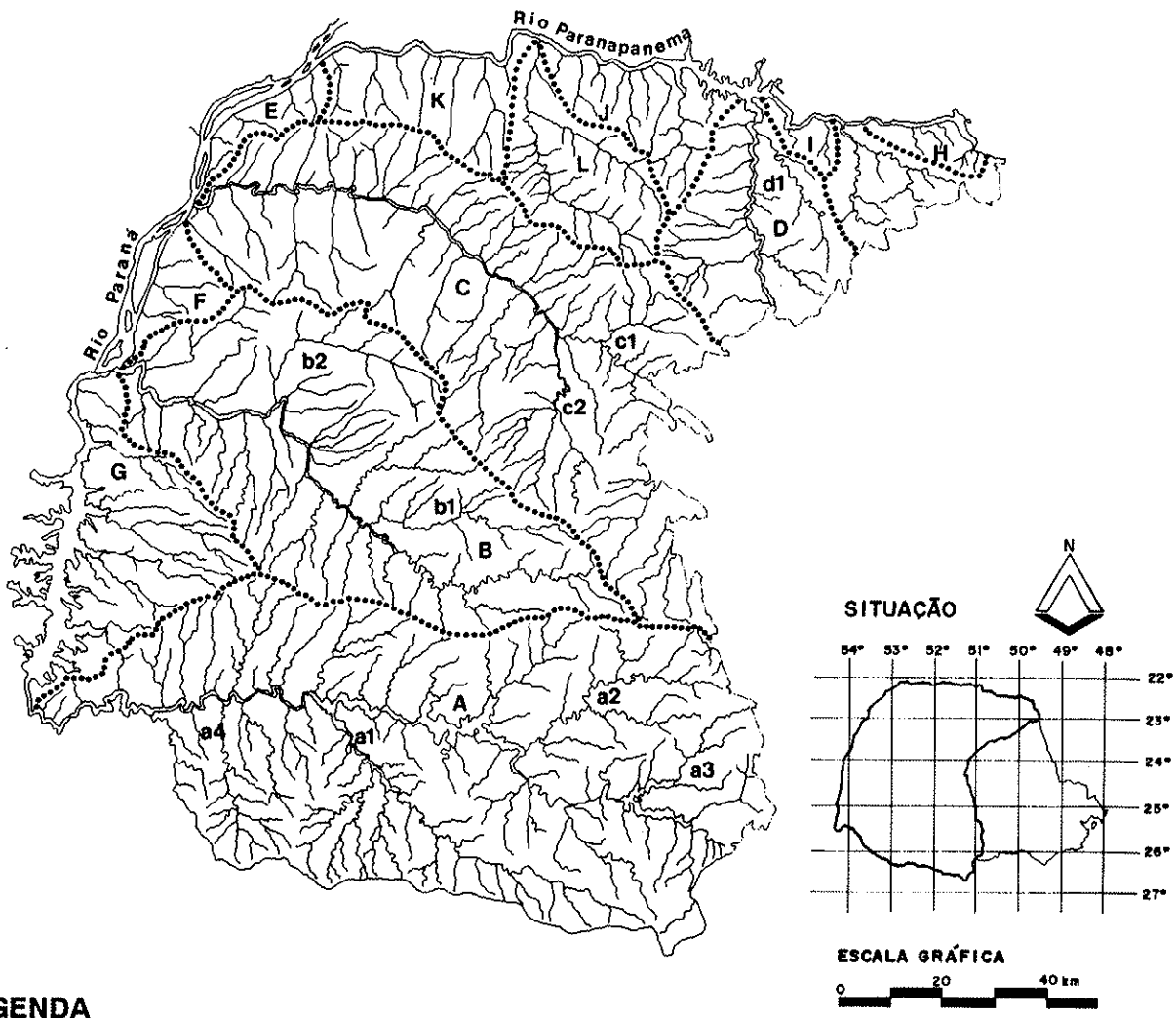
O complexo hidrográfico do Estado do Paraná abrange dois grandes sistemas: a **bacia Atlântica**, cuja área representa apenas 7,3% do território paranaense e a **bacia do rio Paraná**. Os cursos deste último complexo hidrográfico penetram para o interior do continente, desagüando, após um percurso de aproximadamente 2.500 km no oceano Atlântico, pela Foz do Plata. A área de estudo faz parte do complexo hidrográfico do rio Paraná, abrangendo esta, grande parte das sub-bacias dos rios: Cinzas, Laranjinha, Tibagi, Ivaí e Iguaçu; e totalmente as bacias dos rios Piquiri e Pirapó e as pequenas sub-bacias que desagüam no Paraná e no Paranapanema (Figura 8).

Os cursos d'água de maior destaque do complexo hidrográfico do rio Paraná – Paranapanema, Tibagi, Piquiri, Ivaí e Iguaçu – são rios antigos, que cruzam as escarpas limítrofes do Segundo e Terceiro Planaltos paranaenses, em vales de rupturas (antecedentes). Normalmente, as linhas de queda desses rios são rejuvenescidas por meio de levantamentos epirogenéticos (MAACK, 1968). O delineamento em altiplanos escalonados, formando sucessivos degraus, representados pelas linhas de escarpa, determina a ocorrência de saltos e corredeiras, que constituem aspectos característicos no maior número de cursos d'água do complexo hidrográfico do rio Paraná.

Com o propósito de se avaliar o escoamento superficial dos principais sistemas hidrográficos da área de estudo, apresenta-se nas Figuras 9, 10 e 11, as curvas de permanência de vazões médias diárias de postos fluviométricos que, em função das características das áreas de drenagens que representam, constituem dados da maior importância para o gerenciamento das potencialidades dos recursos hídricos superficiais da região em estudo.

Ainda fez parte desta análise geral, a distinção local de algumas feições anômalas do padrão de drenagem, que merecem ser aqui sumarizadas.

A mais expressiva feição é o caráter radial centrífugo, localmente observável no desenvolvimento da drenagem de alguns afluentes da bacia do rio Iguaçu (Chopim) e nas áreas limítrofes entre as bacias dos rios Piquiri e Ivaí. Outro aspecto marcante é a mudança do padrão da rede de drenagem que ocorre na área do ápice do arco de Ponta Grossa. Nesta área, o enxame de diques de diabásio imprime ao modelo da rede de drenagem um padrão do tipo paralelo ou treliça.



LEGENDA



-  Linha divisória das bacias hidrográficas.
-  Sub-bacias.
- (A) IGUAÇU (médio e baixo).
 - (a1) Rio Chopim.
 - (a2) Rio Areia.
 - (a3) Rio Jordão.
 - (a4) Rio Capanema.
- (B) PIQUIRI.
 - (b1) Rio Cantú
 - (b2) Rio Goio-Erê.
- (C) IVAÍ.
 - (c1) Rio Alonzo.
 - (c2) Rio Corumbataí.
- (D) TIBAGI.
 - (d1) Rio Congonhas.
- (E) PARANÁ 1.
- (F) PARANÁ 2.
- (G) PARANÁ 3.
- (H) PARANAPANEMA 1.
- (I) PARANAPANEMA 2.
- (J) PARANAPANEMA 3.
- (K) PARANAPANEMA 4.
- (L) PIRAPÓ.

FIGURA 8 – MAPA DO SISTEMA HIDROGRÁFICO DO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE – BACIA DO RIO PARANÁ (Compilado de MAACK, 1968).

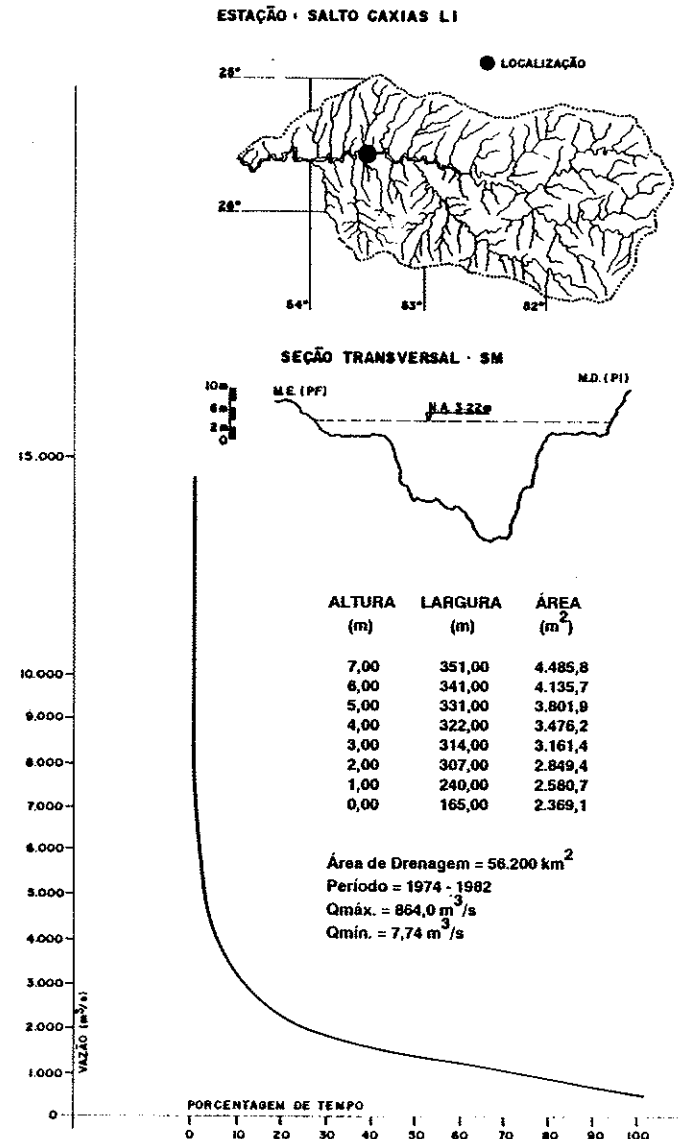
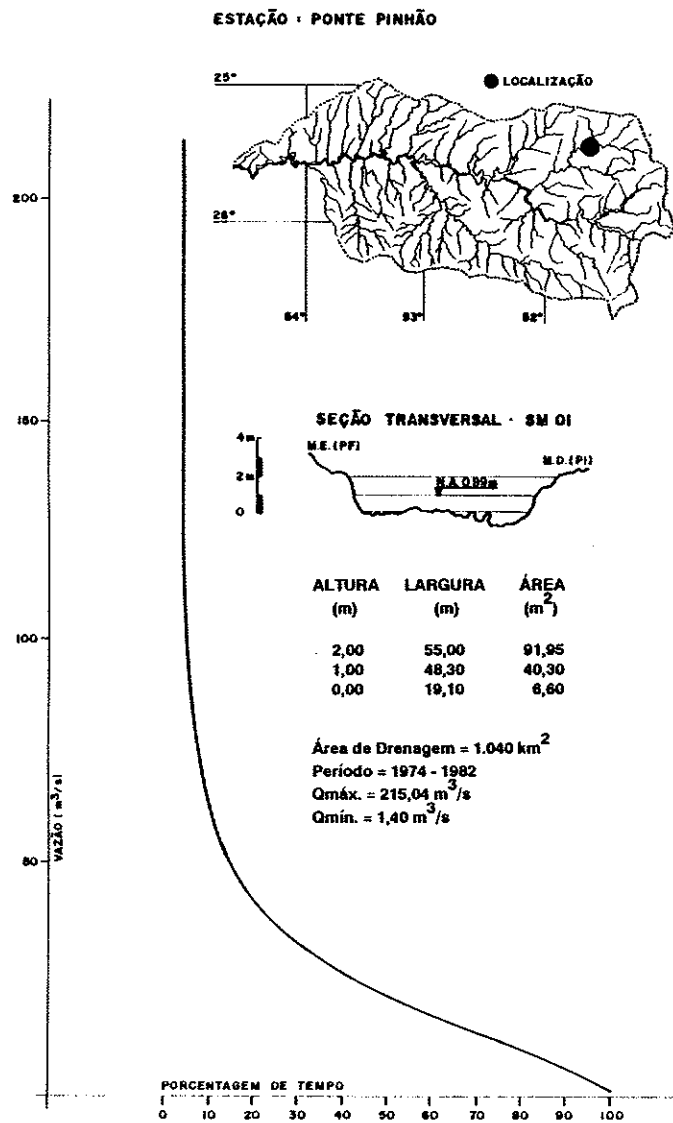


FIGURA 9 - CURVAS DE PERMANÊNCIAS DE VAZÕES MÉDIAS DIÁRIAS DAS ESTAÇÕES PONTE PINHÃO (MÉDIO IGUAÇU) E SALTO CAXIAS (BAIXO IGUAÇU) (Compilado a partir dos dados hidrológicos do convênio SUREHMA/COPEL, 1982).

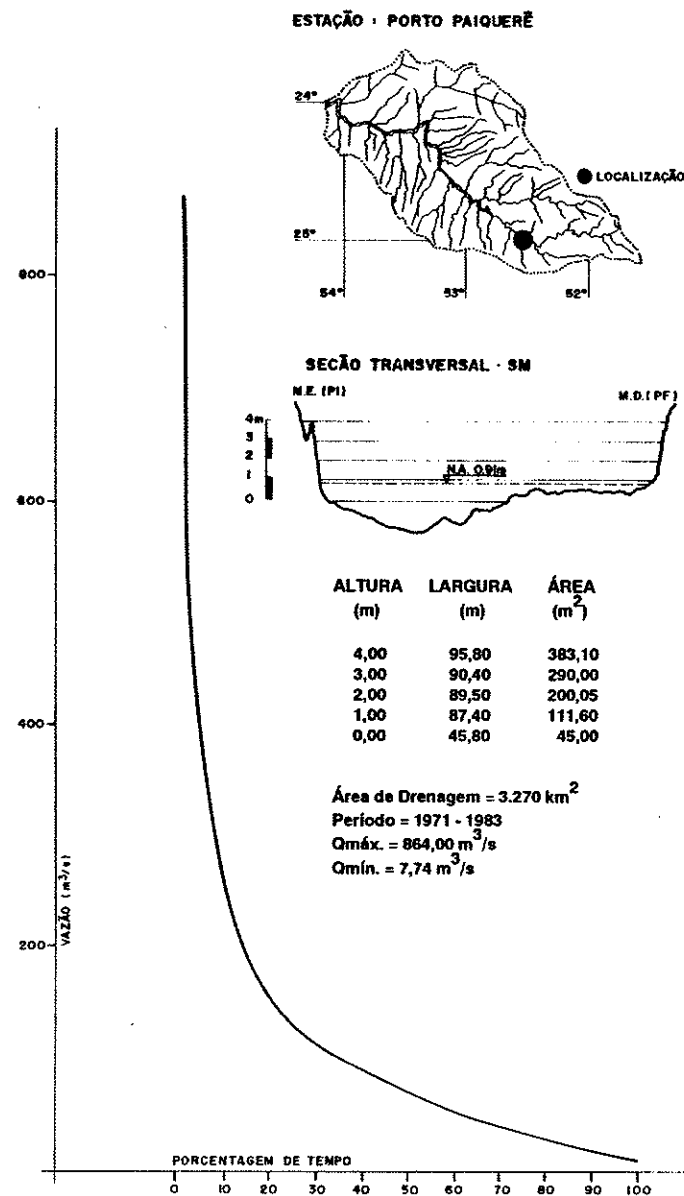
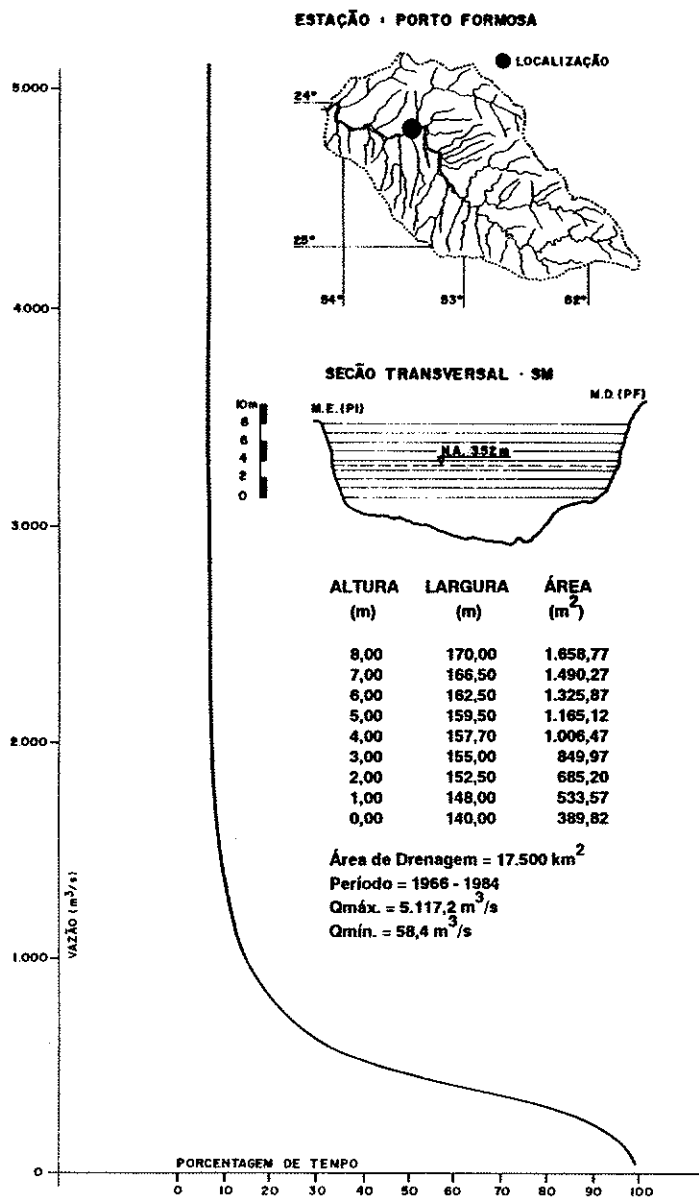


FIGURA 10 – CURVAS DE PERMANÊNCIAS DE VAZÕES MÉDIAS DIÁRIAS DAS ESTAÇÕES DE PORTO FORMOSA E PORTO PAIQUERÊ – RIO PIQUIRI (Compilado a partir dos dados hidrológicos do convênio SUREHMA/COPEL, 1982).

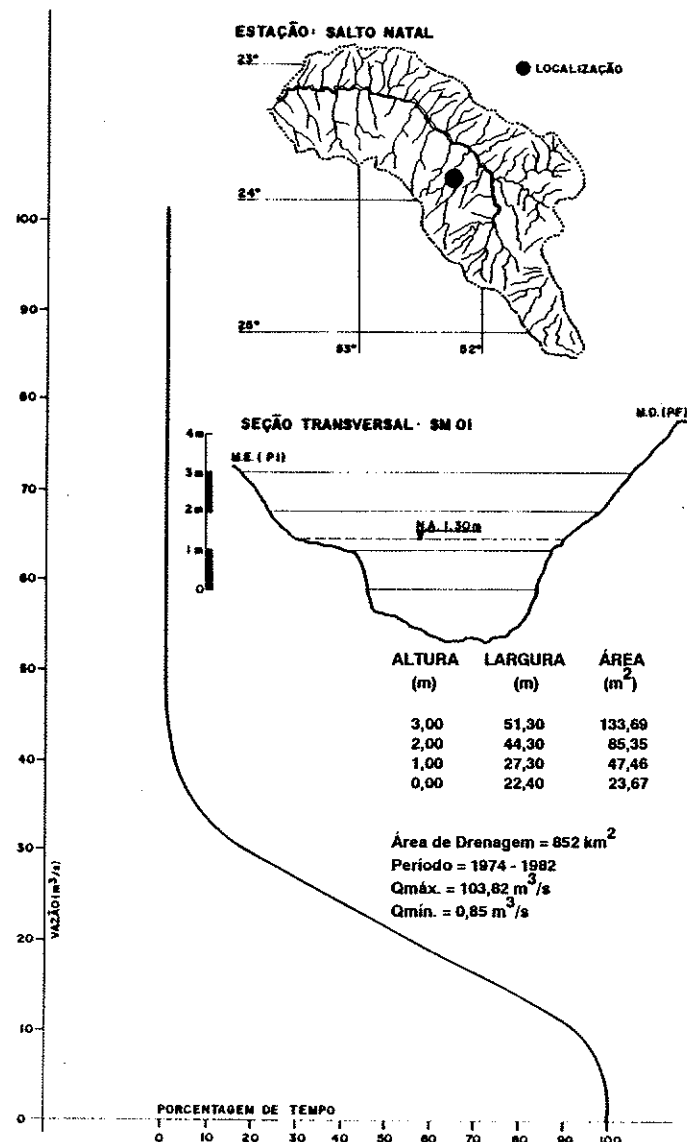
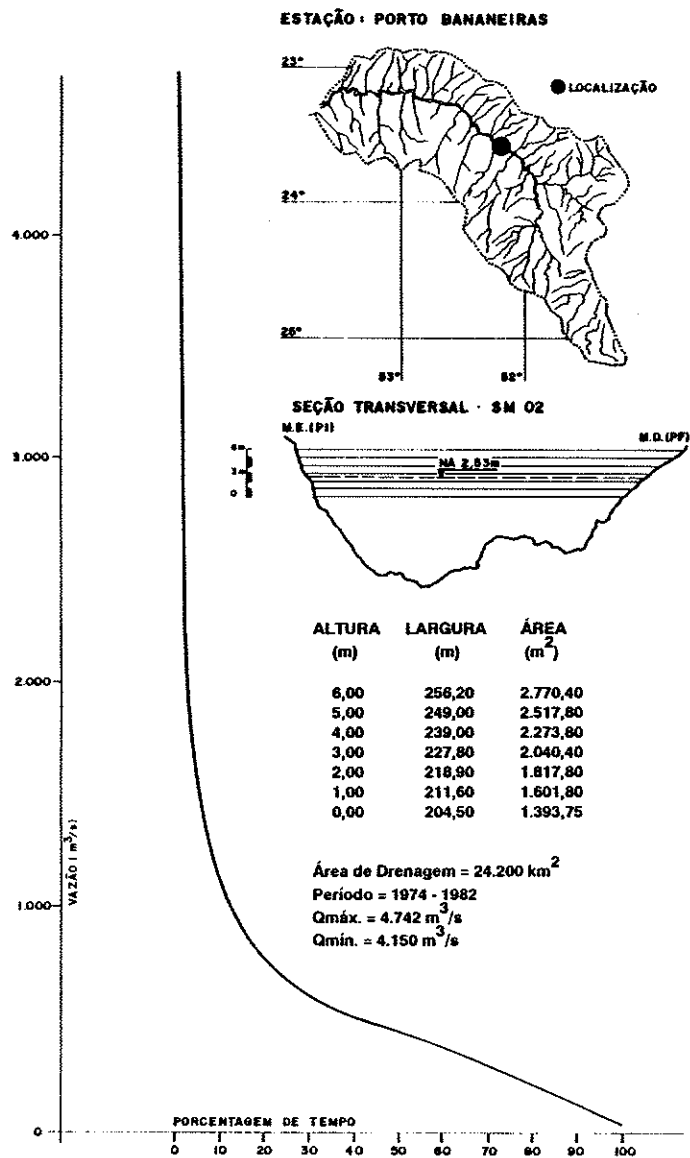


FIGURA 11 – CURVAS DE PERMANÊNCIAS DE VAZÕES MÉDIAS DIÁRIAS DAS ESTAÇÕES DE PORTO BANANEIRAS E SALTO NATAL – RIO IVAÍ (Compilado a partir dos dados hidrológicos do convênio SUREHMA/COPEL, 1982).

III - GEOLOGIA REGIONAL

III. GEOLOGIA REGIONAL.

Dentro do contexto geológico, a área de estudo faz parte da bacia do Paraná. Por isso, antes que se possa abordar os aspectos cronoestratigráficos e litoestruturais da seqüência aflorante nesta área, é importante ressaltar os aspectos gerais, a classificação, a configuração, a idade e a evolução da bacia do Paraná. A análise desses temas permite a caracterização da bacia do Paraná como uma unidade geotectônica fanerozóica.

Neste capítulo, ênfase será dada aos aspectos paleoambientais, responsáveis pela gênese das formações de interesse. São esses aspectos que têm conotação hidrogeoquímica. O alcance dos mesmos e a sua importância permitem integrar as informações disponíveis e redirecionar o trabalho ao nível de discussão aprofundada sobre as características dos aquíferos ocorrentes nas áreas onde as concentrações anômalas de flúor foram constatadas. Seja como for, o resultado será sempre o de fortalecer as concepções adiante abordadas e, também, de formular idéias que ensejem o tratamento do tema onde esta avaliação regional não vise somente a dirigir, mas a provocar e a estimular opiniões e interesses.

1. ASPECTOS GERAIS.

As informações, ora disponíveis, não permitem caracterizar os verdadeiros mecanismos condicionadores da evolução tectônica da bacia do Paraná. Trata-se de uma área rarefeita de informações. A solução dos problemas, principalmente de ordem estrutural, está na dependência da geração de um número de dados muito maior do que os ora existentes. As estruturas até então reconhecidas são fundamentadas a partir da realização, em algumas áreas da bacia, de trabalhos de mapeamento geológico de semi-detalhe e das informações dos perfis de 73 poços profundos, perfurados pela Petrobrás. Das sondagens aqui computadas, apenas 57 atingiram o embasamento cristalino. Por isso, segundo ALMEIDA (1981), muitas das estruturas reconhecidas têm sido diversamente interpretadas. Problemas relacionados com a cronoestratigrafia da cobertura sedimentar permanecem sem solução de continuidade. Os limites bioestratigráficos e as interpretações paleoambientais das diversas formações geológicas constituem obstáculos a serem superados e exigem, em função da natureza dos dados, o prosseguimento de estudos e trabalhos mais detalhados.

Em que pese todos esses aspectos, é possível, no estágio atual de conhecimento, caracterizar a bacia do Paraná por meio dos seguintes tópicos:

- a. Com o estabelecimento da Plataforma Sul-Americana no final do Ciclo Brasileiro e o arrasamento, posterior, no paleozóico inferior, das estruturas orogênicas que se formaram naquele ciclo tectônico, estabeleceu-se na região Sul desta, a bacia do Paraná, que perdurou até o mesozóico como uma área predominantemente subsidente de sedimentação e vulcanismo. A sua cobertura sedimentar apresenta, junto aos eixos de maior deposição, espessura superior a 5.000 metros (Figura 12).
- b. Diante das características litoestruturais reconhecidas, a bacia do Paraná caracteriza-se como uma unidade autônoma, estabelecida provavelmente no decorrer do devoniano. Constitui uma extensa depressão de forma aproximadamente circular, ovalada ou alongada, com mergulho muito suave das camadas nos flancos. Os estudos relacionados à classificação de unidades geotectônicas, realizados inicialmente por STILLE (1936) e KAY (1951), e posteriormente complementados por YANSHIN et. al. (1974), que modernizaram os conceitos introduzidos por PAVLOV (1903) e SCHATSKIY (1940), in IPT (1980), definem a bacia do Paraná como sendo uma **sinéclise**. Dentro de uma concepção geológica moderna, parecem ser estes conceitos os mais adequados à classificação de bacias situadas em ambientes tectônicos de natureza geológica similar. No caso brasileiro, as bacias intracratônicas do Paraná, Parnaíba e Amazonas, ilustradas na Figura 13, constituem uma visão deste contexto conceitual.
- c. Particularmente, no que tange à bacia do Paraná, em face da intensidade dos processos tectônicos e magmáticos ocorridos a partir do mesozóico, passa a ser considerada esta, segundo os conceitos de MURATOV (1972), como sendo uma **anfíclise**. Assim sendo, entre o paleozóico e o jurássico, a bacia do Paraná pode ser reconhecida como uma sinéclise complexa e, como anfíclise, a partir do jurássico superior, quando ocorreram os processos rupturais e o vulcanismo básico e seus "diferenciados ácidos".
- d. A configuração da bacia do Paraná está fortemente condicionada pelos arqueamentos ou flexuras do embasamento. As estruturas de maior conotação geológica, desenvolvidas ao longo de sua ampla área de ocorrência, são reflexos, provavelmente, também da influência de processos geotectônicos profundos. A tectônica que afetou o embasamento da bacia constitui fator determinante na estrutura e sedimentação desta. Segundo ALMEIDA (1981), muitas estruturas das coberturas plataformais são herdadas, como atividades póstumas, da história do seu embasamento. Neste caso, o processo de reativação de falhas mais recentes do embasamento é o que tem maior participação na criação destas estruturas. Ainda, conforme ALMEIDA

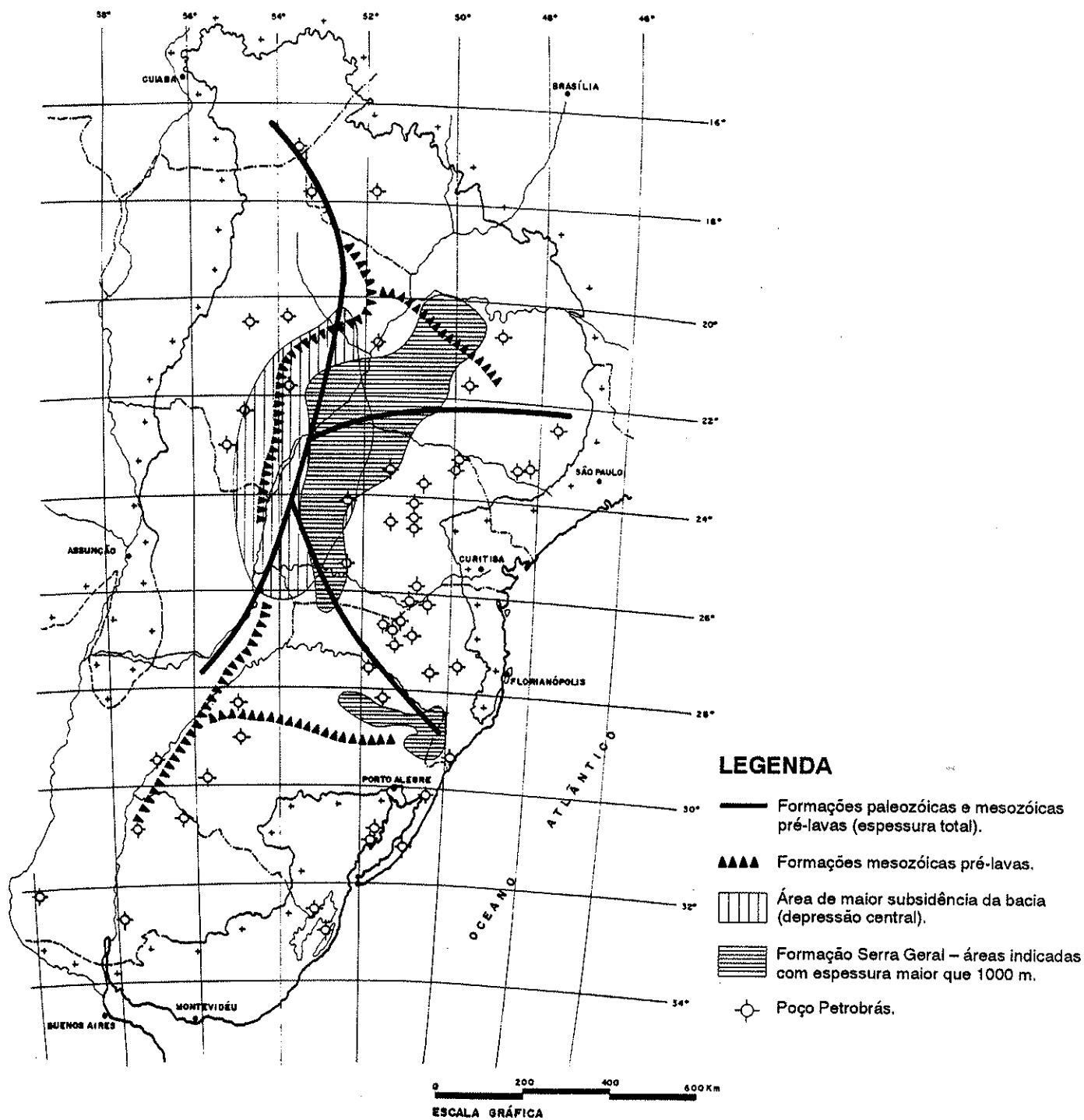


FIGURA 12 – BACIA DO PARANÁ – EIXOS E ÁREAS DE MAIOR DEPOSIÇÃO NAS FORMAÇÕES PRÉ-LAVAS E FORMAÇÃO SERRA GERAL (Compilado de MÜHLMANN et. al., 1974).

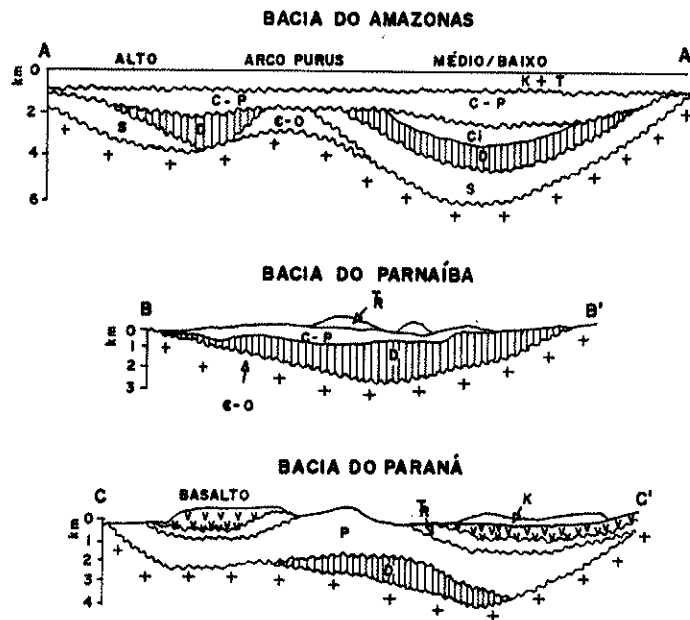
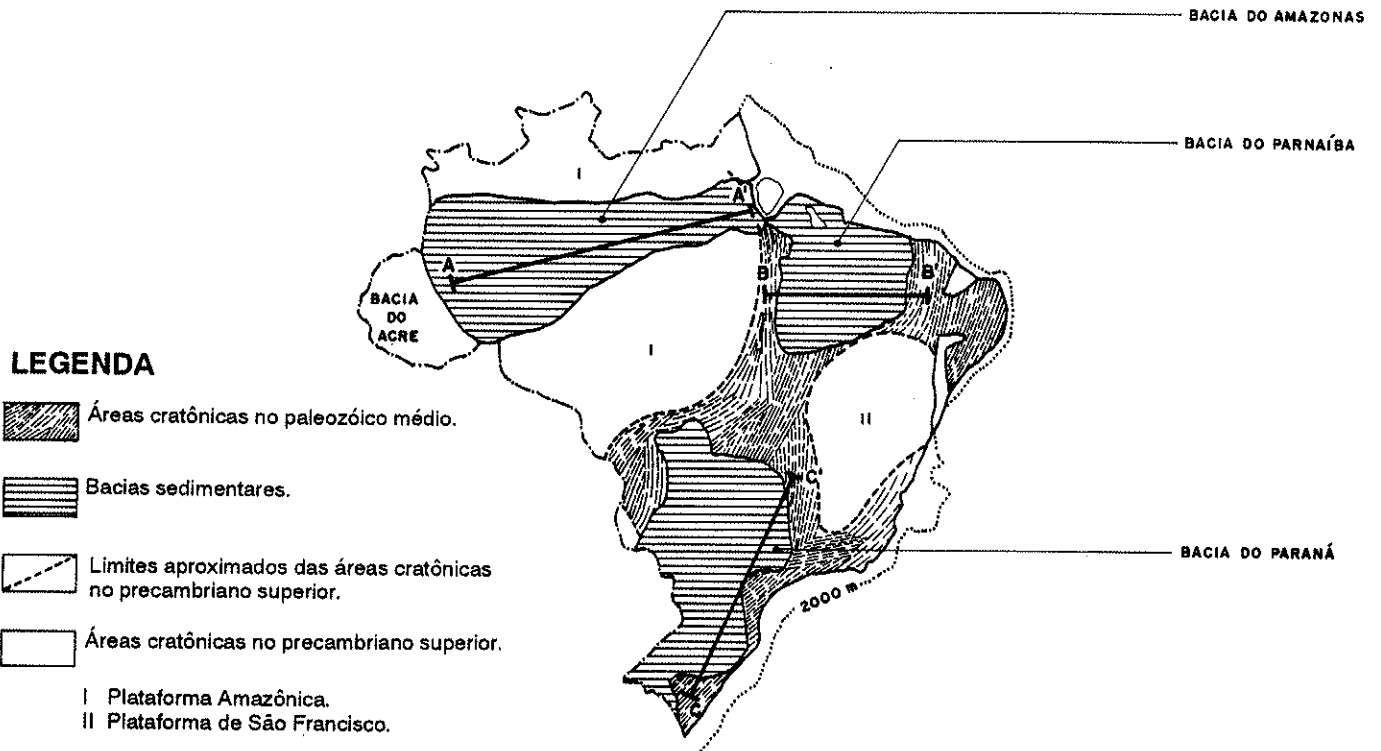


FIGURA 13 – BACIAS INTRACRATÔNICAS DO BRASIL (PETRI & FÚLFARO, 1983).

(1981), a transformação dos geossinclíneos brasileiros, em regiões plataformais, não foi brusca, tendo perdurado, provavelmente, durante todo o cambro-ordoviciano. Nestas condições, a sedimentação e o vulcano-plutonismo ácido e intermediário ocorrido processaram-se em condições tafrogênicas, só localmente sobrevivendo dobramentos. Essa sedimentação, de origem predominantemente continental, de natureza molássica, pode ser observada em várias regiões, junto às bordas erosivas da bacia, tendo sido recoberta, originalmente, pelos sedimentos depositados no Uruguai e no Brasil (Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo e Mato Grosso). Assim, não é aceitável o questionamento da ocorrência dessas rochas no embasamento oculto da bacia do Paraná, nas suas áreas interiorizadas.

2. LITOSTRATIGRAFIA.

A seqüência cronoestratigráfica aflorante na área em estudo abrange as seguintes unidades: **Pirambóia, Botucatu, Serra Geral, Caiuá** e os **depósitos cenozóicos**. Destas, destaca-se a ampla área de ocorrência das rochas vulcânicas da Formação Serra Geral, que se acha recoberta, discordantemente, numa extensão de aproximadamente 22.000 km², pelos sedimentos da Formação Caiuá (Figura 14). Seu contato inferior se faz com as Formações Botucatu e Pirambóia, sob a forma de interdigitamento, freqüentemente marcado por uma superfície dunar muito irregular.

O contato basal da Formação Caiuá com as rochas vulcânicas da Formação Serra Geral é erosivo. O hiato de tempo que separa as últimas manifestações magmáticas da sedimentação Caiuá não pode ser determinado com segurança, mas é constatado por uma superfície erosiva, localmente adquirindo aspecto brechóide. Nas áreas de bordo, a exposição da sedimentação Caiuá não é contínua, pois a remoção dos sedimentos que hoje ocupam os interflúvios descobre, ao longo das linhas de drenagem, o embasamento vulcânico.

Recobrimdo, discordantemente, os sedimentos da Formação Caiuá, ocorrem depósitos cenozóicos, representados por colúvios com linhas de seixos na base.

Por outro lado, há de se destacar a estreita faixa de afloramento das Formações Botucatu e Pirambóia que, no Estado do Paraná, abrange uma área de aproximadamente 2.634 km² (Figura 14).

Segundo SOARES (1975), o contato entre as Formações Pirambóia e Botucatu é observado por brusca mudança nas condições de sedimentação, perfeitamente mapeável. Entretanto, embora não seja incomum esta superfície de brusca mudança litológica e ambiental, não significa necessariamente uma discordância. Feições como

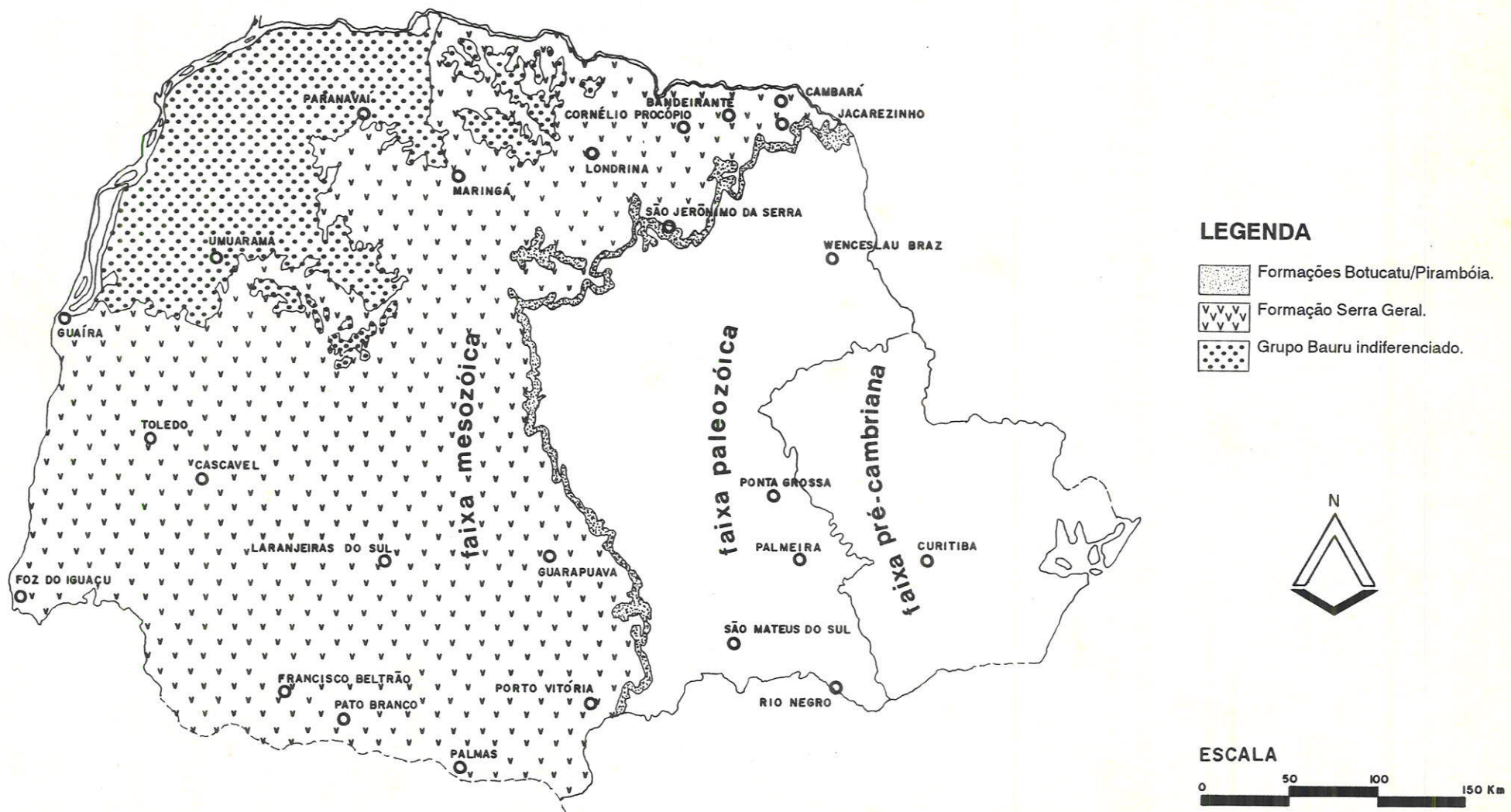


FIGURA 14 – ESBOÇO GEOLÓGICO SIMPLIFICADO DO ESTADO DO PARANÁ (Base geológica compilada das folhas do DNPM SG-21, SG-22 E SF-22).

concentração de seixos e superfícies de contato retrabalhadas podem ser também interpretadas como reflexos naturais da mudança ambiental do regime fluvial para o desértico. Para GONÇALVES & MUHLMANN (1980), in PETRI & FÚLFARO (1983), Pirambóia e Botucatu coexistiram, pertencendo a um mesmo ciclo, que encerrou com a sedimentação eólica afogando a fluvial.

2.1 Formação Pirambóia.

A Formação Pirambóia está constituída por camadas predominantemente arenosas, ocorrendo clásticos finos, em repetição cíclica, com espessura máxima de 300 metros. Em outras palavras, há na vertical uma alternância dos fácies fluviais de canal e de transbordamento (SOARES, 1975). Há também de se destacar que a cor e as características litológicas dos sedimentos estudados sugerem clima semi-árido para o ambiente de sedimentação da formação.

O levantamento detalhado de algumas seções e a análise estratigráfica de feições geomorfológicas, realizadas por SOARES (1975), permitem caracterizar-se o comportamento faciológico da formação. De conformidade com este autor, reconhecem-se duas unidades dentro da Formação Pirambóia, informalmente denominadas de **membro inferior** e **membro superior**, ambas com diferenças sutis nas características texturais e estruturais. O membro inferior apresenta litotipos mais argilosos, onde predominam as estratificações plano-paralela e cruzada de pequeno porte. São frequentes as camadas de argila, folhelhos arenosos e silticos. Já o membro superior é caracterizado pela disposição dos bancos de arenitos, pouco a muito argilosos, com estratificação cruzada planar tangencial de médio a pequeno porte, sucedidas por bancos de arenitos muito argilosos, com estratificação plano-paralela, lamitos e argilitos arenosos, numa clara repetição cíclica.

A idade da Formação Pirambóia é atribuída ao intervalo de tempo entre o triásico superior e o jurássico inferior.

2.2 Formação Botucatu.

A Formação Botucatu abrange um conjunto de sedimentos depositados em ambiente do tipo continental eólico, localmente fluvial, cuja espessura máxima raramente ultrapassa os 100 metros. Segundo PETRI & FÚLFARO (1983), esta formação é constituída, predominantemente, por arenitos com seleção variando de regular a boa, classe modal dominante de areia fina, ocorrendo pouca matriz. Localmente, ocorrem

arenitos conglomeráticos (fácies Torrencial) que são freqüentes no terço inferior da formação. A estes se associam também clásticos finos, constituindo o fácies de águas estagnadas.

É a típica estratificação cruzada de grande porte a estrutura sedimentar mais conspícua da formação. Esta corresponde a um empilhamento de corpos prismáticos ou coneiformes, achatados, podendo estes alcançar espessuras da ordem de 20 metros. Tais corpos representam dunas migrantes empilhadas em grandes "ergs" e/ou "denkhas" (ALMEIDA, 1953; e BIGARELLA & SALAMUNI, 1961).

No que tange à idade da Formação Botucatu, pode-se dizer que ela ocorreu no período compreendido entre o neotriássico e neojurássico. Isto porque as primeiras manifestações vulcânicas são datadas como neojurássicas e porque os sedimentos do Grupo Rosário do Sul, correlacionáveis à Formação Pirambóia, contém fósseis neotriássicos (PETRI & FÚLFARO, 1983).

2.3 Formação Serra Geral.

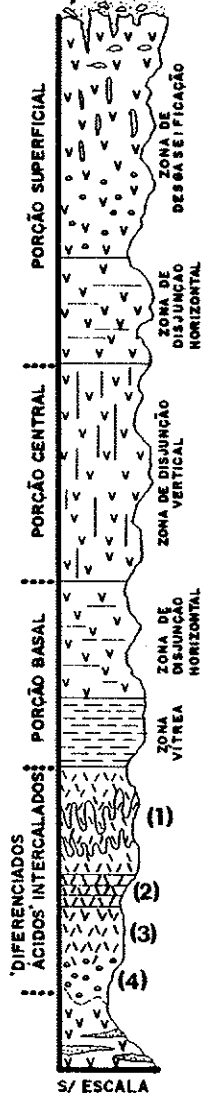
A Formação Serra Geral ocorre sob a forma de derrames, que se constituem numa série de unidades superpostas, representativas de um intenso vulcanismo fissural que ocorreu em condições não explosivas, dando origem a extensos platôs, hoje profundamente dissecados pelos processos de intemperismo.

Segundo LEINZ (1949), esse intenso magmatismo com manifestações intrusivas e extrusivas, de variado caráter químico, ocorreu em clima árido de forma intermitente e assincrônica. Assim sendo, no conjunto acima referido são encontradas intercalações de sedimentos que, embora possam ser litologicamente semelhantes aos da Formação Botucatu sotoposta, não podem ser a esta associados, pois representam efêmeros episódios na sedimentação eólica.

Por outro lado, é oportuno lembrar que a conformação dos derrames em "trapps" é proporcionada pelas estruturas peculiares que se desenvolveram nos mesmos, em função do movimento, resfriamento e conteúdo em gases da lava efusiva. Tais feições são observadas, sobremaneira, nas escarpas da Formação Serra Geral, nos limites com a depressão periférica da seqüência sedimentar da bacia do Paraná. As mesmas são detalhadas na Figura 15, que ilustra o "**Modelo do Condicionamento Geoestrutural das Rochas Vulcânicas da Bacia do Paraná**". Faz parte desta figura o comportamento espacial, as características estruturais, texturais e mineralógicas dos tipos petrográficos, até então reconhecidos.

Embora a Formação Serra Geral seja tradicionalmente reconhecida como de típica ocorrência de rochas toleíticas, com grande variação química (RÜEGG, 1975), se-

Perfil Litológico Composto



- **Faixa de vesículas e/ou amígdalas em formas elipsoidais** (subcirculares ou alongadas horizontalmente), afigurando à zona típicas texturas fluidais, através das quais é possível obter-se informações sobre o sentido de escorrimto – fluxo da lava. As amígdalas estão preenchidas por minerais hidrotermais, sendo que os mais comuns são: quartzo e variedades microcristalinas ou hidratadas da sílica, calcita, clorita e um grande número de zeólitas.
- **Faixa de vesículas e/ou amígdalas alongadas em posição vertical ou subvertical.** Mais especificamente, são colares de bolhas ou tubos de diâmetros circular ou elíptico, isolados ou agrupados, representando níveis de desgaseificação com tendência ascensional. Frequentemente, atingem a faixa sobreposta ou acabam em estruturas maiores.
- **Faixa de vesículas e/ou amígdalas esféricas:** localizam-se logo acima do basalto compacto, representando níveis estacionários dos gases. Não é incomum a ocorrência de níveis com grandes amígdalas e geodas neste intervalo.
- **Zona de disjunção horizontal:** rocha compacta, microcristalina, subdividida em lâminas por intenso fissuramento no plano horizontal.
- **Zona de disjunção vertical:** a rocha é compacta microcristalina, ocorrendo fenocristais em derrames muito espessos. O diaclasamento de contração é vertical. O desenvolvimento do aspecto colunar desta zona só é perfeitamente identificável em derrames com espessuras superiores ou aproximadamente de 15 m. Normalmente, esta zona é delimitada por grandes linhas de descontinuidade que articulam os derrames. Tal fenômeno parece integrar-se às estruturas de derrames muito espessos, gerando, em termos de movimento, um relativo despreendimento da parte central do derrame – face diferenças de velocidade – em relação às porções periféricas. Não é incomum, também, a ocorrência de fenômenos de desgaseificação na porção central do derrame. Entretanto, tais fenômenos são observáveis em níveis muito restritos, representando, às vezes, zonas vesiculares indiferenciadas, que dificilmente são confundidas com as zonas de desgaseificação superficial. Face à grande compactação deste tipo textural, é comum o desenvolvimento, nesta zona, de estrutura de alteração do tipo estoliação esteroidal.
- **Zona de disjunção horizontal:** basalto microcristalino, apresentando o magma um comportamento análogo ao da porção superficial. A velocidade de resfriamento é mais rápida; o magma torna-se mais viscoso em direção à base e o decréscimo da velocidade de escorrimto é sobre-acrescido pelo atrito deste com a superfície de fluxo.
- **Zona vítrea:** material é vítreo, preto, brilho de pixe, finamente vesicular, normalmente com espessuras variando de 5 a 10 m.
- **"Diferenciados ácidos":**
 - (1) rocha castanho-clara, afanítica, com fina estrutura laminar fluidal convoluta, realçada pelo intemperismo.
 - (2) granófiro castanho-claro, com matriz holocristalina, composta por uma trama de intercrescimento gráfico de quartzo e feldspato alcalino (saradina), irregularmente diaclasada, ocorrendo esporadicamente amígdalas preenchidas por calcita.
 - (3) granófiro cinza-claro, intensamente diaclasado segundo planos de fluxo.
 - (4) vitrófiro preto, com fluxo laminar fino, observando-se, com frequência, a presença de lâminas de fluxos de cor castanha, com até 1 cm de espessura, fragmentos de arenito "intra-trapps" fundidos e amígdalas de sílica com coroa de reação.

FEIÇÕES DE CONTATO ENTRE DERRAMES:

- **Diques clásticos:** ocorrem como ressaltos em afloramentos, preenchendo fraturas de resfriamento. Trata-se, na maior parte dos casos, de sedimentos na fração de areia muito fina e silte, constituídos predominantemente por grãos de quartzo, variando de formas subangulares a arredondadas, intensamente silicificados, o que lhes confere maior resistência à erosão.
- **Brecha aglomerática:** composta por fragmentos de basalto (geralmente vesiculares) e material detritico (areno-siltico-argiloso), que são englobados na lava do derrame sobreposta. A matriz e/ou cimento normalmente é calcária ou arenosa, apresentando um componente argiloso (resíduo), oriundo do processo intempérico que atuou no período de inatividade magmática. Geralmente, esta feição ocorre quando os derrames recobrem espessuras consideráveis de sedimentos. A base da superfície de escorrimto torna-se irregular, moldando-se à topografia dunar original. Neste caso, a superfície dunar é sensivelmente modificada, ocorrendo inclusões de arenitos no corpo da lava.
- **Arenitos intra-trapps:** são sedimentos interpostos aos derrames, constituindo o indicio mais seguro de hiato da efusão. Normalmente, quando são de pequena espessura, apresentam-se muito silicificados, com fratura conchoidal (sub). Às vezes, podem dar origem a formação de pequenos diques ascendentes e descendentes no corpo da lava, bem como, ao serem misturados de forma caótica ao derrame sobreposto, originarem também a brecha basáltica. A espessura desses corpos varia desde poucos centímetros até mais de 20 m.

FEIÇÕES ESTRUTURAIS ASSOCIADAS AOS DERRAMES:

- **Diques e sills de rochas basálticas:** normalmente ocorrem agrupados em sistemas tabulares subparalelos, evidenciando uma continuidade da intrusão desses corpos após o climax do magmalismo na bacia do Paraná. É muito provável que a posição de alguns dos mais espessos diques, nas regiões centrais de arqueamento da bacia, coincida com as geoclasas por onde sucedeu-se o derramamento da lava. Deve ser ressaltado, também, que os contatos dos sistemas de diques não são, às vezes, muito simples, podem transformar-se em pequenos sills e/ou injetar irregularmente, na rocha encaixante, inúmeras apófises.

OBSERVAÇÕES COMPLEMENTARES

- A presença das estruturas vesiculares e/ou amígdalóides nos derrames basálticos, embora esteja condicionada aos resíduos magmáticos gasosos, é resultante também da viscosidade da lava, que permite, ou não, a sua conservação no interior do derrame.
- a diferenciação dos níveis de desgaseificação só é observável em derrames espessos. A espessura da zona vesicular é extremamente variável. Normalmente, em derrames de pequenas espessuras (inferiores a 10 m), pode esta ocupar toda a sua extensão. Nos derrames mais espessos, esta zona abrange de 1/3 a 1/4 da espessura total do mesmo.
- A composição mineralógica da zona de desgaseificação é análoga à da zona de disjunção vertical (porção central), ocorrendo, entretanto, maior quantidade de matéria vítrea.
- A passagem da zona vesicular para a zona do basalto compacto (zona de disjunção horizontal) é transicional. Observa-se um decréscimo gradual da quantidade de vesículas e/ou amígdalas.
- Na zona de disjunção vertical, a posição, tamanho, forma e regularidade das juntas colunares é função dos seguintes fatores: lava – temperatura, viscosidade e homogeneidade; resfriamento – velocidade e regularidade.
- Além das estruturas de topo e de base dos derrames, indicativas da direção de fluxo da lava, a inclinação das colunas de disjunção vertical e os tubos de lava (estruturas internas) podem também ser aplicadas no reconhecimento do sentido de fluxo da lava, quando critérios de medição a elas se associam.
- Uma das características estruturais mais notáveis dos "diferenciados ácidos" é o diaclasamento plano-paralelo, densamente espessado, que os torna perfeitamente distinguíveis do conjunto basáltico.
- O posicionamento estratigráfico dos "diferenciados ácidos" é ainda discutível, embora extensas ocorrências de campo, já delimitadas, permitam situá-las nos intervalos muito próximos ao topo do conjunto basáltico.
- A espessura do conjunto das lavas ácidas e intermediárias pode variar desde poucos metros (inferior a 50 m) até mais de 300 m.
- As estruturas características de base e topo dos derrames basálticos não são reconhecíveis no conjunto das lavas de composição ácida e intermediária, tornando muito difícil a individualização dos seus derrames.
- Raramente o contato entre derrames é uma superfície plana. Verifica-se que esta superfície é subhorizontalizada ou ondulada, caracterizando a paleotopografia do derrame inferior.
- O contato inferior do conjunto dos derrames basálticos dá-se sob a forma de interdigitação com as unidades de sedimentação eólica, denotando, assim, contemporaneidade parcial com estas unidades. Por outro lado, os arenitos intra-trapps são mais frequentes e espessos na base dos derrames precursores, afigurando, no decorrer do tempo, o claro e gradual recobrimento da superfície exposta da Formação Botucatu.
- É difícil separar as diaclases de contração das de ordem tectônica. Entretanto, alguns critérios de ordem prática podem ser aplicados no reconhecimento destas. Nas diaclases de contração há, frequentemente, mudanças da direção, enquanto que nas de ordem tectônica há tendência acentuada a certas direções. Observa-se, também, que, frequentemente, as diaclases de ordem tectônica seccionam as de contração; as de atitude horizontal, ou quase horizontal, são produzidas exclusivamente pela contração do magma durante o seu resfriamento; e a densidade destas últimas aumenta ou diminui em função da sua posição no derrame.
- Do ponto de vista geotectônico deve ser considerado que, embora haja muitas variáveis condicionantes nas modificações locais de espessura total dos derrames (espessura originalmente acumulada, espessura fixada em decorrência da subsidência e deformação, e espessura erodida antes, durante ou após a sedimentação suprabasáltica), os indícios das principais linhas de extravasamento magmático são evidenciadas pelos seguintes fatores: as áreas com maior espessura de derrames correspondem aos focos de extravasamento, ocorrendo a partir destas um adelgaçamento centrífugo; ocorrência de sills e sua frequência indicando áreas produtoras; e áreas que sofreram um acentuado controle tectônico, ocorrendo amplas zonas de lavas preenchidas por diques de diabásio.

FIGURA 15 – MODELO GEOESTRUTURAL DAS ROCHAS VULCÂNICAS DA BACIA DO PARANÁ – COMPORTAMENTO ESPACIAL, CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS, TEXTURAIS E MINERALÓGICAS (Fonte: baseado nos trabalhos de LEINZ, 1949; GUIDICINI & CAMPOS, 1968; SARTORI et.al., 1975; SZUBERT et.al., 1978; e ORSATTI, 1978).

gundo WHITE (1908) e DU TOIT (1927), in WASBURNE (1930), alguns dos trabalhos afins, relacionados às duas últimas décadas, fazem referência à ocorrência de lavas de composição intermediária e ácidas associadas a esta unidade, tais como os de SARTORI & MACIEL FILHO (1976); SZUBERT et. al. (1978); e SARTORI & GOMES (1980). Estes "diferenciados ácidos", a que tudo indica, emergiram a partir de sistemas de fraturas crustais, concentrando-se próximos à área das atuais ocorrências, tendo sua maior viscosidade limitada à sua distribuição. Este vulcanismo parece ter sido do tipo escudo dômico (SZUBERT, 1978).

A idade do conjunto das rochas vulcânicas, obtidas através do método K-Ar em rocha total e em feldspato e biotita, mostra distribuição, no tempo, de 115 a 135 milhões de anos. Assim sendo, pôde ser esse magmatismo datado como neojurássico-eocretáceo, tendo as manifestações perdurado, em conjunto, pelo menos 20 milhões de anos (MELFI, 1967).

2.4 Grupo Bauru Indiferenciado (Formação Caiuá).

A Formação Caiuá constitui a unidade inferior do Grupo Bauru, apresentando uma espessura da ordem de 200 metros. Os litotipos formadores dessa unidade ocorrem em amplas áreas da região Noroeste do Estado do Paraná, sendo os mesmos recortados pelos afluentes do complexo hidrográfico Paraná-Paranapanema, que, corresponde, regionalmente, ao nível base de erosão da formação (Figura 14).

A Formação Caiuá é constituída, predominantemente, por litotipos arenosos de tonalidade marrom-arroxeadada, com grãos cobertos por uma película de óxido de ferro, com granulometria variando de fina a média, com baixo teor de matriz. Quartzo e sílica amorfa, principalmente, e quantidades variáveis de feldspatos e minerais opacos formam os grãos deste arcabouço arenoso (PETRI & FÚLFARO, 1983).

Segundo BARCHA & ARID (1977), os corpos de areia ocorrem formando grandes bancos em cunhas, com estratificação cruzada, apresentando, em cada unidade, lâminas com seleção granulométrica regular a boa. Localmente podem ser observados a ocorrência de arenitos finos, argilosos, mal selecionados, com porcentagem significativa de feldspatos e minerais opacos. Neste caso, as estruturais presentes são do tipo plano-paralelas.

Nas áreas de bordo, a exposição da Formação Caiuá não é contínua, ocupando esta os interflúvios e assentando, discordantemente, sobre o embasamento basáltico da Formação Serra Geral. Em tais áreas, a remoção dos sedimentos confere ao contato desta unidade com o embasamento vulcânico um traçado bastante irregular, com declínio topográfico de leste para oeste. A ocorrência de cimento e nódulos carbo-

náticos é comum próximo ao contato com a Formação Serra Geral. Observa-se também, localmente, intensa silicificação dos corpos arenosos, originando frações de rochas extremamente duras e resistentes.

A idade do Grupo Bauru é atribuída ao hiato de tempo entre as últimas manifestações vulcânicas, datadas por AMARAL et. al. (1966) e MELFI (1967), como cretáceo inferior e o início da deposição da Formação Caiuá, indicado por uma superfície erosiva irregular, localmente, na base, de aspecto brechóide. Por outro lado, de conformidade com os dados de inúmeras sondagens realizadas na área, para captação de água subterrânea, observa-se, na maioria dos casos, a presença marcante de estruturas vacuolares, indicativas de que a erosão pré-bauru não tenha perdurado por muito tempo, em face da preservação dos topos de derrames e/ou a pequena remoção do material pétreo (FRAGA, 1986).

3. FEIÇÕES ESTRUTURAIS.

Conforme foi introdutoriamente abordado, a área de estudo faz parte da bacia do Paraná. Trata-se de uma unidade geotectônica estruturada na plataforma Sul-Americana, correspondendo esta às áreas de mais acentuada e persistente subsidência. Sua evolução iniciou-se no limite entre o siluriano e o devoniano. Os estudos bioestratigráficos, sedimentológicos e estruturais, até então realizados, sugerem que a bacia do Paraná foi marcada por períodos de subsidência e de ascensão epirogênica, o que lhe assegurou, na áreas interiorizadas, a acumulação de mais de cinco mil metros de sedimentos (Figura 12).

No âmbito estrutural, observa-se que a atuação de esforços de compressão não afetaram a ponto de produzir dobramentos intensos. As deformações estão relacionadas a falhamentos e intrusões de caráter composicional predominantemente básico. Os esforços intraplaca atuaram durante toda a evolução da bacia. As duas principais zonas de fraqueza de direção NW e NE sofreram deslocamentos verticais e horizontais, estruturalmente diferenciáveis, já que somente as falhas com orientação NW foram fortemente reativadas durante o quebramento juro-cretáceo do continente Gondwana (PETROBRÁS, 1986).

3.1 Estruturas.

As estruturas até então detectadas na bacia do Paraná são do tipo: arqueamentos, flexuras, lineamentos, falhamentos e áreas de maior subsidência. Na área em

estudo ocorre o **arco de Ponta Grossa**. Este arqueamento constitui, provavelmente, a estrutura de caráter regional mais importante do flanco leste da bacia do Paraná.

Os estudos bioestratigráficos, sedimentológicos e estruturais, até então realizados na área de abrangência do arco de Ponta Grossa, sugerem que esta estrutura representa um ponto quente do manto, principal área fonte do evento magmático ocorrido na bacia do Paraná. Trata-se, mais detalhadamente, de uma estrutura marginal, transversal à bacia, perfeitamente identificável nos mapas geológicos pela notória curvatura do embasamento pré-cambriano, cujo eixo é dirigido para o interior da bacia. Na faixa sedimentar, o arco é delineado por um padrão semi-elíptico da área de afloramento da Formação Furnas (Figura 14).

Segundo FÚLFARO (1971), o arco de Ponta Grossa ocupa área estruturalmente importante na evolução da bacia do Paraná, pois, além de compartimentá-la, incide também de modo marcante na sedimentação de áreas vizinhas, de tal forma a se observar, freqüentemente, interrupções de ordem estratigráfica, modificações de litofácies, acunhamento e "overlaps" das unidades consideradas.

3.2 Caracterização do Arco de Ponta Grossa.

Antes que se venha a caracterizar a configuração do arco de Ponta Grossa e o comportamento tectônico atual dos alinhamentos até então reconhecidos, é interessante, estruturalmente, observar que, do embasamento exposto na área soerguida, destaca-se: o predomínio de estruturas dobradas e metamorfisadas do Ciclo Brasileiro; a presença de molassas clásticas e vulcano-clásticas do final desse ciclo; e um importante sistema de falhas tardibrasilianas que, juntamente com os dobramentos, orientam-se preferencialmente, com direções quase normais, ao eixo do arco de Ponta Grossa.

Particularmente, na estruturação do arco de Ponta Grossa, é importante destacar os grandes lineamentos e falhamentos associados, que foram inicialmente reconhecidos por VIEIRA (1973), no nordeste do Paraná e em áreas vizinhas do Estado de São Paulo. Ainda segundo esse mesmo autor, estas estruturas se desenvolveram em uma única fase tectônica, desencadeada nos primórdios do cretáceo. As mesmas apresentam constância direcional (noroeste) e constituem extensas zonas de falhas normais, com formação de arqueamentos regionais e de "horsts" dômicos, cuja reativação no mesozóico deu acesso ao magma basáltico sob a forma de diques, "sills" e derrames. Tais estruturas compartimentaram a área de estudo em regiões de comportamento tectônico e magmático diferenciáveis.

A integração de dados dos levantamentos aeromagnetométricos, principalmente, e geológicos, realizados por FERREIRA (1982) e pela PETROBRÁS (1986),

trouxeram à luz novas contribuições à compreensão do arcabouço estrutural da bacia do Paraná, na área de abrangência do arco de Ponta Grossa. Os padrões e estilos estruturais associados a esta megaestrutura, bem como à sua evolução tectônica, amplamente exemplificados pelos processos e produtos de sedimentação, que ocorreram ao longo de distintos períodos geológicos, puderam ser, então, melhor avaliados.

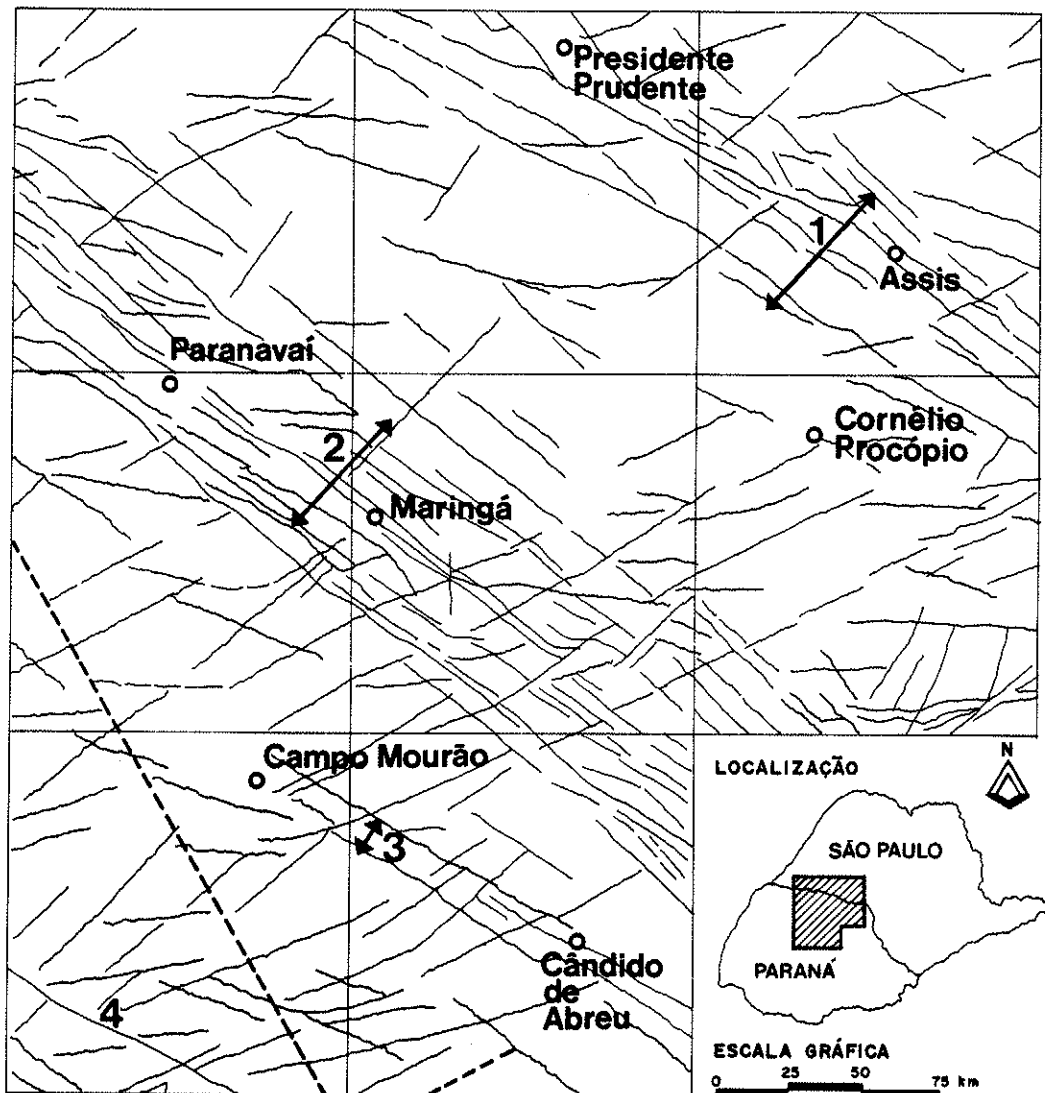
Segundo FERREIRA (1982), a configuração estrutural do arco de Ponta Grossa pode ser representada por três porções distintas: **Central, Meridional e Setentrional**.

3.2.1 Porção Central.

A Porção Central do arco de Ponta Grossa é caracterizada pelos alinhamentos de **São Jerônimo/Curiúva** e do **Rio Alonzo**. Os mesmos são reconhecidos por uma concentração exagerada de diques de diabásio, perfeitamente mapeáveis nas áreas pré-cambrianas. Na Folha de Curitiba da Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo (DNPM, 1974), eles são nitidamente observados. Na faixa sedimentar da bacia do Paraná, em face da maioria das estruturas intrusivas não serem aflorantes, são as mesmas, preferencialmente, mapeáveis por aeromagnetometria. O mapa de contorno do campo magnético, apresentado na Figura 16, confirma a notável linearidade das anomalias reconhecidas por FERREIRA (1982), representando o mesmo a resposta de diques de diabásio contínuos ao longo de mais de 200 km de extensão. A direção predominante dos diques é N 50° W. Entretanto, observa-se que há variações na ocorrência dos mesmos desde N 30° W até leste-oeste.

O alinhamento, acima referido, perfaz mais de 300 km de extensão. Segundo os estudos efetuados pela PETROBRÁS (1986), os alinhamentos São Jerônimo/Curiúva e do rio Alonzo, reconhecidos inicialmente como elementos tectônicos isolados, constituem, na verdade, falhas delimitantes da "**zona de falha Curitiba-Maringá**". O eixo do arco de Ponta Grossa encontra-se inteiramente contido dentro desta zona de falha. Segundo SOARES et. al. (1982), estes feixes retilíneos, com alta concentração de lineamentos tectônicos, constituem áreas de maior instabilidade crustal, diferentemente ativas durante a evolução da história da bacia do Paraná.

É interessante observar, também, segundo FERREIRA (1982), que a porção central do arco de Ponta Grossa constitui a área de mais ampla ocorrência de diques e, inclusive, os alinhamentos marginais deste têm tendência de abertura em leque, de sudeste para noroeste. As causas que provocaram este condicionamento estrutural são ainda desconhecidas. De qualquer forma, reconhece-se que o arco de Ponta Grossa



LEGENDA

- (1) Zona de Falha de Guapiara.
- (2) Zona de Falha Curitiba/Maringá.
- (3) Zona de lineamentos Cândido de Abreu/Campo Mourão.
- (4) Lineamento do Rio Piquiri.

FIGURA 16 – LINEAMENTOS E ZONAS DE FALHAS INTERPRETADAS A PARTIR DE MAPAS DE CONTOURO AEROMAGNETOMÉTRICOS DA REGIÃO DO ARCO DE PONTA GROSSA E ÁREAS CIRCUNVIZINHAS (PETROBRÁS, 1986).

tendo sido gerado a partir da reativação de estruturas antigas, os alinhamentos estruturais a ele associados, ficaram condicionados a este fenômeno.

Com respeito, ainda, à ocorrência dos diques de diabásio, depreende-se do registro geológico, até então observado, que o clímax da reativação dos alinhamentos que estruturaram o arco de Ponta Grossa ocorreu no período de tempo correspondente ao juro-cretáceo. Neste período, esta área da bacia do Paraná foi generalizadamente soerguida, gerando a ocorrência de novos falhamentos, seguidos de injeção magmática. De acordo com FERREIRA (1982), esse complexo fenômeno de reativação e magmatismo deve ter sido responsável pela disposição atual do enxame de diques.

3.2.2 Porção Meridional.

A Porção Meridional do arco de Ponta Grossa é caracterizada pelo **alinhamento estrutural do rio Piquiri**. Este alinhamento, de direção N 60° W, inicia-se, aproximadamente a 20 km ao sul do ponto de coordenadas 25° de latitude S e 52° de longitude W. Esta feição estrutural, com largura máxima de 20 km, passa pela confluência dos rios Piquiri e Cantu e atinge o meridiano 53°, perfazendo, assim, 115 km de extensão.

Consoante com SOARES et. al. (1982), este feixe de lineamentos reflete a presença de diques de diabásio. No modelo de FERREIRA (1982), esta feição é reconhecida pelos valores de polaridade invertida do Campo Magnético Terrestre, em face de ser a intensidade do mesmo muito reduzida na região do Equador. Para este último autor, a fraca incidência de estruturas intrusivas que ocorrem nesta área do arco de Ponta Grossa, preenchendo falhamentos, com rebaixamentos de bloco no lado sudoeste, caracterizam os lineamentos detectados entre os rios Piquiri e Alonzo.

Por outro lado, FÚLFARO et. al. (1980) propõe a existência de estrutura do tipo homoclinal, para caracterizar a ampla área de ocorrência entre o alinhamento do rio Alonzo e o rio Canoinhas. Esta estrutura, de direção N 20° W, mergulha primeiro para sudoeste. Esses mesmos autores afirmam que os falhamentos maiores posicionam-se segundo a direção N 60° W, tornando-se, a sua ocorrência, mais rara para o sul. O preenchimento destes falhamentos maiores por diques de diabásio e a ocorrência de estruturas menores, caracterizando grabens e "horsts", são aqui interpretadas como produtos da atividade do alinhamento do rio Piquiri.

3.2.3 Porção Setentrional.

A Porção Setentrional do arco de Ponta Grossa é caracterizada pelo **alinhamento estrutural de Guapiara**. Esta feição estrutural foi reconhecida e definida por FERREIRA et. al. (1981), segundo o qual a mesma abrange uma área de aproximadamente 600 km de comprimento, com larguras variando entre 20 e 100 km. Geograficamente, é reconhecida, inicialmente, sob os sedimentos litorâneos da região de Iguape - SP, estendendo-se aos terrenos pré-cambrianos, onde coincide com o denso enxame de diques de diabásio, constituindo, segundo ALGARTE (1972), o "Fissuramento de Guapiara". Na área sedimentar da bacia do Paraná, a ocorrência da mesma é observada até a confluência dos rios Verde e Paraná, sendo aí representada por uma extensa zona de falha, igualmente preenchida por diques de diabásio. Estas estruturas intrusivas foram reconhecidas inicialmente por FÚLFARO & SUGUIO (1967) e, posteriormente, por VIEIRA (1973), caracterizadas como "Falhamento da Serra da Fartura".

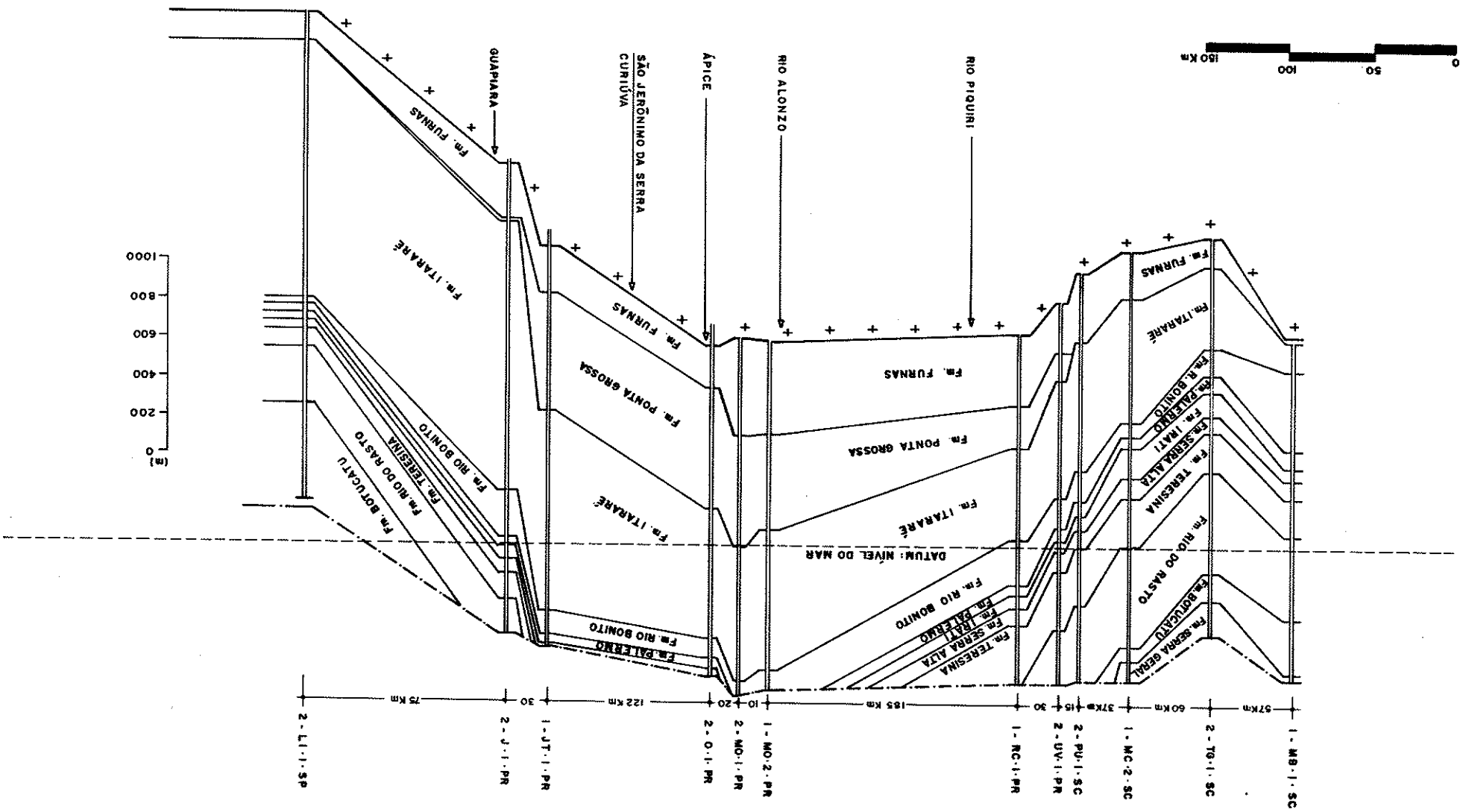
Para o grupo de técnicos da PETROBRÁS, que estudou mais recentemente esta área, a zona de falha Guapiara é, provavelmente, de natureza transcorrente. A disposição rômbrica, em mapa, de seus lineamentos, lhe permite sugerir esta conotação estrutural.

Por fim, definida a natureza dos elementos tectônicos, que caracterizam a estrutura do arco de Ponta Grossa, reconhece-se que esta megaestrutura tem ampla conotação geológica na configuração da bacia do Paraná, como bem o caracteriza a Figura 17. Os alinhamentos que delimitam tanto a Porção Central, como os limites Meridional e Setentrional do arco de Ponta Grossa, constituem superfícies de descontinuidade física de caráter regional, conferindo à área características estruturais próprias e de grande significado na evolução tectônica da bacia do Paraná.

4. HISTÓRIA GEOLÓGICA DA ÁREA DE ESTUDO.

No âmbito da história geológica da área de interesse, é importante, introdutoriamente, ressaltar que o início da bacia do Paraná ocorreu logo após a atuação de fenômenos orogênicos de natureza compressional muito intensa (**Ciclo Orogênico Brasileiro** – 750 a 450 M.a.). Essa unidade geotectônica fanerozóica foi alvo marcante de três fases distintas de subsidência (siluriano-devoniano, permo-carbonífero e jurássico superior-cretáceo inferior – PETROBRÁS, 1986). Essas fases foram separadas por dois longos períodos de erosão/não deposição ou de baixas taxas de sedimentação (devoniano superior e triássico-jurássico).

FIGURA 17 - COMPORTAMENTO TECTÔNICO ATUAL DO ARCO DE PONTA GROSSA (Compilado de FRANÇA, 1982).



Dentro do contexto mencionado, a etapa precedente à formação das unidades geológicas aqui estudadas, foi caracterizada pelo grande desenvolvimento da sedimentação sob condições subaquosas de mar aberto ou interior. O final desse complexo ciclo tectônico-sedimentar coincide com o término do paleozóico e/ou com o início do triássico, quando, então, a sedimentação foi de caráter francamente continental, típica da fase geocrática de imersão plataformar da bacia do Paraná (FRAGA, 1986).

No que tange à evolução tectônica da bacia do Paraná e o problema das seqüências sedimentares, ALMEIDA (1981), in FRAGA (1986), identifica quatro estágios deste processo evolutivo, assinalando que os três primeiros ocorreram quando a bacia comportava-se como sinéclise.

De conformidade com ALMEIDA (1981), a sedimentação predominantemente arenosa, que ocorreu no terceiro estágio, cobriu praticamente toda a bacia, sendo marcada por uma importante inconformidade entre o permiano e o triássico. É neste estágio que se enquadram as unidades Pirambóia e Botucatu.

De outra forma, a sedimentação dos mares remanescentes do permiano, até então transcorrida, é substituída – em face da influência crescente do arco de Ponta Grossa – por um sistema fluvial (Formação Pirambóia) que se desenvolveu progressivamente. Com o clímax das condições desérticas, há completa desorganização do referido sistema, ocorrendo, então, a deposição dos sedimentos da Formação Botucatu. Não se exclui deste quadro evolutivo uma interpretação em separado destas duas unidades, pois a sedimentação foi lenta e gradual.

Nessa fase, segundo os estudos da PETROBRÁS (1986), a razão de subsidência foi extremamente baixa. A deposição das seqüências correspondentes às Formações Pirambóia e Botucatu foi fortemente influenciada por um domo termal pré-rifte, atuante na área do arco de Ponta Grossa. Para STANLEY et. al. (1985), o arco de Ponta Grossa corresponderia, inclusive, a um braço abortado de um sistema de rifteamento em junção tríplice, desenvolvido durante o rompimento do continente Gondwana. A PETROBRÁS (1986) reforça esta hipótese, ensejando a estreita ligação entre a zona de falha Curitiba-Maringá e os esforços que originaram o rifte. Hipoteticamente, a evolução do rifte deve ter ocorrido de sul para norte, tendo sido o mecanismo de abertura do mesmo pulsativo. Neste caso, cada pulso formado por uma fase de acumulação de energia seria acompanhado por afinamento crustal, falhamento e, conseqüentemente, dissipação de energia.

Em contraste com o estágio anterior, o território brasileiro, a partir do jurássico superior, foi sede de uma das mais notáveis manifestações diastróficas do globo, cujo fenômeno é denominado por ALMEIDA (1981), in FRAGA (1986), de Reativação Wealdeniana. A bacia do Paraná foi profundamente afetada, sendo reestruturada por processos tectono-magmáticos, exemplificados, sobretudo, pela epirogênese, por movimentos

verticais de blocos de falhas e pelo extenso vulcanismo basáltico, cuja possança demonstra que o fenômeno está ligado a processos infracrustais de escala continental e de caráter essencialmente anorogênico. Ainda citando ALMEIDA (1981), este fenômeno tectono-magmático de reativação atingiu as mais diversas estruturas da plataforma brasileira, dando nítida preferência às áreas que por último se consolidaram e sendo também responsável pela reativação de antigas estruturas e pelo surgimento de novas. Há de se destacar, ainda, a íntima relação entre o tectonismo e as intrusões magmáticas, já que grande parte dos falhamentos profundos encontram-se preenchidos por diques de diabásio, ocorrendo, também, um grande número de extensos "sills".





Em face da intensidade dos processos tectônicos e magmáticos ocorridos no estágio acima referido, adquire a bacia do Paraná características de anficlise, sobretudo pela grandeza das manifestações vulcânicas e de seus equivalentes intrusivos. O fenômeno reflete, inclusive, a ruptura do continente Gondwana e o início da abertura do oceano Atlântico.

Após o término da atividade dos fenômenos magmáticos, a região soerguida do arco de Ponta Grossa contribuiu como área-fonte importante para a deposição dos sedimentos acumulados nas porções mais interiorizadas da bacia do Paraná. O processo de soerguimento marginal às bordas da bacia do Paraná sofreu a sua última fase de subsidência, que foi responsável pelo estabelecimento da bacia do Alto-Paraná – Figura 18 (NORTHFLEET et. al., 1969). Foi nessa área deprimida que ocorreu a sedimentação do Grupo Bauru, cuja espessura máxima observada é de 500 metros. Esta sedimentação, conforme atestam os inúmeros trabalhos até então desenvolvidos, representa o preenchimento da bacia por sistemas fluviais de canais anastomosados ou meandrantos, planícies de inundação e lagos restritos. Para o autor deste trabalho, a influência eólica não pode ser desconsiderada.

Posteriormente à sedimentação do Grupo Bauru, a erosão que se efetivou na área, durante o cenozóico, destruiu grande parte desta cobertura sedimentar, não permitindo, assim, a definição do seu limite original (Figura 19).

Com o término, entre o final do senoniano e o paleoceno, dos processos sedimentares e magmáticos, esculpiu-se a uniforme superfície de erosão Sul-Americana. Esta superfície foi soerguida, epirogenicamente, às bordas da bacia (nordeste e leste), a cerca de 1.000 metros acima do nível do mar.

LEGENDA

-  Limites das áreas-fontes de soerguimentos marginais às bordas (principalmente) e nas porções interiorizadas da bacia do Paraná.
-  Limite inferido das áreas-fontes.
-  Zonas de falhas atuando como limite tectônico.
-  Poço Petrobrás.

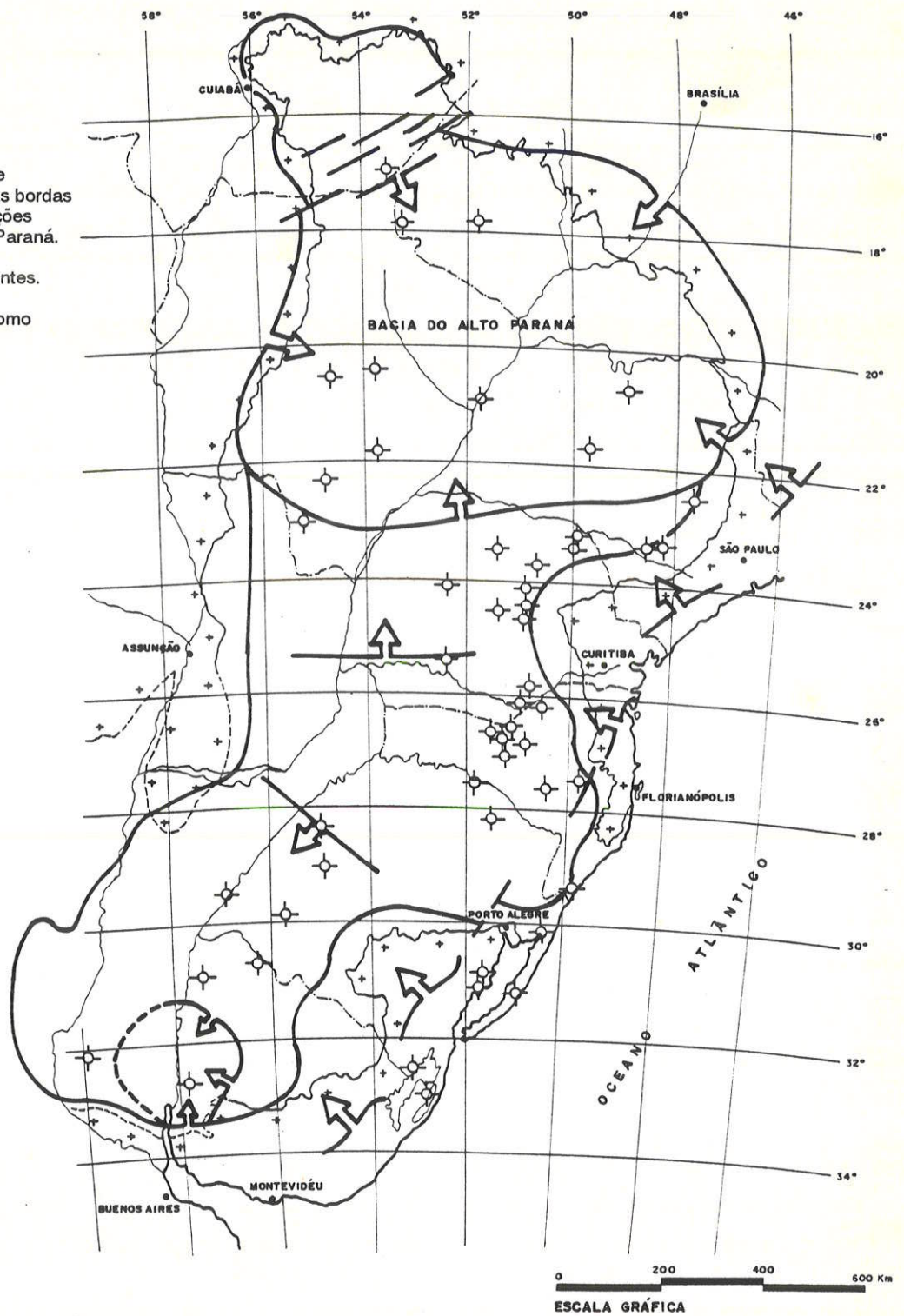
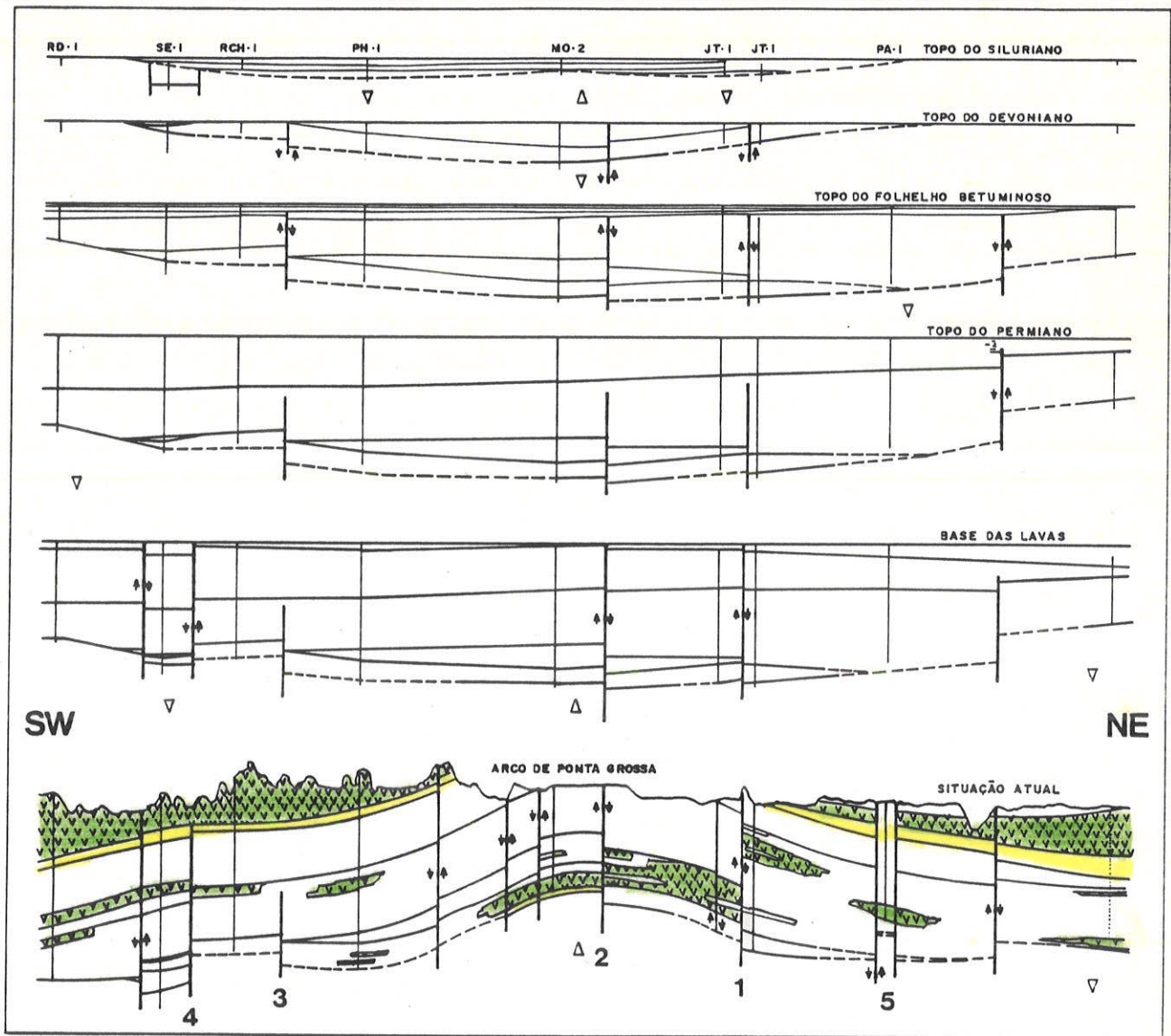





FIGURA 18 – MAPA PALEOTECTÔNICO NO FIM DO CRETÁCEO SUPERIOR DA BACIA DO PARANÁ (Compilado de NORTHFLEET et. al., 1969).



LEGENDA

-  Derrames basálticos e soleiras de diabásio (magmatismo toleítico).
-  Migrações dos depocentros.
-  Movimentos verticais de blocos - zonas de falha.

- Zonas de Falha**
- 1 - Guapilara
 - 2 - São Jerônimo/Curiúva
 - 3 - Caçador
 - 4 - Taxaquara
 - 5 - Mogi-Guaçu/Dourados

FIGURA 19 – SEÇÕES PALEOESTRUTURAIS COM DIREÇÃO GERAL SW-NE (“STRIKE”), ILUSTRANDO A EVOLUÇÃO TECTÔNICA DA BACIA DO PARANÁ (PETROBRÁS, 1986).

IV - SISTEMAS AQÜÍFEROS

IV. SISTEMAS AQÜÍFEROS.

Em hidrogeologia, o termo sistema aqüífero pode ser conceituado como um conjunto de camadas e/ou de formações geológicas distintas, que apresentam características hidrodinâmicas similares e hidráulicamente interconectadas, compreendendo as áreas de recarga, trânsito e descarga.

Na região em estudo, a concentração de fluoreto nas águas subterrâneas, até então constatada, refere-se à área de ocorrência das unidades litoestratigráficas mesozóicas da bacia do Paraná. Essas unidades constituem, essencialmente, no Paraná, dois amplos sistemas aqüíferos: **Botucatu** e **Serra Geral**. Nestes, a forma e o modo de ocorrência da água subterrânea difere substancialmente. O sistema Botucatu é constituído por duas unidades aqüíferas contínuas, extensas e uniformes, predominantemente arenosas, abrangendo as Formações Pirambóia e Botucatu. O sistema Serra Geral é representado pelos derrames basálticos e os "diferenciados ácidos" da Formação Serra Geral, constituindo um meio aqüífero descontínuo, heterogêneo, fortemente anisotrópico, com permeabilidade fissural.

No meio fraturado, para o reconhecimento e a delimitação de áreas relativamente mais produtoras, a influência de fatores naturais, condicionantes do modelo regional de circulação e armazenamento da água subterrânea, é decorrente do estudo das feições estruturais condicionantes da drenagem e da topografia, espessura dos derrames, tipo de rocha e espessura do solo (FRAGA, 1986; REBOUÇAS & FRAGA, 1988).

No contexto regional, os derrames basálticos comportam-se como substrato relativamente impermeável do aqüífero Caiuá sobreposto e, ao mesmo tempo, como unidade confinante do sistema aqüífero Botucatu, subjacente. Porém, localmente, junto ou próximo às áreas dos principais traços de drenagem, há possibilidades de interconexão hidráulica entre os aqüíferos, em face da ocorrência de fraturas e/ou discontinuidades interderrames.

1. SISTEMA AQÜÍFERO BOTUCATU.

A análise litoestratigráfica das formações correspondentes ao sistema aqüífero Botucatu, permite antever diferenças sutis nas características granulométricas e texturais dos seus fácies propriamente ditos. O fácies Eólico (Formação Botucatu – topo do sistema aqüífero) é caracterizado pela notável homogeneidade de suas propriedades granulométricas, texturais e mineralógicas, sendo, hidrogeologicamente, o mais importante, pelas expressivas permeabilidades vertical e horizontal. O fácies Flúvio-Lacustre (Formação Pirambóia – base do sistema aqüífero) é granulométrica e litologicamente di-

ferenciável. As condições de formação em meio aquoso, em conformidade com as intensidades dos regimes deposicionais, lhe conferem propriedades hidrogeológicas distintas. A heterogeneidade, neste caso, se notabiliza pela alternância de níveis argilosos que interferem na relação permeabilidade vertical/permeabilidade horizontal, onde a primeira é reduzida, a despeito da pequena espessura dos níveis argilosos (FRAGA, 1980).

Mineralogicamente, segundo SOARES (1973), o arcabouço do aquífero Botucatu é essencialmente silicoso. Na base do aquífero (Formação Pirambóia), cerca de 90% dos seus constituintes são grãos de quartzo e, no topo (Formação Botucatu), esses grãos chegam a alcançar 97%. Os demais componentes leves da fração arenosa são: feldspato (5-10% Formação Pirambóia e 3-8% Formação Botucatu); micas (menos de 11%) e fragmentos de rocha (menos de 1%). O cimento é a base de SiO_2 e/ou limonita, quimicamente precipitada.

A baixíssima freqüência de minerais pesados, feldspatos, micas e ausência de fragmentos de rocha, acima mencionados, revela que o material da área-fonte já deveria ter passado por um ou mais ciclos de sedimentação. Por isso, não é prematuro supor que a área-fonte dos sedimentos fluviais da Formação Pirambóia em parte provenha dos depósitos de bordo das bacias Estrada Nova e Itararé (fácies Aquidauana).

O sistema aquífero Botucatu, em face das suas características sedimentológicas, bem como do condicionamento geoestrutural da bacia do Paraná, que lhe proporciona condições de proteção e confinamento, constitui, seguramente, a maior reserva de água subterrânea do continente Sul-Americano. Segundo a TAHAL GEOPESQUISADORA BRASILEIRA (1972), esse sistema aquífero apresenta valores de permeabilidade (K) da ordem de 2 a $4 \cdot 10^{-4}$ cm/s e de transmissividade (T) de até $1,27 \cdot 10^2$ cm²/s.

Um importante estudo hidrogeológico, de avaliação regional da bacia do Paraná, foi realizado por REBOUÇAS (1976). O autor destaca, principalmente, aqueles aspectos relativos à avaliação das reservas e os custos de exploração do aquífero, bem como das características técnicas gerais das captações.

É importante também mencionar os trabalhos realizados pelo DAEE (1979; 1983), nos quais, a partir de um inventário sistemático dos poços construídos no Estado de São Paulo, o sistema aquífero Botucatu é caracterizado, em áreas com distintos condicionamentos hidrogeológicos, quanto ao potencial explorável, demanda, volume d'água extraída e propriedades hidráulicas.

Os resultados alcançados revelam importantes reservas de água. Entretanto, as conclusões registradas por esses trabalhos são ainda insuficientes para o devido conhecimento das taxas de recarga e da hidrodinâmica do aquífero. Mesmo assim, em função da extensão do aquífero, quase um milhão de quilômetros quadrados, abrangendo o Brasil, o Paraguai, a Argentina e o Uruguai, permitiria estimar que lhes seja extraí-

do de dezena de milhares de poços, um caudal estuendo, superior a 10 bilhões de m^3 /ano. Tal vazão seria suficiente para abastecer, em função das taxas de demandas até então calculadas, uma população de quase 143 milhões de habitantes. A área do aquífero, potencialmente disponível em território brasileiro, abasteceria uma população próxima a um bilhão de habitantes. Observa-se, contudo, que a população atual, correspondente à mesma, não ultrapassa os 45 milhões de habitantes.

Em algumas áreas do Estado de São Paulo, das quais se dispõem de um número maior de informações levantadas com consistência, constata-se que os valores de transmissividade (T) variam, nas regiões confinadas do aquífero, de $0,35 \cdot 10^2$ a $0,93 \cdot 10^2$ cm^2/s e, para condições freáticas, situam-se entre $0,06 \cdot 10^2$ a $0,02 \cdot 10^2$ cm^2/s (TEISSEDRE et. al., 1982; SILVA, 1983).

O coeficiente de permeabilidade aparente (K), calculado com base nos dados de transmissividade e espessura penetrada, situa-se entre $2,4 \cdot 10^{-4}$ cm/s a $4,5 \cdot 10^{-3}$ cm/s (SILVA, 1983). Anteriormente, REBOUÇAS (1976), sistematizando as características hidráulicas dos principais aquíferos da bacia do Paraná, ressalta as excelentes propriedades hidráulicas do aquífero Botucatu, que fornece valores para o coeficiente de permeabilidade variando entre 10^{-2} e 10^{-3} cm/s .

No caso acima, de qualquer forma é importante ressaltar que os valores do coeficiente de permeabilidade, obtidos a partir dos ensaios de bombeamentos de poços tubulares profundos, dependem, além do condicionamento geológico da área, de outros fatores, tais como: espessura saturada, características hidráulicas dos diferentes meios e técnicas de perfuração. Talvez esse último fator, em face das características técnicas dos poços tubulares profundos, construídos principalmente na década de setenta, na bacia do Paraná, seja o mais importante. Um conjunto de operações é programado para corrigir o que se denomina genericamente de "dano" à formação produtora. Este efeito é notadamente acentuado em poços mal construídos e é possível que, neste caso, todos os poços apresentem "danos" em graus diferenciados.

Quanto aos valores do coeficiente de armazenamento (S), constata-se, em função do grau de confinamento do aquífero, valores que variam entre 10^{-4} a 10^{-6} e de 10^{-1} para condições de aquífero livre (TEISSEDRE et. al., 1982).

Segundo REBOUÇAS (1988), na porção central da bacia do Paraná, em função do seu condicionamento geoestrutural, amplas condições de artesianismo são conferidas ao aquífero Botucatu. Na região Norte, o nível de artesianismo do aquífero pode atingir cotas altimétricas da ordem de 500 m, baixando progressivamente para o Sul, onde se registram valores de até 100 m acima do nível do mar. As capacidades específicas atingem $25 m^3/h.m$, com valor médio da ordem de $10 m^3/h.m$.

Quanto ao sentido de fluxo das águas subterrâneas, observa-se, segundo GILBOA et. al. (1976), uma resultante para sudoeste, em direção ao eixo central da bacia

do Paraná. As regiões de descarga do aquífero localizam-se nas áreas dos litorais dos Estados de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul (SE) e na Argentina (NE).

No Estado do Paraná, a área reportada ao aquífero Botucatu é de 138.345 km². Desta, a área de afloramento (recarga) abrange uma superfície de aproximadamente 1.950 km²; a área de confinamento corresponde a 136.395 km².

Os aspectos geométricos e estruturais da bacia do Paraná determinam, regionalmente, para o aquífero Botucatu, conforme se pode visualizar na Figura 20, o seguinte condicionamento potenciométrico no Estado do Paraná:

- a. **Áreas interiorizadas da bacia** – nível potenciométrico varia de 530 a 350 m acima do nível do mar.
- b. **Áreas de bordo da bacia** – nível potenciométrico varia de 1.120 a 700 m acima do nível do mar.

O conhecimento do nível potenciométrico, que determina a viabilidade técnica de aproveitamento do aquífero, foi fundamentado por meio da plotação de inúmeros dados do aquífero Botucatu em um mapa-base. As informações foram obtidas pelo levantamento de pontos d'água característicos do aquífero, conforme atestam os resultados das análises físico-químicas das amostras coletadas.

Os pontos d'água se dividem em surgências naturais e poços tubulares profundos, estando os últimos localizados nas áreas de bordo da bacia, ou sobre a área de recarga do aquífero. As surgências naturais foram constatadas em áreas mais centrais da bacia, notadamente no compartimento do rio Iguaçu. Uma boa parte das surgências naturais já são aproveitadas para fins turísticos. Alguns dados são fornecidos por perfurações profundas, realizadas pela Petrobrás, para prospecção de hidrocarbonetos na bacia do Paraná.

Diante dos estudos realizados, depreende-se que o movimento da água subterrânea se dá dos bordos para o centro da bacia. Assim, num percurso médio de 500 km, admite-se que ocorram perdas de carga consideráveis, as quais, sob condições de fluxo regional, são estimadas, inicialmente, como sendo da ordem de 0,7 m/km. O cálculo do valor para cada compartimento hidrogeológico é uma tarefa difícil e requer, na verdade, a perfuração de poços tubulares profundos junto às áreas de interesse.

2. SISTEMA AQUÍFERO SERRA GERAL.

Com respeito às características hidrogeológicas do aquífero Serra Geral, os estudos até então efetuados por FRAGA (1986) e REBOUÇAS & FRAGA (1988) permitiram, em função da diagnose das variáveis condicionantes na forma de armazenamento e circulação da água subterrânea, dividir essa unidade aquífera, no Estado do

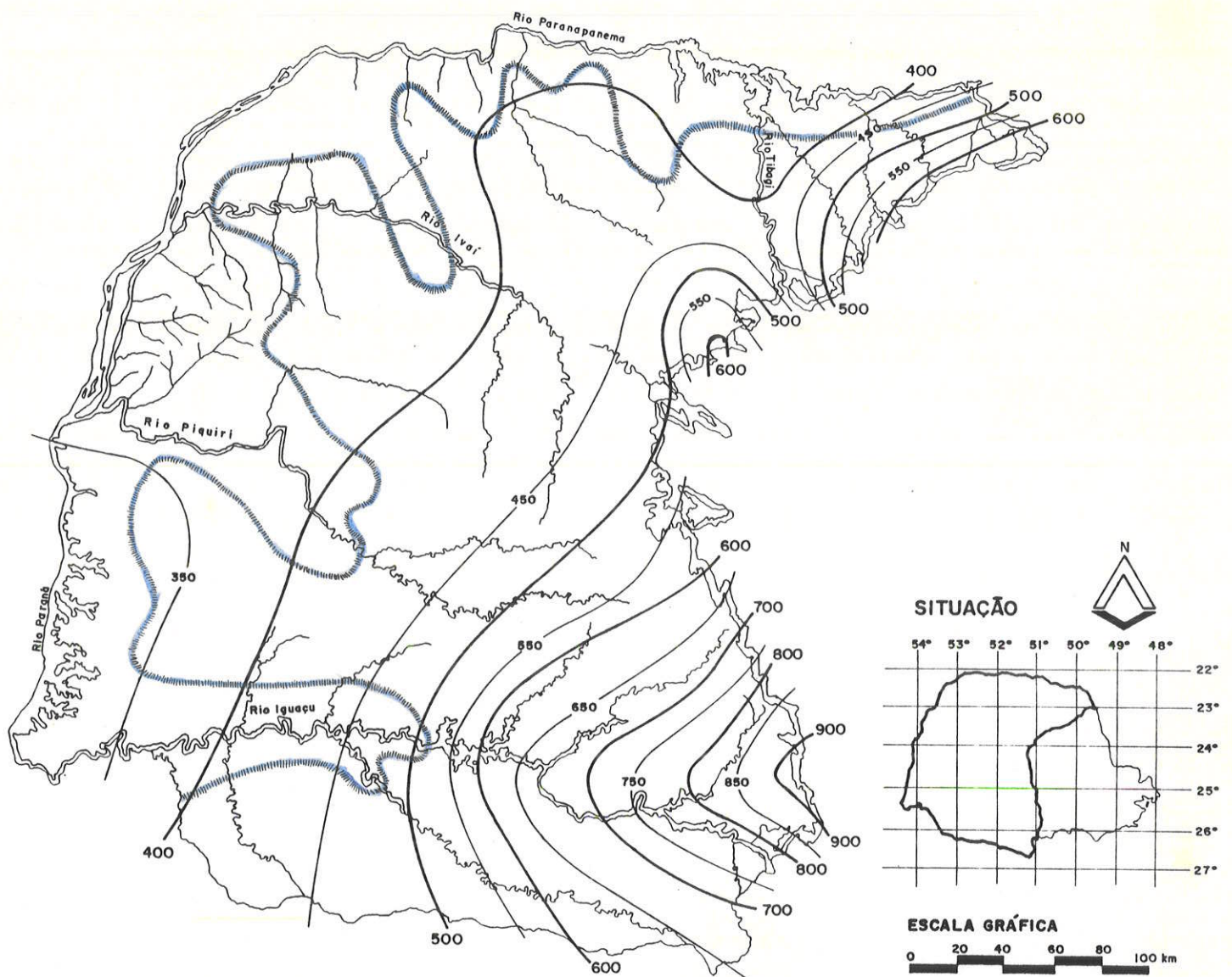


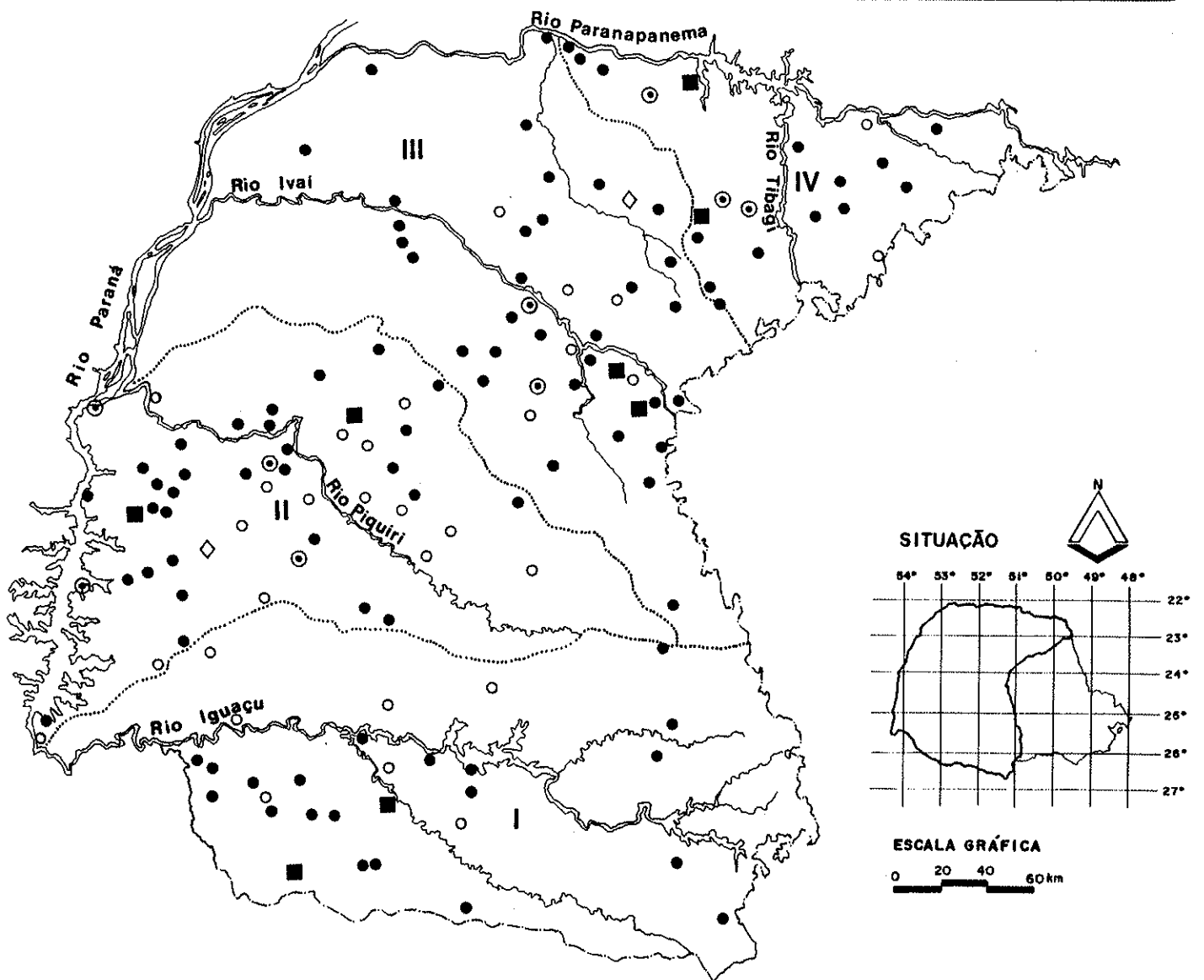
FIGURA 20 – MAPA DA SUPERFÍCIE POTENCIOMÉTRICA DO SISTEMA AQUÍFERO BOTUCATU NO ESTADO DO PARANÁ.

Paraná, em duas subprovíncias: **Serra Geral Sul** e **Serra Geral Norte**. A subprovíncia Serra Geral Sul abrange a bacia do rio Iguaçu e a subprovíncia Serra Geral Norte abrange, notadamente, as bacias dos rios Piquiri e Ivaí (Figura 21).

A interpretação dos dados, a partir das curvas acumulativas de probabilidade logaritmo normal de capacidade específica – Serra Geral Norte e Serra Geral Sul (Figura 22), vem fundamentar essa subdivisão, pois o valor da mediana da capacidade específica Norte é 6,5 vezes maior do que o da capacidade específica Sul (Norte = 1,53 m³/h.m; Sul = 0,235 m³/h.m).

Por outro lado, confrontando os dados globais das médias de três intervalos de profundidade dos poços considerados com a **razão capacidade específica/coluna d'água do poço**, para ambas as áreas em questão, observa-se que há uma diferenciação apreciável nos graus de inclinação das retas – Figura 23 –, obtidas por meio da análise de regressão, refletindo assim, o grau de anisotropia do aquífero. Para o subcompartimento Serra Geral Norte, a tendência do parâmetro calculado, que tem a dimensão da velocidade, ilustra o comportamento de um meio fraturado com reservas exploráveis bem mais promissoras do que o subcompartimento Sul (FRAGA, 1986).

No Quadro 1 apresenta-se, sumariamente, os tópicos relevantes no zoneamento do sistema aquífero Serra Geral, no Estado do Paraná.



LEGENDA

- Linha divisória de unidade hidrogeológica.
- IV Unidade hidrogeológica: (I) Iguaçu; (II) Piquiri; (III) Ivaí; (IV) Tibagi.
- Drenagem principal.
- 1 Poço (●); 2 Poços (○); 3 Poços (⊙); 4 Poços (■); 5 Poços (◇).

FIGURA 21 – DENSIDADE DOS DADOS CADASTRADOS NAS SUBUNIDADES HIDROGEOLÓGICAS DA FORMAÇÃO SERRA GERAL (FRAGA, 1986).

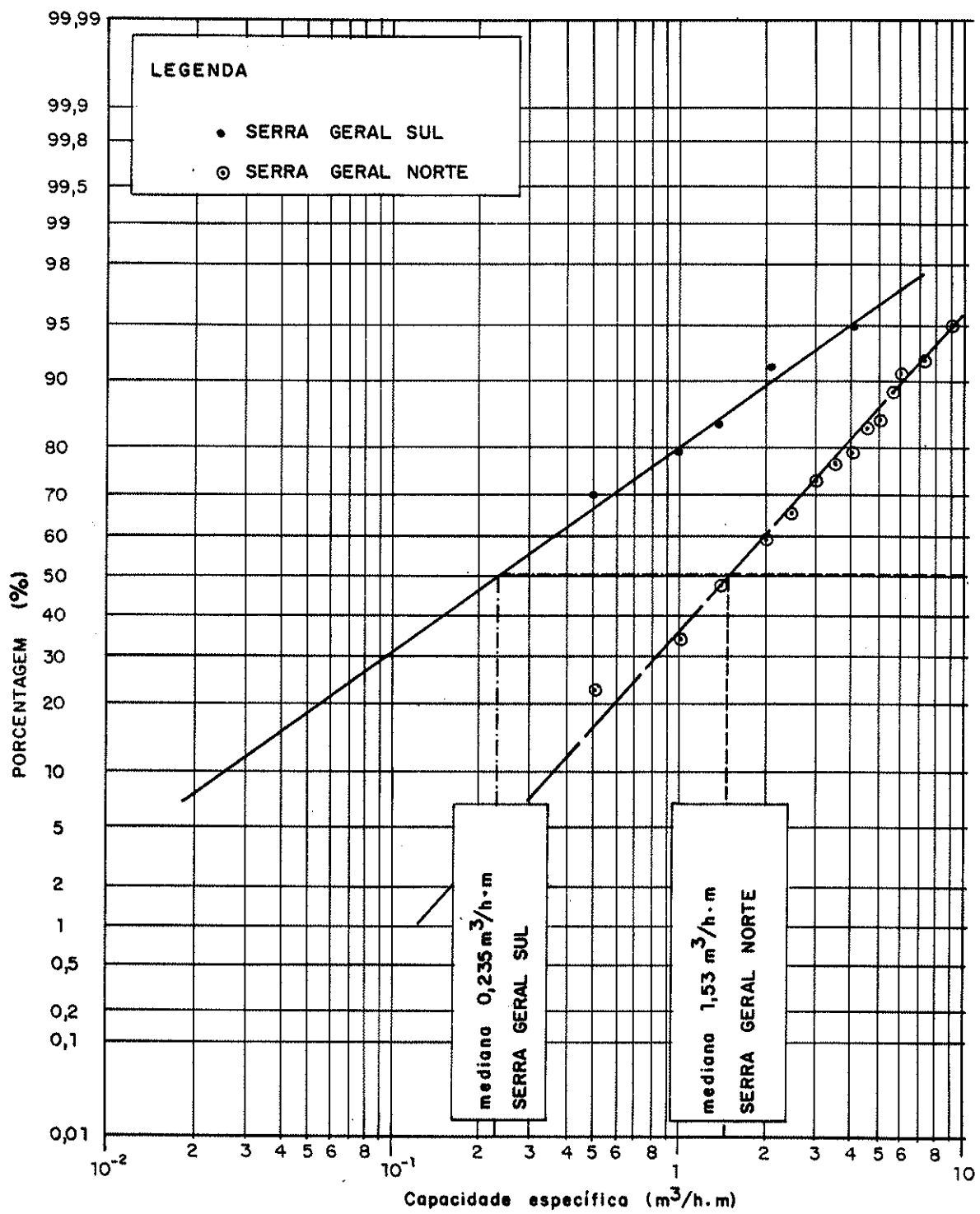


FIGURA 22 – CURVA ACUMULATIVA DE PROBABILIDADE LOGARITMO NORMAL DA CAPACIDADE ESPECÍFICA – SERRA GERAL NORTE E SERRA GERAL SUL (FRAGA, 1986; REBOUÇAS & FRAGA, 1988).

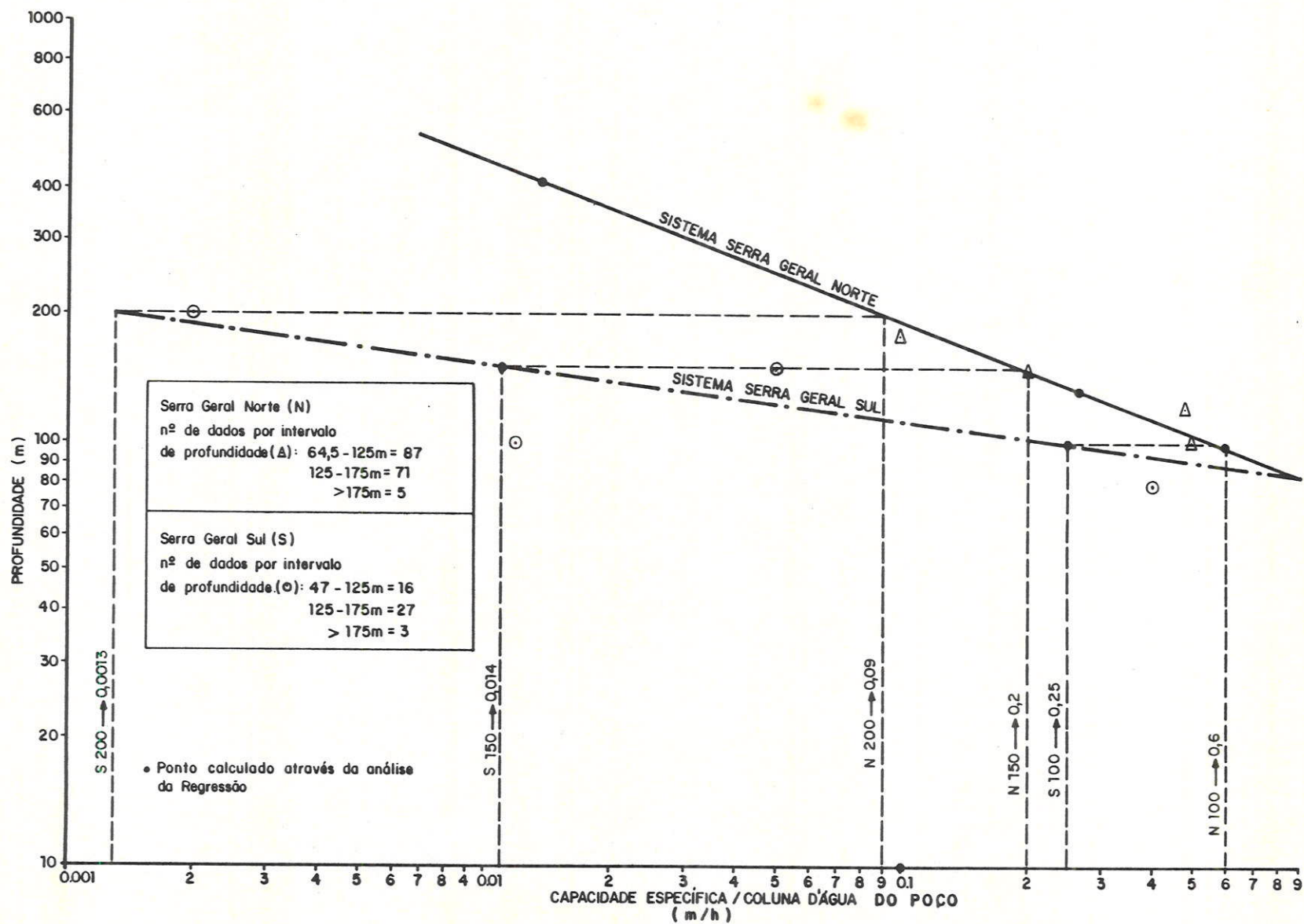


FIGURA 23 – INTERVALOS DE PROFUNDIDADES “VERSUS” CAPACIDADE ESPECÍFICA/COLUNA D'ÁGUA DO POÇO PARA OS COMPARTIMENTOS SERRA GERAL NORTE E SERRA GERAL SUL (FRAGA, 1986).

QUADRO 1 – DIAGNOSE DAS VARIÁVEIS CONDICIONANTES NO ZONEAMENTO DO SISTEMA AQUÍFERO SERRA GERAL NO ESTADO DO PARANÁ (Compilado de FRAGA, 1986).

SERRA GERAL NORTE	SERRA GERAL SUL
<ol style="list-style-type: none"> 1. Espessura média dos derrames: (\bar{x}) = 30 m. 2. Derrames com zonas de desgaseificação bem desenvolvidas. Estruturas vacuolares de pequeno e grande porte que, associadas a feições estruturais, conferem ao aquífero amplas condições de armazenamento e circulação da água subterrânea. A vazão média de 165 poços selecionados é de 42 m³/h. 3. Manto de alteração com espessuras da ordem de 10 a mais de 30 m (fator que desempenha importante papel no mecanismo de recarga deste meio fraturado). 4. Modelado de relevo suavizado (derrames basálticos se apresentam sob a forma de amplas colinas, com pequenas amplitudes, topos extensos e aplainados, vertentes com perfis retilíneos e convexos). 5. Nas regiões junto ou próximo ao arco de Ponta Grossa, os derrames basálticos sofreram, estruturalmente, modificações consideráveis com o soerguimento da área e com as intrusivas básicas. Embora, nestas condições, este meio fraturado apresente anisotropia muito acentuada, a elevada produtividade dos poços está relacionada ao grau de fraturamento mais acentuado dos derrames, cujas variações dos valores de direção das linhas de fraturamento, na região, sugerem, inclusive, repetição de movimentos tectônicos em várias épocas geológicas. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Espessura média dos derrames: (\bar{x}) = 50 m. 2. É possível que as boas estruturas armazenadoras presentes nas unidades Piquiri e Ivaí, principalmente, tenham sofrido um processo intenso de dissecação, propiciando o afloramento de derrames mais antigos e espessos. A vazão média de 45 poços selecionados é de 10,68 m³/h. 3. Espessura do manto de alteração inferior às unidades da Serra Geral Norte. 4. Área, de modo geral, geomorfologicamente mais recortada, apresentando vales profundos e de escarpas abruptas (áreas com interflúvios estreitos, configurando condições limitadas de armazenamento). 5. Os resultados mais satisfatórios, e que são raros, estão relacionados apenas a fraturamentos de importância regional, reflexo provavelmente das forças originadas durante o soerguimento do arco de Ponta Grossa e das condições especiais do processo de dissolução dos basaltos. Nas áreas de ocorrência dos "diferenciados ácidos", os resultados da produtividade dos poços se acentuam mais em relação à subprovíncia Norte. Isso porque o comportamento dessas rochas, em relação ao intemperismo e às estruturas originadas pelo tectonismo, não é similar aos basaltos. As estruturas características de base e de topo dos derrames basálticos, tão importantes no armazenamento e circulação da água subterrânea, não são reconhecíveis tanto no condicionamento das lavas de composição ácida, como intermediárias.

V - FÁCIAS HIDROGEOQUÍMICOS

V. FÁCIES HIDROGEOQUÍMICAS.

No Estado do Paraná, as características hidrogeoquímicas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral são, aqui, a partir da análise e interpretação de poucas centenas de dados disponíveis, introdutoriamente avaliadas. Estes dados, apresentados na Figura 24, referem-se, principalmente, a fontes e poços tubulares que penetraram parcial ou totalmente nas Formações Serra Geral e Botucatu.

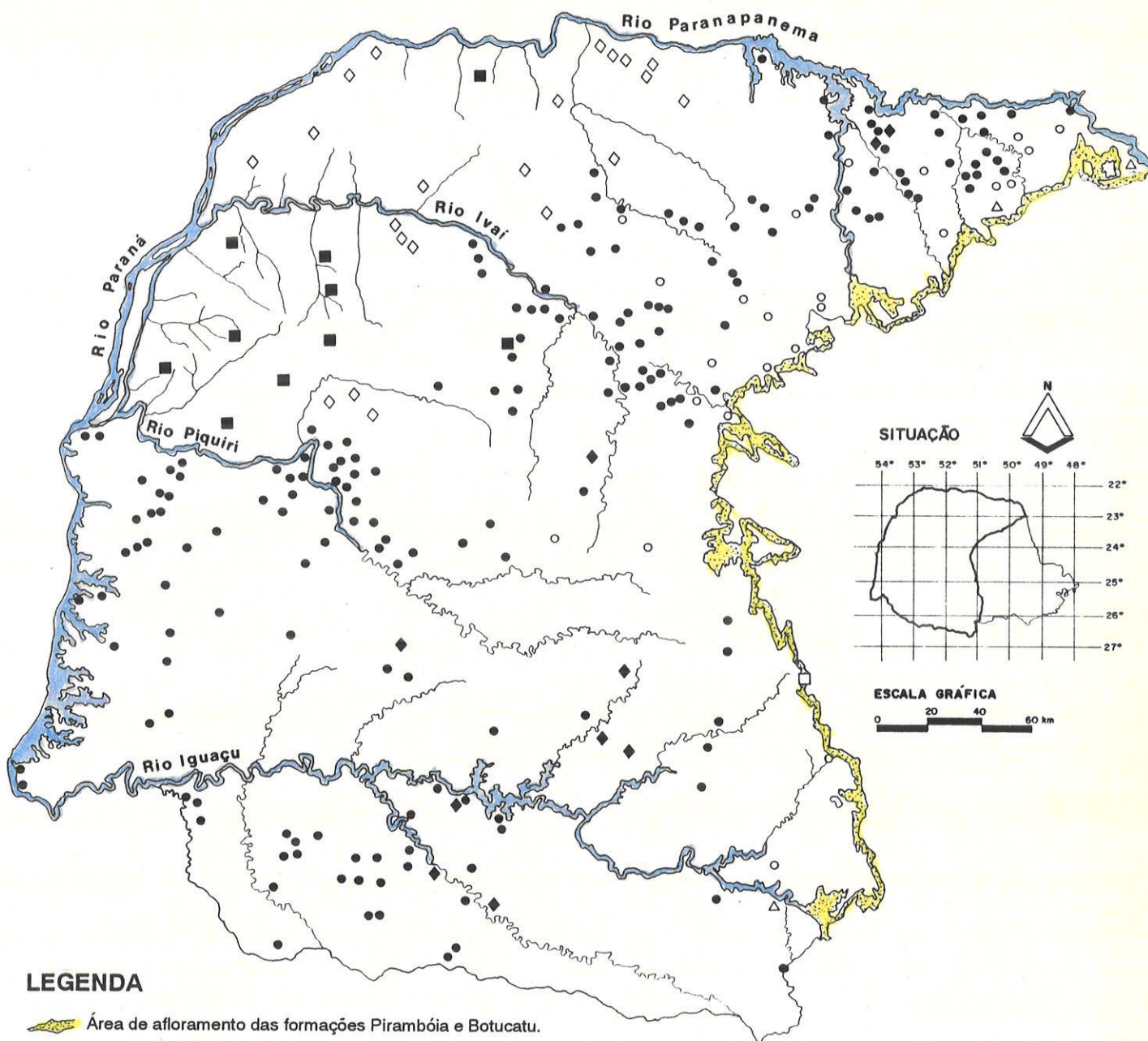
Em face do condicionamento geoestrutural da bacia do Paraná, as condições de acessibilidade ao aquífero Botucatu, sotoposto, são substancialmente dificultadas. As informações disponíveis não estão uniformemente distribuídas, principalmente ao longo de sua ampla área de confinamento. Entretanto, podem elas refletir, hidrogeologicamente, as condições de fluxo local e regional do aquífero, uma vez que são procedentes de poços localizados sobre: área de recarga do Botucatu, na franja de contato deste com as rochas vulcânicas da Formação Serra Geral (condições de pequeno confinamento) e nas porções interiorizadas da bacia do Paraná (áreas de grande confinamento).

Com respeito ao aquífero Serra Geral, é importante ressaltar que muitas variáveis estão envolvidas na caracterização da composição química das águas subterrâneas da grande província toleítica da bacia do Paraná. Além disso, os seus tipos, em termos de distribuição, petrografia e litoquímica, são ainda tão pouco conhecidos, que os estudos até então desenvolvidos conduzem freqüentemente apenas a generalizações, e não a regras específicas (FRAGA, 1986).

Diante do que foi anteriormente abordado, foi possível, se bem que em caráter preliminar, estimar a evolução geoquímica dos referidos sistemas aquíferos e suas implicações (variação e concentração de elementos) decorrentes dos distintos condicionamentos hidrogeológicos.

Tendo em conta a simplicidade do método de amostragem, e considerando que não foram aplicadas técnicas de preservação química da água, para que ocorresse a estabilização dos elementos dissolvidos durante o período de transporte e de armazenamento das amostras, é bem possível que alterações tenham ocorrido na composição química original destas águas.

De modo geral, parâmetros, principalmente como pH e CO₂, apresentam valores diferentes dos reais em função do efeito de fatores, como: equipamento utilizado nos ensaios de bombeamento – bombas submersas ou sistemas "air-lift" – variações na profundidade do nível da água nos poços; tempo de exposição das amostras às condições de superfície locais de pressão e temperatura, etc. Entretanto, correlacionando-se os parâmetros calculados para as condições anteriormente referidas, chega-se a conclusões importantes.



LEGENDA










-  Área de afloramento das formações Pirambóia e Botucatu.
-  Drenagem principal.
-  Poço – Perfil Litológico Serra Geral.
-  Poço – Perfil Litológico Serra Geral/Botucatu/Pirambóia.
-  Poço – Perfil Litológico Bauru Indiferenciado/Serra Geral.
-  Poço – Perfil Litológico Bauru Indiferenciado.
-  Poço – Perfil Litológico Botucatu/Pirambóia.
-  Fonte Termal.
-  Fonte.

FIGURA 24 – DENSIDADE DOS DADOS HIDROGEOQUÍMICOS CADASTRADOS NO ESTADO DO PARANÁ – SISTEMAS AQUÍFEROS BOTUCATU E SERRA GERAL.

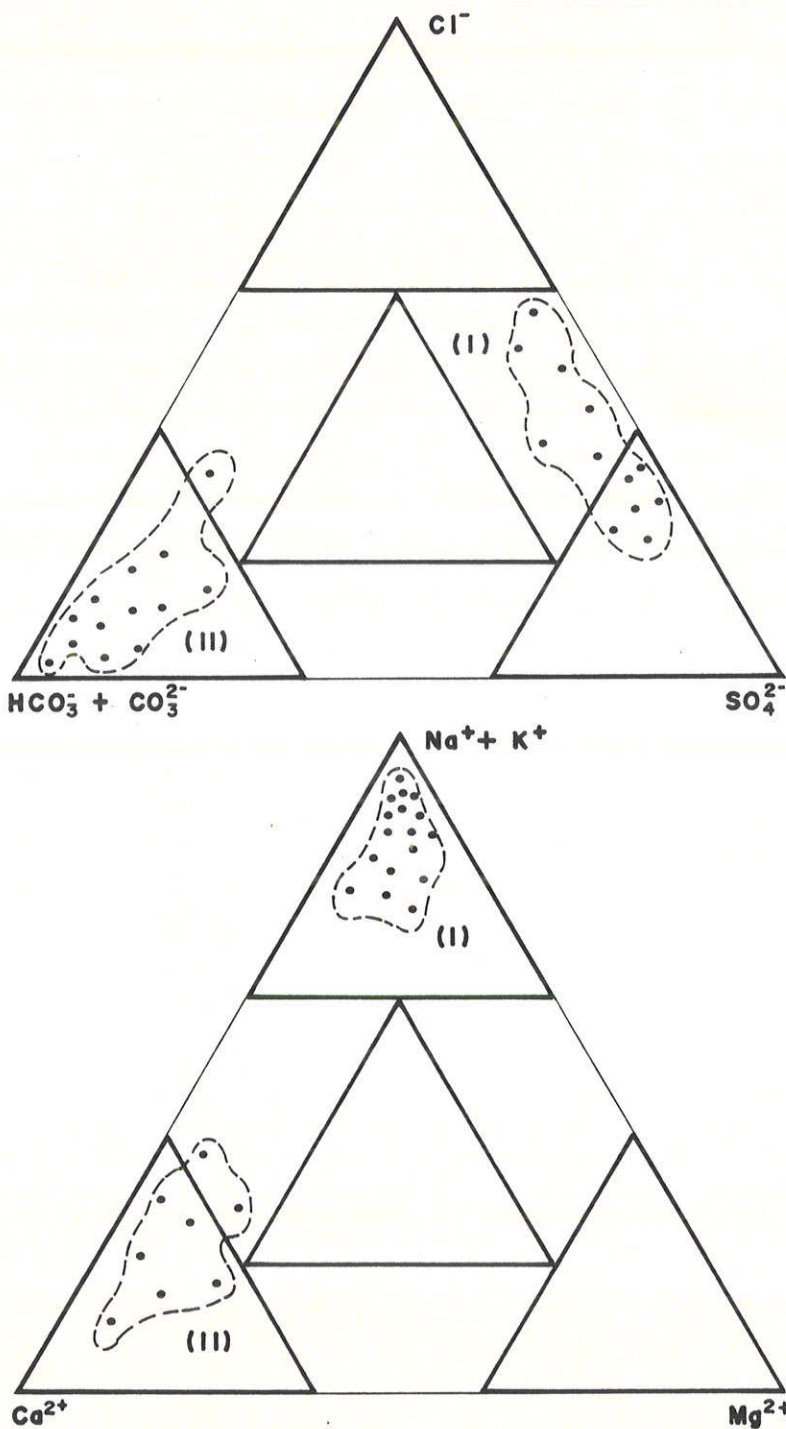
Por outro lado, cumpre ressaltar o fato de o estudo ora introduzido não permitir, ainda, uma caracterização química regional detalhada dos sistemas aquíferos ora tratados, porque, embora sejam os dados disponíveis submetidos a um exame minucioso, não são suficientes para identificar as variações temporais e de distribuição espacial dos íons. Por isso mesmo, sugere-se, mais adiante, o procedimento de estudo que deverá ser conduzido não só para fornecer uma visão das características qualitativas das águas subterrâneas desses aquíferos e de suas adequações aos diversos fins, como também para caracterizar os seus zoneamentos em outras áreas de similaridade geológica.

1. BOTUCATU – TIPOLOGIA E ORIGEM DOS FÁCIES HIDROGEOQUÍMICAS.

Na Figura 25 – Diagrama de Piper Modificado – é apresentada a classificação química das águas subterrâneas procedentes de 25 poços perfurados no aquífero Botucatu no Estado do Paraná. Através desta representação gráfica, é possível chegar-se às seguintes conclusões:

- a. A área (I) de concentração de pontos representa as condições de fluxo regional do aquífero Botucatu. As águas são do tipo $\text{SO}_4^{2-} \text{Cl}^- \text{Na}^+$. Correspondem, na verdade, à perfuração de poços em áreas de grande confinamento do aquífero e/ou sob condições de estagnação de fluxo. Particularmente, esse último caso é decorrente da compartimentação que a bacia do Paraná sofreu com o soerguimento de estruturas marginais e da área central, bem como já foi mencionado anteriormente, da ocorrência de múltiplas fases de injeção magmáticas a elas associadas.
- b. A área (II) de concentração de pontos representa as condições de fluxo local do aquífero Botucatu, sob forte influência climática. As águas são do tipo $\text{HCO}_3^- \text{Ca}^{2+}$, correspondendo à perfuração de poços nas áreas de recarga do aquífero e adjacências.

Nas áreas de recarga (fluxo local), o clima exerce uma influência indiscutível no condicionamento hidrogeoquímico dos aquíferos. Considerando, neste caso, a natureza do clima (úmido), quimicamente, a água que se infiltra no solo é controlada inteiramente pelo CO_2 dissolvido a partir da biomassa. Na zona do manto de intemperismo há geração de ácidos orgânicos que, sob efeito dos processos de hidrólise, produz, indistintamente HCO_3^- . A concentração de STD – sólidos totais dissolvidos – é baixa, caracterizando uma atividade de renovação contínua da água subterrânea, através de rochas intensamente lixiviadas.



(I) Água $\text{SO}_4^{2-}\text{Cl}^-\text{Na}^+$ – Fluxo Regional

Botucatu sob condições de grande confinamento e/ou relacionado às áreas de estagnação de fluxo, decorrentes da compartimentação que a bacia do Paraná sofreu com o soerguimento de estruturas marginais e da área central, bem como devido à ocorrência de múltiplas fases de injeção magmática a elas associadas ($\text{STD} = \geq 200$ a $+ 1000$ mg/l).

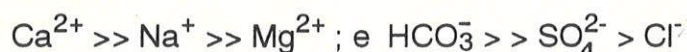
(II) Água $\text{HCO}_3^-\text{Ca}^{2+}$ – Fluxo Local

Áreas de recarga do Botucatu e adjacências (Influência climática – $\text{STD} = \leq 100$ mg/l).

DIAGRAMA DE PIPER MODIFICADO

FIGURA 25 – CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO SISTEMA AQUÍFERO BOTUCATU NO ESTADO DO PARANÁ.

Nas condições acima referidas, o aquífero Botucatu apresenta, hidrogeoquimicamente, uma tipologia análoga ao aquífero Serra Geral. As águas são predominantemente bicarbonatadas cálcicas ($\text{HCO}_3^- \text{Ca}^{2+}$), observando-se a seguinte relação química:



Entenda-se que, com referência às águas $\text{HCO}_3^- \text{Ca}^{2+}$, há evidências, em alguns casos, de pequenas contribuições das rochas efusivas da Formação Serra Geral e, em outros, a água subterrânea encontra condições de armazenamento junto aos arenitos "intratrapps". Estes arenitos, embora apresentem constituição litológica análoga ao fácies Eólico do aquífero Botucatu, têm suas condições de recarga muito limitadas. Constituem, na verdade, corpos isolados, muitas vezes de comportamento aquífugo. Os processos de silicificação que são observados no topo desses arenitos, decorrem dos efeitos do metamorfismo termal originado pelo vulcanismo fissural.

Sob condições de confinamento, em face do tempo de residência da água, a distância dos pontos de recarga e o aumento gradativo da temperatura, os processos de dissoluções físico-químicos dos elementos maiores aumenta substancialmente. Assim, enquanto nas áreas de bordo da bacia (flanco leste), próximo ou junto às áreas de recarga do aquífero, os teores de STD atingem valores que oscilam de 100 a 300 mg/l, nas porções interiorizadas da mesma, o grau de mineralização da água chega a ultrapassar valores de 1.000 mg/l de STD. As águas, inicialmente classificadas como $\text{HCO}_3^- \text{Na}^+$, passam gradualmente para sulfatadas (SO_4^{2-}) e/ou cloretadas sódicas ($\text{Cl}^- \text{Na}^+$).

Para essa condição, observa-se a seguinte relação química:



No que tange à influência do trapeamento natural da água, gerado pelo condicionamento geoestrutural da bacia do Paraná, que foi fortemente influenciada pela tectônica do embasamento, há a se acrescentar que as zonas axiais de arqueamento da bacia sofreram a atuação mais acentuada dos processos de erosão e/ou não deposição. Os litotipos correspondentes a esse ciclo de sedimentação na bacia, nessas áreas, não foram depositados, ou foram parcial ou totalmente removidos.

Os perfis litológicos de alguns poços, notadamente Borrazópolis (área de pequeno confinamento do aquífero Botucatu, fortemente estruturada – zona central do arco de Ponta Grossa), Londrina (área de grande confinamento do aquífero Botucatu, localizada ao norte da zona axial do arco de Ponta Grossa) e Maringá (área de grande

confinamento do aquífero Botucatu, fortemente estruturada – porção central do arco de Ponta Grossa), apresentados na Figura 26, ilustram os efeitos acima mencionados. Nelles, o fácies Eólico do aquífero Botucatu foi parcial ou totalmente removido. O arcabouço do aquífero Botucatu é, assim, essencialmente representado pelo fácies Flúvio-Lacustre, sotoposto, cuja maior fração de contingente argiloso propicia, pela capacidade de troca de íons e decomposição, em sobreposição aos outros fatores, a formação de fácies hidrogeoquímicos distintos, mesmo para aqueles pontos próximos e/ou geograficamente não tão distantes da área de recarga do aquífero.

Os estudos geotérmicos, hidroquímicos e isotópicos, realizados no Estado de São Paulo, em áreas de similaridade geológica, reforçam os resultados aqui apresentados. Nesse sentido, merecem ser destacados, entre outros, os estudos de geotermia realizados por TEISSEDRE & BARNER (1981), hidroquímicos e isotópicos publicados por GALLO (1977); GALLO & SINELLI (1980); SZIKSZAY et. al. (1981); SILVA et. al. (1982); SILVA (1983) e, mais recentemente, KIMMELMANN et. al. (1986). De modo geral, a integração desses estudos trouxe à luz uma compreensão mais detalhada dos mecanismos de circulação e mineralização das águas subterrâneas do aquífero Botucatu, na porção brasileira da bacia do Paraná. Os resultados alcançados permitem, sumariamente, chegar-se às seguintes conclusões:

- a. O aumento da temperatura da água de 22°C a 63°C (máximo constatado) com a profundidade de confinamento do aquífero (600 m acima do nível do mar, a leste, na borda da bacia e 1.500 m abaixo do nível do mar, a oeste, na região do Pontal do Paranapanema) é devido ao grau geotérmico natural (1°C/35 m). TEISSEDRE & BARNER (1981) propõem, inclusive, a seguinte relação entre a temperatura (T) e a profundidade (P) do topo do aquífero: $T (^{\circ}\text{C}) = 0,0282 P (\text{m}) + 22$.
- b. As águas do aquífero Botucatu, no Estado de São Paulo, segundo SILVA (1983) e KIMMELMANN et. al. (1986), são originárias, principalmente, das infiltrações pluviométricas que ocorrem nas áreas de afloramento do aquífero. A sua evolução hidroquímica é determinada pelas condições de confinamento do aquífero, pelas direções e sentidos preferenciais de fluxo e pelo tempo de residência da água. A composição química original das águas ($\text{HCO}_3\text{Ca}^{2+}$) evolui para HCO_3Na^+ e, nas regiões de extremo confinamento, a água é do tipo $\text{Cl}^-\text{SO}_4^{2-}\text{Na}^+$. Para essa última condição, a idade da água, determinada pelo método ^{14}C , a partir da precipitação de HCO_3^- e/ou CO_3^{2-} dissolvido na água, é da ordem de 30.000 anos.
- c. A variação dos teores dos isótopos estáveis ^{18}O , ^2H e ^{13}C nas águas subterrâneas asseguram, segundo SILVA (1983), a suposição de possíveis oscilações climáticas nas diferentes épocas de recarga do aquífero Botucatu.

Borrazópolis



LATITUDE: 23°56'16"S
LONGITUDE: 51°35'46"W
ALTITUDE: 530,0 m.

Perfil Litológico (síntese):

Formação Serra Geral (0,0-278 m) – representada por cinco derrames de basalto, com espessura média (\bar{x}) = 51,2 m, distribuídos da seguinte forma: (12-124 m; 124-150 m; 150-194 m; 194-226 m; 236-278 m).

Observada a ocorrência de arenito "intratrap" no intervalo de 226-236 m de profundidade.

Formação Pirambóia (278-330 m) – penetração parcial. A formação, neste ponto da bacia do Paraná, é reconhecida por: arenito branco, fino, argiloso, com grãos subarredondados, apresentando níveis concrecionários à base de CaCO_3 .

OBSERVAÇÃO: área de pequeno confinamento do aquífero Botucatu, fortemente estruturada (zona central do arco de Ponta Grossa).

Base da Formação Serra Geral

Topo da Formação Pirambóia.

0 20 50m



Londrina



LATITUDE: 23°21'49"S
LONGITUDE: 51°11'14"W
ALTITUDE: 450,0 m

Perfil Litológico (síntese):

Formação Serra Geral (0,0-846 m) – 26 derrames com espessura média (\bar{x}) = 33 m, distribuídos da seguinte forma: 09-49 m; 49-92 m; 92-120m; 120-162 m; 162-249 m; 249-285 m; 285-301 m; 301-347 m; 347-361 m; 361-379 m; 379-402 m; 402-418 m; 418 - 454 m; 454-474 m; 474-496 m; 496-536 m; 536-556 m; 556-574 m; 574-597 m; 597-608 m; 608-648 m; 648-699 m; 699-748 m; 748-784 m; 784-828 m; e 828-846 m, intercalados com arenitos "intratrap" nos seguintes intervalos de profundidade: 647-648 m; 745-748 m; 750-751 m; e 784-785 m.

Formação Botucatu (846-884 m) – arenito laranja claro, ortoquartzítico, médio, com grãos subarredondados, texturalmente liso fosco, na base, a partir de 857 m de profundidade, ocorre arenito branco, ortoquartzítico, médio a grosseiro (fácies torrencial) com grãos subarredondados, liso fosco, ocorrendo também grãos mamelonares e sacaróides.

Formação Pirambóia (884-956 m) – arenito branco, argiloso, fino, observando-se muitas concreções calcíferas, com tamanho variando de 2 a 10 mm.

OBSERVAÇÃO: área de grande confinamento do aquífero Botucatu, fortemente estruturada; situada ao norte da zona axial do arco de Ponta Grossa.

Base da Formação Serra Geral

Topo da Formação Botucatu

Topo da Formação Pirambóia

Formação Rio do Rasto
(o furo penetrou 12 m nesta formação).

Poço surgente

0 40 80m

Maringá



LATITUDE: 23°20'26"S
LONGITUDE: 51°55'19"W
ALTITUDE: 405,0 m

Perfil Litológico (síntese):

Formação Serra Geral (0,0-1066 m) – 32 derrames com espessura média (\bar{x}) = 33,18 m, distribuídos da seguinte forma: 4-10 m; 10-36 m; 36-64 m; 64-73 m; 73-96 m; 96-135 m; 135-182 m; 182-202 m; 202-241 m; 241-267 m; 267-278 m; 278-286 m; 286-302 m; 302-324 m; 324-378 m; 378-385 m; 385-418 m; 418-479 m; 479-494 m; 494-513 m; 513-596 m; 596-634 m; 634-712 m; 712-776 m; 776-806 m; 806-834 m; 834-847 m; 848-890 m; 890-933 m; 935-946 m; 946-958 m; 958-1000 m; e 1001-1066 m), intercalados com arenitos "intratrap" nos seguintes intervalos de profundidade: 847-848 m; 933-935 m; e 1000-1001 m.

Formação Pirambóia (1066-1166 m) – arenito cinza claro, muito fino, argiloso, mal selecionado, com grãos subangulosos, ocorrendo cimento à base de CaCO_3 , intercalado com arenito branco com níveis amarelados, fino à médio, de aspecto ortoquartzítico, calcífero.

OBSERVAÇÃO: constata-se que, na área em estudo, a Formação Pirambóia se acha intrudida por rocha ígnea básica de aspecto gabróide, nos seguintes intervalos: 1122-1124 m; 1132-1138 m; 1141-1143 m; e 1166-1167 m (extremidade inferior do furo).

Formação Pirambóia

Intrusiva ígnea básica

0 80 120m

Área de grande confinamento do aquífero Botucatu, fortemente estruturada (porção central do arco de Ponta Grossa).

Poço surgente.

FIGURA 26 – PERFIS LITOLÓGICOS DE POÇOS QUE ATINGIRAM O SISTEMA AQUIFERO BOTUCATU EM ÁREAS COM DISTINTOS CONDICIONAMENTOS HIDROGEOLÓGICOS.

Nesse caso, o clima originalmente quente e úmido, sofrendo influência do último período glacial ocorrido no hemisfério Norte passa, gradativamente, a frio e seco, adquirindo, progressivamente, as características atuais.

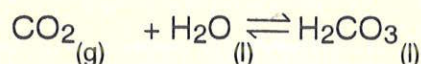
2. SERRA GERAL – TIPOLOGIA E ORIGEM DOS FÁCIES HIDROGEOQUÍMICOS.

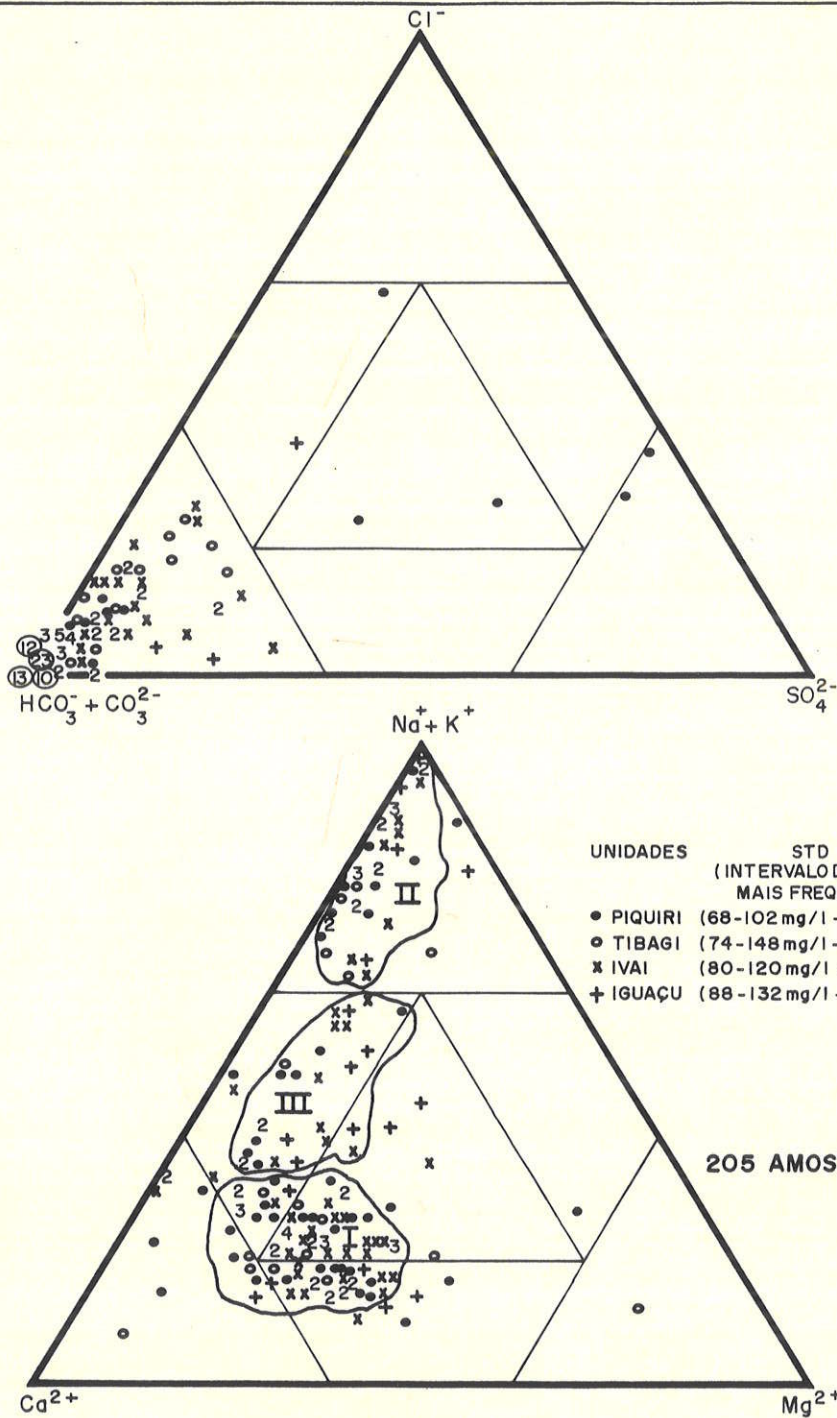
A tipologia da água do sistema aquífero Serra Geral é ilustrada na Figura 27, onde é representada a classificação triangular de PIPER (1944) – modificada, de 205 amostras analisadas, procedentes das unidades Iguazu, Piquiri, Ivaí e Tibagi, no Estado do Paraná. Por meio dessa representação é possível obter-se uma visão sucinta das características químicas das águas do sistema aquífero Serra Geral como um todo. Da análise dessa representação gráfica, podem-se extrair os seguintes fatos: há dois campos preferenciais de concentração de pontos, o que vem a caracterizar dois fácies hidrogeoquímicos perfeitamente diferenciáveis; o grupo (I) de águas $\text{HCO}_3\text{Ca}^{2+}$ e o grupo (II) de águas HCO_3Na^+ . Entre esses dois grupos há o grupo (III), que se caracteriza por apresentar águas $\text{HCO}_3\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}$ (FRAGA, 1986).

O fácies de águas $\text{HCO}_3\text{Ca}^{2+}$ apresenta, de modo geral, menor concentração de sais, com valores de STD a 104°C de 85 mg/l – valor médio do intervalo de classe mais freqüente, extraído dos quadros que ilustram a composição média das águas subterrâneas das unidades investigadas. Esse fácies representa, na verdade, em termos de freqüência, a composição química mais característica do aquífero ora estudado no Estado do Paraná.

Por outro lado, há de se ressaltar que, na formação dos três fácies antes mencionados, o $\text{HCO}_3\text{Ca}^{2+}$ e o $\text{HCO}_3\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}$ têm ampla relação com a natureza das estruturas armazenadoras dos derrames basálticos e com sua litoquímica (FRAGA, 1986). Segundo RÜEGG (1975), a composição mineralógica normativa das rochas basálticas da bacia do Paraná evidencia que sua cristalização se processou a partir de magma de natureza toleítica, saturado ou supersaturado, como tem sido, direta ou indiretamente, admitido em diferentes áreas da província petrológica, onde as rochas já foram anteriormente estudadas.

No processo de infiltração da água proveniente das precipitações há geração e dissociação do ácido carbônico (H_2CO_3), segundo as seguintes reações:





- (I) Águas típicas do meio basáltico fraturado.
- (II) Águas de poços da Formação Serra Geral, cujas principais contribuições estão relacionadas ao aquífero Botucatu, subjacente.
- (III) Águas de poços da Formação Serra Geral, localizados em pontos geograficamente mais distantes das possíveis áreas de recarga.

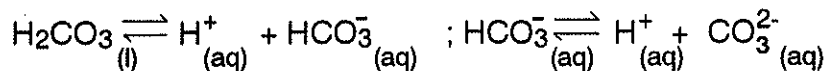
DIAGRAMA DE PIPER MODIFICADO

UNIDADES	STD (INTERVALO DE CLASSE MAIS FREQUENTE)
● PIQUIRI	(68-102 mg/l - 31,43%)
○ TIBAGI	(74-148 mg/l - 37,93%)
× IVAI	(80-120 mg/l e 120-160 mg/l - 25,0%)
+ IGUAÇU	(88-132 mg/l - 47,06%)

205 AMOSTRAS

NOTA: os números representam o valor da superposição de amostras no ponto indicado, independentemente das unidades pesquisadas.

FIGURA 27 – CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO SISTEMA AQUIFERO SERRA GERAL NO ESTADO DO PARANÁ (FRAGA, 1986).



O caráter ácido imposto à água pelo processo de carbonatação, que constitui uma modalidade do processo de reação hidratação/hidrólise, dissolve os minerais formadores de rocha (plagioclásios – andesina e labradorita, principalmente, e clinopiroxênios), produzindo uma carga residual, responsável pela formação dos argilominerais, e outra, solúvel, que contribuem gradualmente para o enriquecimento das águas em Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe , SiO_2 e HCO_3^- , principalmente.

Participa, também, da formação do fácies de águas $\text{HCO}_3^- \text{Ca}^{2+}$, de forma não menos importante, a natureza mineralógica das faixas vacuolares dos basaltos (FRAGA, 1986). Neste caso, a calcita, associada a alguns dos minerais do grupo das zeólitas constitui o mineral secundário mais comum que ocorre, preenchendo, parcial ou totalmente, essas estruturas.

Já na formação do fácies de águas $\text{HCO}_3^- \text{Na}^+$, a composição química das águas subterrâneas se distancia ainda mais da composição mineralógica dos derrames da bacia do Paraná. A formação desse fácies parece estar mais relacionada às influências locais do aquífero Botucatu, subjacente, do que àqueles poços que captam águas das áreas dos “diferenciados ácidos”. A análise geológica de um número considerável dos pontos de localização dos poços, cujas águas se enquadram neste fácies, revela áreas cujos condicionamentos topográfico e estrutural permitem ampla interconexão hidráulica entre os aquíferos Botucatu e Serra Geral.

Com respeito ao fácies de águas $\text{HCO}_3^- \text{Ca}^{2+} \text{Mg}^{2+}$, os dados ora disponíveis indicam, em termos de evolução hidrogeoquímica regional do aquífero, ser possível a sua formação a partir do fácies de águas $\text{HCO}_3^- \text{Ca}^{2+}$. As águas destes apresentam um grau de mineralização mais acentuado, e os poços, dos quais as amostras são procedentes, estão localizados em pontos mais distantes das possíveis áreas de recarga (FRAGA, 1986).

Por fim, considerando que as águas do meio basáltico fraturado são essencialmente $\text{HCO}_3^- \text{Ca}^{2+}$ e/ou $\text{HCO}_3^- \text{Ca}^{2+} \text{Mg}^{2+}$, para avaliar o processo de mineralização da água, decorrente da presença do HCO_3^- , apresenta-se, na Figura 28, a correlação deste ânion com o somatório dos sólidos totais dissolvidos. Os intervalos de confiança dos coeficientes de intersecção e inclinação (α , β), obtidos a partir da equação $Y (\Sigma \text{ íons}) = 32,9443 + 1,4013 (\text{HCO}_3^-)$, admitem um elevado coeficiente de correlação ($r = 83,75\%$).

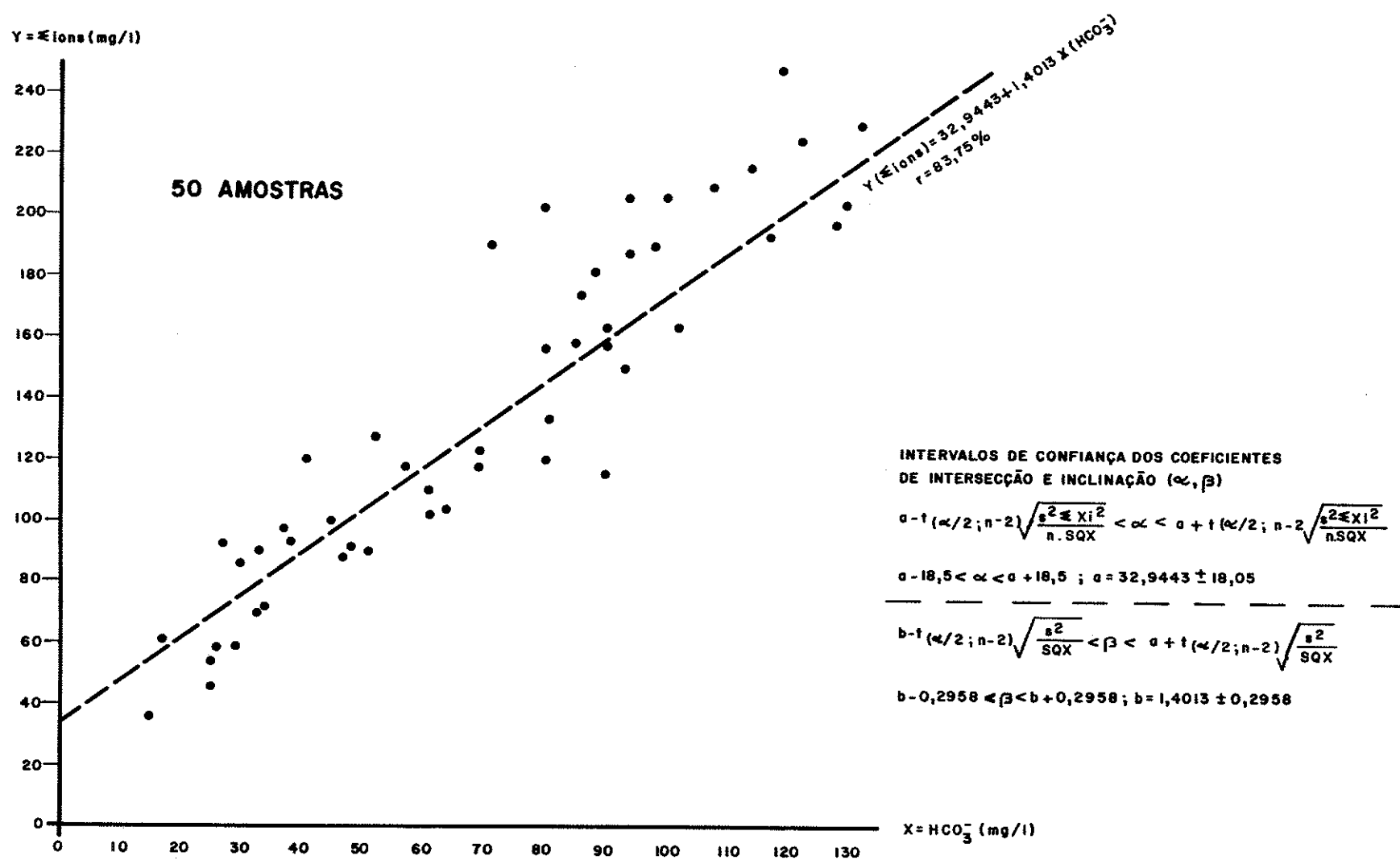


FIGURA 28 – ELEMENTOS QUÍMICOS DISSOLVIDOS EM FUNÇÃO DO TEOR DE HCO_3^- (FRAGA, 1986).

**VI - HIPÓTESES SOBRE A ORIGEM E MODO DE
OCORRÊNCIA DAS ÁGUAS FLUORETADAS
DOS SISTEMAS AQUÍFEROS BOTUCATU E
SERRA GERAL DA BACIA DO PARANÁ**

VI. HIPÓTESES SOBRE A ORIGEM E MODO DE OCORRÊNCIA DAS ÁGUAS FLUORETADAS DOS SISTEMAS AQUÍFEROS BOTUCATU E SERRA GERAL DA BACIA DO PARANÁ.

1. HIDROGEOQUÍMICA DO FLÚOR.

Para uma melhor compreensão será apresentada a seguir uma síntese sobre o modo de ocorrência, as implicações e os fundamentos da hidrogeoquímica do flúor. Mesmo que a literatura disponível sobre este assunto seja relativamente ampla, não apresenta muitos pontos de referência à compreensão dos problemas. Julga-se, pois, oportuno mencionar aqui, pelo menos os conceitos, fatores e comprovações experimentais, necessários à introdução de estudos mais aprofundados.

1.1 Generalidades.

Embora, aparentemente, seja o flúor considerado um elemento raro, ele se encontra amplamente disperso na natureza. Ele é o 13º elemento mais abundante da crosta terrestre, com valor médio, na litosfera, da ordem de 700 ppm.

Na natureza, o flúor é o mais eletronegativo e o mais leve elemento da família dos halogênios. Quimicamente é um dos elementos mais reativos, formando ligações geralmente estáveis com grande número de elementos. Na formação dos minerais, o seu raio iônico ($1,33\text{Å}^0$) permite substituição com OH^- e O^{2-} .

Embora pertença à família dos halogênios, não é, classicamente, um elemento volátil, diferindo também daqueles quanto às suas propriedades físicas e químicas (raio iônico e reatividade). Por isso, seu conteúdo, tanto em rochas sedimentares como na hidrosfera, pode ser derivado do intemperismo das rochas ígneas. Os processos intempéricos são, assim, amplamente responsáveis pela ocorrência do flúor na hidrosfera e asseguram sua contínua precipitação a partir da água do mar para os sedimentos.

Tanto o flúor como o cloro são constituintes que estão associados à presença de fluidos hidrotermais, originados no interior da crosta terrestre. Na verdade, os fluidos estão presentes em todas as partes da crosta terrestre e são de alta importância nas transformações mineralógicas. Eles são agentes do metamorfismo, porque sendo quimicamente ativos, tomam parte nas reações. Particularmente, segundo HELGESON (1969); BARNES et. al. (1969); e WHITE et. al. (1981), o flúor e o cloro são elementos importantes no transporte de metais através da formação de complexos de metais com haletos e, por ionização dos ácidos HF e HCl, no metassomatismo, esses elementos

participam da composição química dos fluidos hidrotermais associados aos processos magmáticos, metamórficos e de formação de minérios (MEYER & HEMLEY, 1967).

Estudos mais recentes, de especiação, em rochas ígneas, metamórficas e nos depósitos de minérios, têm proporcionado abundantes evidências observacionais para explicar a ocorrência do flúor nos minerais. Termodinamicamente, a participação do flúor e do cloro, é condicionada por muitas variáveis. A incorporação desses elementos nos minerais é fortemente influenciada pela temperatura, pressão, pH e composição do fluido (ZHU & SVERJENSKY, 1991).

Por outro lado, o flúor, juntamente com a água, exerce considerável efeito na fusão dos silicatos, incluindo ainda efeitos na viscosidade e no equilíbrio das fases minerais (HARDS, 1978; MANNING, 1981; DINGWELL et. al., 1984). A ocorrência de anfibólios e micas ricas em flúor, na parte inferior da crosta terrestre e no manto superior sugere a necessidade da participação do flúor na compreensão das regras das fusões de alta pressão (SMITH et. al., 1981; VALLEY et. al., 1982; BURT et. al., 1982).

Em solução, o flúor não é encontrado em estado livre, apresentando-se sob a forma de fluoreto (F^-). Sendo o mais eletronegativo dos elementos químicos, o flúor forma ligação muito forte com os outros elementos. Por isso, integrado à estrutura dos compostos químicos, é extremamente difícil de ser deslocado ou substituído. Forma complexos solúveis com outros cátions e algumas espécies de minerais de baixa solubilidade, mais ou menos comuns.

1.2 Minerais Potenciais à Ocorrência de Fluoreto nas Águas.

Os minerais de mais ampla ocorrência na crosta terrestre, potenciais à presença de F^- nas águas subterrâneas são os seguintes:

- a. Fluorita – CaF_2 .
- b. Apatita – $Ca_5(F,Cl,OH)(PO_4)_3$.
- c. Anfibólios
Hornblenda – $Ca_2Na(Mg,Fe)^{4+}(Al,Fe,Ti)^{3-}Si_8O_{22}(O,OH)_2$.
- d. Micas
Biotita – $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$.
Moscovita – $K(AlSi_3O_{10})(OH)_8$.
Flogopita – $(AlSi_3O_{10})(OH)_2$.
- e. Argilominerais
Glauconita – $K_2(Mg,Fe)_2Al_6(Si_4O_{10})^3-(OH)_{12}$.
Montmorillonita – $(Al,Mg)_8(Si_4O_{10})_3(OH)_{10}.12H_2O$.
Caolinita – $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$.

Clorita – $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2.Mg_3(OH)_6$.

Halloysita – $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$.

f. Criolita – Na_3AlF_6 .

1.2.1 Fluorita.

É um mineral fluorado, comum, pertencente à classe dos halóides, de baixa solubilidade e contendo 51,3% de cálcio e 48,7% de fluoreto. Os halóides são compostos que se caracterizam pela predominância de íons halogênicos que apresentam raios iônicos elevados, carregados fracamente e de fácil polarização. Essas substâncias constituem, em função da distribuição homogênea das cargas eletrostáticas fracas, os exemplos mais perfeitos de compostos ligados por mecanismo iônico.

1.2.2 Apatita.

Quimicamente, este mineral não é um composto simples, mas se apresenta, na natureza, como um grupo de substâncias de propriedades análogas, cujas reações ainda não foram devidamente esclarecidas. Entre os compostos da série, a fluorapatita é a fase mineral mais comum, de larga ocorrência em rochas ígneas e sedimentares fosfatadas. Mais, propriamente, dependendo de quantos OH^- substituem o F^- na estrutura cristalina, todas as graduações são possíveis entre os extremos da série. Segundo HOFMANN, et. al. (1956), todo o OH^- pode, através do tempo, substituir, irreversivelmente, o F^- contido nas águas do globo, formando, assim, a fluorapatita, que contém, em peso, valores da ordem de 3,77% de flúor.

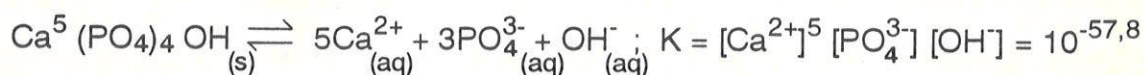
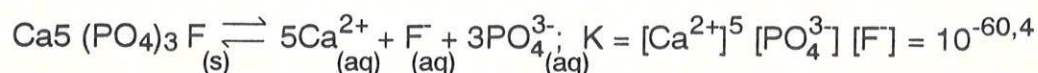
Nos depósitos de fosfatos sedimentares marinhos do proterozóico médio e superior e do cambriano da África e do Brasil, estudados por BOUJO et. al. (1990), constatou-se, através da análise difratométrica, que existe invariavelmente substituição de F^- e OH^- nas apatitas das zonas móveis, afetadas pelo tecto-metamorfismo aí instalado.

A origem dos depósitos ou concentrações de fluorapatita pode ser primária ou secundária. No primeiro caso, os depósitos originam-se a partir de águas marinhas, onde as concentrações de fosfato ocorrem sob condições apropriadas em determinado tempo geológico. No segundo caso, são originadas a partir de processos de remobilização de seqüências mais antigas, tão bem exemplificadas pelas superposições de estratos que ocorrem na borda nordeste do deserto do Saara e da Palestina, acompanhando o arco Mediterrâneo.

É importante mencionar, também, que os minerais desse grupo são resistatos, freqüentemente encontrados em seqüências sedimentares formadas a partir de mais de um ciclo de sedimentação.

Particularmente, segundo BOUJO et. al. (1990), os fosfatos sedimentares marinhos cretáceos e terciários são amplamente conhecidos e explorados desde o início do século, em muitas áreas do globo. Entretanto, as descobertas de depósitos de fosfatos no início da década de 60, em formações geológicas bem estudadas do ponto de vista petrográfico, mineralógico e geoquímico, revelaram a importância dos períodos proterozóicos e cambrianos como geradores de fosfatos.

Quanto à química dos fosfatos, há a ser ressaltado que esta é dificultada pela capacidade dessas substâncias de reagirem com outros elementos, em solução, para formar compostos mais solúveis. Os valores dos produtos de solubilidade da fluorapatita e da hidroxiapatita, exemplificada abaixo, ilustram esta asserção:



1.2.3 Anfibólios.

Entre os anfibólios, a hornblenda é o mineral de mais ampla ocorrência nas fácies petrográficas das rochas ígneas e metamórficas. A composição química desse mineral é intermediária às séries dos minerais ferromagnesianos e calcomagnesianos. Nos anfibolitos, onde a hornblenda é a principal fase mineral, o flúor ocorre, em contraste com os demais tipos petrográficos, comumente substituindo, isomorficamente, o OH⁻. Nessas rochas, freqüentemente o teor de flúor é significativamente mais alto do que nas demais rochas ígneas e metamórficas da crosta terrestre. O fracionamento e/ou a substituição isomórfica, do F⁻ pelo OH⁻, decorrente dos processos de anatexia, gera, inclusive, conforme foi notado por GAVRILIN et. al. (1972) e PAVLENKO (1973), uma deficiência desse elemento em rochas de mais alto grau de metamorfismo (migmatitos).

1.2.4 Micas.

Analogamente, conforme ocorre nos anfibólios, o flúor, nos minerais micáceos, pode substituir, isomorficamente, o OH⁻. Em que pese, na moscovita, o maior número

de OH^- disponível à substituição, observa-se que a biotita contém dez vezes mais flúor na estrutura do que este mineral (CORRENS, 1956). Segundo SERAPHIM (1951) o OH^- na biotita é menos fortemente polarizado do que na moscovita e pode, assim, ser facilmente substituído. Por outro lado, as micas dioctaédricas apresentam menos flúor na estrutura do que as micas trioctaédricas (GUNOW et. al., 1980).

1.2.5 Argilominerais.

Os minerais da família das argilas são produtos de complexos processos geoquímicos, cuja capacidade de troca de íons está relacionada com a sua composição. Eles apresentam camadas com Al^{3+} , O^{2-} e OH^- . Os íons negativos formam octaedros em torno do Al^{3+} . As quantidades relativas de O^{2-} e OH^- , onde o flúor pode ocorrer em substituição parcial, são ajustadas de modo a satisfazer às valências de toda a estrutura.

Estudos realizados por RONOVA et. al. (1974) revelaram que a principal fonte de ocorrência do flúor nas rochas procedentes, tanto das plataformas como dos ambientes geossinclinais, está associado aos argilominerais. São eles, inclusive, os mais eficientes extratores de flúor das águas existentes no globo terrestre.

Em média, estatisticamente, o conteúdo de flúor nos argilominerais varia de 0,5 a 1,2%, decrescendo, entre os minerais de mais ampla ocorrência, na seguinte ordem:

GLAUCONITA → HIDROMICA → MONTMORILLONITA → CLORITA → CAOLINITA → HALLOYSITA (RONOVA et. al., 1974).

Particularmente, no grupo da caolinita o conteúdo de flúor, com freqüência, é relativamente mais baixo, porque, conforme o registro dos estudos de laboratório realizados por HOFMANN et al. (1956), observa-se que a substituição de F^- por OH^- , em solução inferior a 1N, é reversível e parece ser limitada às extremidades e à base das camadas, o que não foi constatado nos argilominerais das demais famílias.

1.2.6 Criolita.

É um fluoreto de sódio e alumínio, pertencente à classe dos halóides, contendo 54,4% de flúor. Este mineral ocorre em massas sob a forma filoniana, em rochas de composição granítica, onde normalmente se encontra associado a minerais de minério.

1.3 Atividade Vulcânica.

Além da ocorrência de fluoreto na família dos minerais de mais ampla ocorrência na crosta, já citados, merece ser mencionada, pela importância que representa, a sua proveniência a partir da atividade vulcânica. A emissão de flúor de fumarolas em regiões de vulcanismo ativo é um fenômeno bem conhecido. Nessas áreas, onde a água é a fase essencial na composição das fumarolas, o flúor freqüentemente se associa a esta, podendo os gases constituir importantes fontes desse elemento em águas naturais. É importante ressaltar também que a atividade vulcânica e de fontes termais em ambientes desérticos produz sais de composições não usuais. Assim, em termos de ocorrência, a massa adicional de flúor, proveniente da atividade vulcânica, constitui uma importante fonte adicional desse elemento nos sedimentos que são transformados, posteriormente, pela atuação de processos geológicos, em rochas de composição granítica.

Segundo RONOVA et. al. (1974), o conteúdo mais alto de flúor nas rochas sedimentares e graníticas das plataformas, quando comparadas com as análogas rochas toleíticas oceânicas da crosta primitiva, confirmam a hipótese de adição de flúor a partir do interior da Terra. Além disso, essa hipótese acorda bem com o ponto de vista de que considerável parte do flúor migra para a superfície terrestre, como constituinte do produto de desgaseificação do manto.

Os dados analíticos de reconhecimento da paragênese mineral, gerada em ambientes hidrotermais, reafirmam, embora não necessariamente, que os minerais aí gerados apresentam um conteúdo mais elevado em flúor do que em outras paragêneses de análoga composição mineralógica, formada pela intervenção de outros processos geológicos. A ampla variação dos teores de flúor, registrados por AMES et. al. (1958) no estudo da química dos argilominerais, confirma a veracidade deste fato.

Segundo AMES et. al. (1958), os teores de flúor em bentonitas de origem hidrotermal chegam a alcançar valores da ordem de 47.500 ppm (4,75%). Os argilominerais da família da montmorillonita revelam também valores da ordem de até 5,18% de flúor, onde se verifica que, aproximadamente, 50% dos OH^- na estrutura dos minerais foram, no ambiente hidrotermal, substituídos por F^- . O estudo da composição química de minerais micáceos, realizados por GUNOW et. al. (1980), revela também que as espécies mineralógicas provindas de veios hidrotermais têm, em média, conteúdos mais elevados em flúor do que as micas primárias.

De conformidade com os resultados apresentados anteriormente, o valor do conteúdo de flúor nas paragêneses minerais pode ser, potencialmente, um importante indicador geoquímico da origem e do ambiente deposicional de muitas argilas e folhelhos.

1.4 Teor Médio de Flúor nas Principais Litologias e Materiais da Crosta Terrestre.

Embora a presença de flúor nos materiais ocorrentes na crosta terrestre não dependa somente, como se abordará mais adiante, da sua concentração original na rocha-mãe, CARPENTER (1969), ANDO et. al. (1971), AKAIWA (1973), RONOVA et. al. (1974) e THOMAS JR (1977) constataram, através da análise química de fácies petrográficas procedentes de diversas áreas do globo terrestre, os teores médios e as variações desse elemento, relacionados na Tabela 2.

A natureza dos dados, resumidamente apresentados na Tabela 2, refere-se à seleção de compilação de uma ampla pesquisa bibliográfica. Dos trabalhos analisados, destaca-se aquele realizado por RONOVA et. al. (1974), onde as rochas do embasamento cristalino da plataforma russa e as coberturas sedimentares foram, em relação ao flúor, pormenorizadamente pesquisadas.

Com respeito à ocorrência de elementos-traço e/ou menores no solo, onde o flúor é detectável em todos os tipos, observa-se, segundo trabalhos publicados por um número considerável de pesquisadores, que existe uma série de variáveis condicionadoras dos mecanismos de mobilização, transporte e deposição desses elementos. A presença no solo de óxidos de Fe e de Mn, matéria orgânica, tipos de minerais argilosos, heterogeneidade granulométrica dos constituintes mineralógicos, condições de pH, formação de complexos e minerais solúveis no solo são, em síntese, os fatores mais relevantes na concentração e no comportamento dos elementos químicos dos perfis dos solos. Os estudos de balanço geoquímico da fase residual, realizados por BARDOSSY & PANTÓ (1973); BOYLE (1976); ROSE et. al. (1979); LEVINSON (1980); MELO JR (1986); KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1985); e KIRCHNER (1989) comprovam isso.

Embora nos estudos de intemperismo, a seleção das amostras e os procedimentos analíticos sejam enormemente dificultados, na reprodução das seqüências evolutivas dos processos geoquímicos da alteração supergênica, constatou-se, especificamente, quanto à ocorrência do flúor nos solos, segundo os trabalhos publicados pelos pesquisadores, acima relacionados, os seguintes tópicos:

- a. O flúor está associado predominantemente aos colóides e argilas (fases minerais neoformadas), onde a alta capacidade de troca de cátions e a adsorção exercem uma considerável influência.
- b. Durante o intemperismo das rochas e a subsequente formação do solo, a ocorrência do flúor é dividida entre as frações químicas móveis e imóveis. O predomínio de uma fração sobre a outra depende, essencialmente, da forma original de ocorrência do flúor na rocha matriz. Em solos desenvolvi-

TABELA 2 – OCORRÊNCIA DE FLÚOR EM LITOLOGIAS E MATERIAIS
EXISTENTES NA CROSTA TERRESTRE.

Litologia	Flúor - Teor Médio (ppm)	Procedência (Natureza do Dado)
Granitóides Arqueano	3.000 (500 - 8.000)	Embasamento cristalino da plataforma russa
Proterozóico Granodioritos	11.800 (2.400 - 60.000) 510	Japão
Rochas máficas e ultramáficas Arqueano Proterozóico	4.800 (3.700 - 5.600) 3.700 (1.000 - 16.000)	Embasamento cristalino da plataforma russa
Basaltos	360	Japão
Xistos e gnaisses Arqueano Proterozóico	4.900 (1.700 - 6.900) 3.800 (1.200 - 7.700)	Embasamento cristalino da plataforma russa
Rochas carbonatadas Arqueano	500	Embasamento cristalino da plataforma russa
Proterozóico Folhelhos	3.100 (2.000 - 4.100) 450 - 2.940 210 - 470	Ambiente marinho Ambiente continental
Sedimentos recentes Argilas	450-1.100 970 (595- 1.234)	Ambiente marinho Ambiente fluvial (Brasil - Amazonas e Paraná; EEUU - Missouri e Brazos)
Siltitos Inalterados Intemperizados	270 530	Japão
Concreções Ferromagnesianas	390 (70-720)	Ambiente marinho

dos sobre rochas onde o flúor faz parte da estrutura principalmente de minerais resistidos como apatita, turmalina e topázio, predominará, no solo, a fase imóvel. Em oposição, quando o flúor ocorre nas rochas como fluorita e minerais micáceos, a fase predominante será, ao longo do processo de formação do solo, a solubilizada.

- c. O flúor apresenta alta solubilidade no ambiente exógeno. Isso é atribuível, nos solos ácidos, à ocorrência de NaF, KF e NH₄F.
- d. O conteúdo de flúor no solo está diretamente relacionado à composição químico-mineralógica do substrato rochoso. O manto de intemperismo de rochas graníticas é, em média, mais rico em flúor do que àquele associado às rochas ultrabásicas.

1.5 Comportamento do Flúor em Função dos Efeitos de Processos Intempéricos, Geoclimáticos e Sedimentológicos.

Os processos de ordem intempérica, geoclimática e sedimentológica desempenham um importante papel na introdução do flúor no ciclo sedimentar. Embora o assunto seja, em termos de ocorrência, amplo e complexo, são poucos os trabalhos sobre geoquímica do flúor que efetivamente contribuam para o esclarecimento dos mecanismos de mobilização, transporte e deposição deste elemento. A compreensão deste tema é substancialmente dificultada pela intervenção de muitos fatores ambientais. Assim, a simples determinação da concentração de flúor em amostras de rochas, não permite a obtenção de conclusões significativas sobre o seu comportamento durante o ciclo sedimentar. Aspectos relacionados à idade, origem e distribuição deste elemento nas rochas sedimentares são obscurizados pela própria formação destas, que, em última análise, refletem a atuação de amplos processos de fracionamentos físico-químicos.

A concentração de flúor na carga solúvel e/ou residual, gerada pelos processos intempéricos, é função, então, de conformidade com o que foi anteriormente abordado, dos aspectos relacionados ao condicionamento mineralógico de uma província petrológica, que é definida pela deposição de sedimentos mais ou menos homogêneos, constituindo, em termos de idade, origem e distribuição, uma unidade natural. De outra forma, o sobre-enriquecimento de flúor, principalmente nas frações mais finas da paragénese de uma província petrológica, está condicionado aos aspectos físico-químicos da sedimentação de bacias. Natureza da rocha-mãe, relevo e clima dos sítios deposicionais, bem como as modificações introduzidas durante o transporte, deposição e diagênese dos sedimentos, são relevantes na concentração deste elemento.

1.5.1 Modelo da Evolução dos Mecanismos de Concentração de Flúor no Sistema Água-Rocha.

Nos trabalhos referentes às interações água e rocha, sob o ponto de vista de uma abordagem de estudo de equilíbrio entre fases sólidas e dissolvidas, não é fácil estabelecer valores reais para o estudo da relação entre estas fases. São muitas as variáveis condicionantes, destacando-se: clima, composição da água de recarga, tempo de residência da água e permeabilidade do meio, que controlam as reações dos íons em solução, e, decorrentemente, a formação dos fácies hidrogeoquímicos. Em outras palavras, caracterizam a proveniência dos elementos químicos e os fenômenos modificadores que ocorrem nos interiores dos aquíferos.

O assunto, ora tratado, é extremamente complexo, carecendo de estudos experimentais mais avançados. Por isso, é oportuno, neste estágio de desenvolvimento da tese, a formulação de um **modelo de estudo** que permita, posteriormente, por meio de evidências diretas, avançar na interpretação dos resultados. Por outro lado, há de se ressaltar que, na natureza, não existe um modelo ideal ou característico que precise as hipóteses de trabalho. Objetivam os modelos a simplificação de um sistema real que facilite o entendimento da análise de ocorrência de fenômenos de interesse.

O modelo da evolução dos mecanismos de concentração de flúor no sistema água-rocha, aqui introduzido, reflete a integração do resultado de uma ampla compilação bibliográfica de trabalhos até então desenvolvidos sobre o comportamento do flúor no ciclo sedimentar. Retrata, também, o referido modelo a expressão das idéias aprofundadas mais adiante, nos temas referentes à proveniência e à paragênese mineralógica do flúor e às teorias sobre a origem e modo de ocorrência desse elemento nas águas do sistema aquífero Botucatu na bacia do Paraná.

Não há dúvidas de que o intemperismo químico é uma fonte significativa de flúor. Do ponto de vista geoquímico, é difícil avaliar quanto do flúor original é retido durante o intemperismo e, posteriormente, transportado para as bacias sedimentares. Entretanto, durante a atuação desse processo há, em princípio, inicialmente, remoção mais intensa de outros elementos. A maior parte do flúor, mobilizado durante o intemperismo, permanece ligada aos argilominerais. De conformidade com LIVINGSTONE (1963), o conteúdo de F^- dissolvido nas águas fluviais exemplifica esse mecanismo, porque é muito baixo, sendo aproximadamente da ordem de 0,1 a 0,2 ppm. Grande parte do flúor mobilizado durante o intemperismo não é assim dissolvido, mas concentrado no ambiente fluvial, na carga em suspensão, que apresenta, em média, teores da ordem de 970 ppm desse elemento. De outra forma, comprovando esta observação, MUN et. al. (1966) sugerem que os sedimentos originalmente formados a partir da deposição de águas doces de lagos têm conteúdo de F^- similar aos sedimentos oceânicos, apesar

de o conteúdo de F^- dissolvido nos lagos ser dez vezes menor que no ambiente marinho.

Diante do que foi anteriormente abordado, constata-se que o **modelo da evolução dos mecanismos de concentração de flúor no sistema água-rocha**, adiante esquematizado (Figura 29), constitui uma eficiente aplicação da físico-química a um problema geológico. A interpretação geoquímica da distribuição e da concentração de um elemento-traço na água não pode, portanto, ser dissociada do meio geológico (tectônica e sedimentação) ao qual o elemento pertence e de que é testemunho.

No caso acima, um fato importante a ser ressaltado é que a presença de um elemento-traço na água não é definida somente pelo seu teor original na rocha, mas também por certas propriedades, tais como: mobilidade iônica, facilidade de migração e de compostos que esse elemento possa formar. Além disso, a fixação e/ou migração do elemento-traço, durante a formação do sedimento, é enormemente influenciada pelas condições de pH e do Eh do meio. Normalmente, grande parte dos elementos químicos são solúveis em soluções ácidas, tendendo a precipitar sob a forma de hidróxidos ou sais básicos à medida que aumenta o pH do meio. Os processos diagenéticos que dão origem à textura diagenética, resultante de modificações pós-deposicionais, com formação de precipitados químicos e alteração dos elementos do arcabouço de seqüências sedimentares, ilustram amplamente este condicionamento hidrogeoquímico.

No modelo da evolução dos mecanismos de concentração do flúor no sistema água-rocha há de ser também lembrado que, sob influência de **clima úmido**, tanto a composição química como mineralógica dos materiais terrígenos de áreas tectonicamente estáveis (plataformas), sofrem distinta diferenciação. Observam-se nos sedimentos, das bordas para o interior das bacias, um aumento gradativo do teor de flúor. Os sedimentos acumulados em áreas de **clima árido** apresentam uma concentração mais elevada de flúor, quando comparadas com aqueles sedimentos gerados em ambientes de climas úmidos.

No contexto acima, há uma relação acentuada entre o conteúdo de F^- e K^+ . Estes elementos são extraídos, inclusive da água do mar, durante a formação e/ou alteração dos argilominerais autigênicos. A concentração de flúor, tanto nas plataformas como nas bacias geossinclinais, aumenta em direção às zonas de maior salinidade. Nestas condições, nos arenitos de bacias áridas das plataformas, uma fração significativa do flúor resulta da precipitação de fosfato e a outra está condicionada à formação de argilominerais.

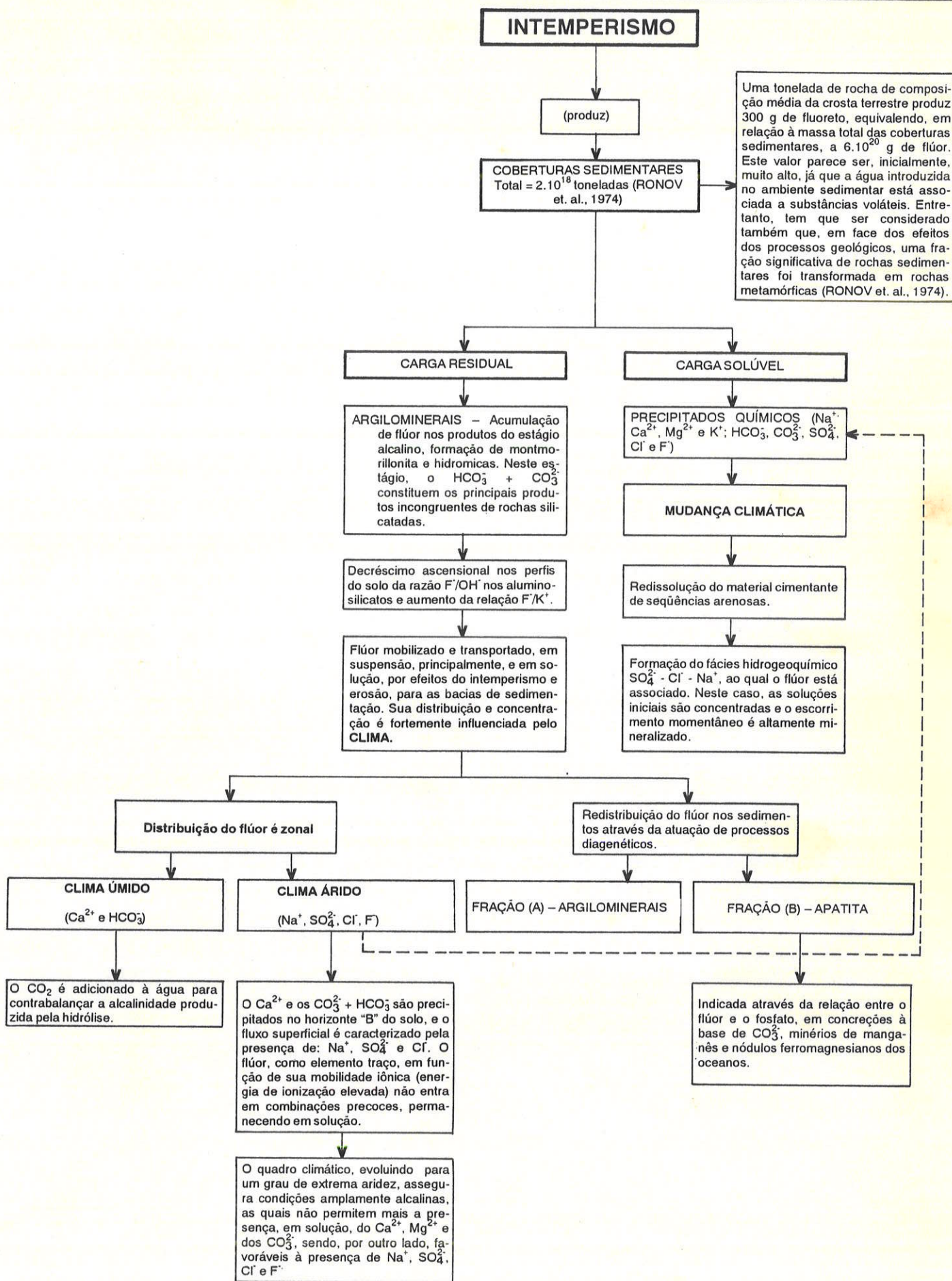


FIGURA 29 – MODELO DE EVOLUÇÃO DOS MECANISMOS DE CONCENTRAÇÃO DO FLÚOR NO SISTEMA ÁGUA-ROCHA.

1.6 Composição Química Geral das Águas Subterrâneas Fluoretadas.

Introdutoriamente, é importante salientar, no que tange à tipologia dos fácies hidrogeoquímicos portadores de flúor, que é geralmente aceito que com o aumento da concentração de OH^- nas águas subterrâneas, há formação de complexos hidrolizados de flúor. Neste caso, ocorrem, especificamente, hidróxidos de baixa solubilidade. Segundo KRAYNOV et. al. (1978), isto é reconhecido experimentalmente e justificado, já que a hidrólise dos complexos fluoretados só é encerrada em águas com pH neutro e, na maioria das soluções alcalinas, o flúor está presente tão-somente como F^- .

As águas subterrâneas, na formação dos complexos com F^- acima mencionadas, contém considerável número de outros elementos, ocorrendo, principalmente, em termos de interação do sistema água-rocha: Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} , Mg^{2+} e Ca^{2+} . Neste caso, os principais ânions, competidores do F^- na formação dos complexos, são: OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e HS^- . Complementando, é importante lembrar, também, que, segundo KRAYNOV et. al. (1978), a distribuição do F^- nas águas subterrâneas é enormemente influenciada pela matéria orgânica. As substâncias orgânicas (ácidos fúlvico e húmico) tem alto peso molecular e exercem múltiplas funções, de notável influência na migração de elementos nas águas subterrâneas.

Na formação dos fácies hidrogeoquímicos, há de se considerar, em termos de concepção química, a ocorrência de F^- em soluções **alcalinas** e soluções **ácidas**.

O conteúdo de F^- em águas subterrâneas, com valores de pH iguais e/ou superiores a 7,5 - 8,0, é da ordem de 10 a 20 mg/l. As concentrações mais elevadas de F^- em águas subterrâneas se referem àquelas que possuem elevado pH. Essa condição, segundo HEM (1970), é necessária para a adsorção e substituição de ânions por F^- nas superfícies dos minerais. De conformidade com HEM (1970), concentrações muito altas de F^- foram verificadas apenas em soluções que não são consideradas como potáveis. Um dos exemplos mais elucidativos, referente à concentração excessiva de F^- em águas subterrâneas, é o poço abandonado, no Arizona, próximo a San Simon, que apresenta 32 mg/l de F^- .

Em soluções ácidas, o F^- pode muito bem estar associado à SiO_2 , sendo que esta apresenta coordenações estruturais tetra ou hexavalente (SiF_6^{2-} e/ou SiF_4^0). Entretanto, as condições requeridas para a estabilidade desses compostos químicos são, provavelmente, de difícil alcance em águas naturais (HEM, 1970). Os complexos de fluoretos de Al^{3+} são, também, freqüentemente, encontrados em águas nas quais o pH é pouco menor do que 7. Com referência às soluções ácidas, conclui-se ainda que, das constantes de dissociação fornecidas por SILLÉN & MARTELL (1964), para valores de pH iguais ou inferiores a 3,5, o HF provavelmente será o composto químico predomi-

nante. Dados de mesma referência sugerem também que complexos fluoretados são formados na presença de Be^{2+} , Fe^{3+} e B^{3+} .

Por fim, a ocorrência de criolita exemplifica os processos de precipitação do flúor na água e controla, sobretudo, também sua atividade. Entretanto, grande parte das águas naturais não encontram condições para a solubilização destes complexos fluoretados, mas, normalmente, essas contêm Al^{3+} dissolvido em quantidades suficientes, que exerce influência na solubilidade do flúor.

1.6.1 Fatores Hidrogeoquímicos Condicionadores da Ocorrência de Flúor nas Águas.

Hidrogeoquimicamente, a concentração de F^- nas águas subterrâneas está condicionada à presença de Ca^{2+} . Nas águas fluoretadas, os valores da relação $\text{Na}^+ + \text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$ são elevados. Assim, qualquer mudança que ocorra na composição química destas águas é acompanhada pelas alterações dos valores desta relação e do potencial redox.

Com relação, especificamente, à presença de Ca^{2+} , é importante exemplificar a sua conotação química. Por exemplo: a fluorita é um mineral fluorado, comum, de baixa solubilidade e de ampla ocorrência, tanto em rochas ígneas como em rochas sedimentares. O produto de solubilidade desse mineral é de $10^{-10,57}$ a 25°C (SMYSHYAEV & EOELENA, 1962 in HEM, 1970). Quimicamente, isso significa que, na presença de uma atividade de 40 mg/l de Ca^{2+} , a atividade do equilíbrio do F^- será:

$$10^{-10,57} \times 10^{3,0} = 10^{-7,57}.$$

Assim, para o F^- a atividade será igual a $10^{-3,78}$, que corresponde aproximadamente a $1,66 \times 10^{-4}$ moles/l = 3,2 mg/l. Baseado nos fundamentos dessa concepção, depreende-se que altas concentrações de F^- somente poderão existir em águas relativamente pobres em Ca^{2+} .

Por outro lado, os valores do potencial redox permitem avaliar o grau de carbonatação e, conseqüentemente, a agressividade seletiva da água em relação ao flúor presente nas rochas. Frequentemente, nas águas fluoretadas o valor do potencial redox é negativo (Eh é igual ou inferior a -300 mV). Segundo KRAYNOV et. al. (1978), em algumas regiões estudadas há, inclusive, correlação entre os valores do Eh e o conteúdo de F^- na água. Os estudos realizados por KRAYNOV et. al. (1978) comprovam que, em função do maior tempo de circulação e armazenamento da água subterrânea e, conseqüentemente, do aumento do seu grau de mineralização, imposto pelo condicionamento

geoestrutural de determinadas áreas, os valores do potencial redox variam de 550 mV a -300 mV.

1.6.2 Tipologia dos Fácies Hidrogeoquímicos Portadores de Flúor.

Conforme foi abordado no item anterior, é aceito experimentalmente que as águas portadoras de F^- são pobres em Ca^{2+} . Assim, as águas enriquecidas em F^- são resultantes da formação de tipos geoquímicos específicos. Dentro deste contexto, observam-se que as águas $HCO_3^- Na^+$ são as que apresentam maior potencial químico para solubilizar o flúor existente nas rochas. Em outras palavras, as condições de equilíbrio e de agressividade destas águas favorecem a extração do flúor.

Além dos aspectos de ordens puramente química e mineralógica, que intervêm na geração de fácies hidrogeoquímicos potenciais à ocorrência de flúor, participam, também, de forma não menos importante, a ação de elementos estruturais e morfoclimáticos sobre as unidades sedimentares. Neste caso, a idade e o tipo dos eventos e seus efeitos são fatores determinantes no condicionamento hidrogeoquímico dos aquíferos.

Em algumas áreas da plataforma russa, em função do grau de mineralização da água, da troca de íons e da redução dos SO_4^{2-} , a solubilização dos minerais fluoretados é resultante, segundo KRAYNOV et. al. (1978), do seguinte condicionamento hidrogeoquímico:



No caso brasileiro, como se comprovará mais adiante, nas áreas estudadas da bacia do Paraná, as concentrações mais elevadas de F^- têm sido observadas no fácies de águas alcalinas do sistema aquífero Botucatu, sob condições de grande confinamento. Diferenciadamente do que foi elucidado no caso do estudo hidrogeoquímico realizado na plataforma russa, na bacia do Paraná é mais notória a correlação entre os valores anômalos dos F^- com o fácies de águas $SO_4^{2-} Cl^- Na^+$.

2. NÍVEL DE CONHECIMENTO DO FENÔMENO.

Há mais de uma década a bibliografia técnico-científica tem registrado a ocorrência de teores anômalos de flúor em poços que penetraram parcial ou totalmente os aquíferos Botucatu e Serra Geral da bacia do Paraná. Entretanto, a compreensão desse fenômeno representa um desafio aos estudos hidrogeoquímicos até então realizados, antevendo-se a incidência de muitas variáveis no sistema água-rocha, condicionadoras dos mecanismos de mobilização, transporte e deposição do flúor.

Considerando que o assunto ora tratado é complexo, mesmo em nível mundial, são poucos os trabalhos de geoquímica do flúor que efetivamente têm contribuído para a compreensão do fenômeno da gênese das ocorrências, bem como da tipologia dos fácies hidrogeoquímicos portadores de flúor e das variáveis condicionadoras do seu enriquecimento.

No caso brasileiro, o nível de conhecimento deste fenômeno hidrogeoquímico se resume à publicação de poucos trabalhos que, na verdade, não abordam especificamente o assunto, mas fazem menção à ocorrência de concentrações anômalas de F⁻ nas águas subterrâneas de poços que exploram principalmente as unidades hidrogeológicas do mesozóico da bacia do Paraná. Contudo, em termo de síntese histórica, o registro científico, as idéias e as concepções dos seguintes pesquisadores brasileiros, merecem ser citadas: FRAGA & LISBOA (1978; 1980 e 1990); SZIKSZAY et. al. (1981); GIAMPÁ & FRANCO F^o (1982); SILVA (1983); PERRONI et. al., in IPT (1986) e KIMMELMANN et. al. (1990).

Até o início desta década, o ínfimo avanço registrado sobre a questão da origem do fluoreto na água se deve, particularmente, muito mais à falta de trabalhos de detalhamentos litoestruturais e faciológicos na bacia do Paraná, do que à natureza básica de dados isolados que não era suficiente para especular sobre os possíveis mecanismos condicionadores das águas fluoretadas. Em decorrência dessa asserção, os estudos contribuíram tão-somente para a precisão de hipóteses.

As conclusões sumariamente até então alcançadas, com a publicação dos trabalhos acima mencionados, são:

- a. FRAGA & LISBOA (1978), no relatório conclusivo do poço tubular profundo, perfurado na localidade de Borrazópolis – PR (Programa PLANASA/SANE-PAR), sem fundamentar a gênese da mineralização do fluoreto na água, associam a sua proveniência ao aquífero Botucatu. Segundo aqueles pesquisadores, na área em estudo o aquífero Botucatu se acha confinado por 268 metros de rochas vulcânicas da Formação Serra Geral. Constata-se a ocorrência de quatro derrames de basalto, com espessuras variando de 58 a 102 m. A vazão do poço para este intervalo de perfuração foi insignifican-

te ($0,8 \text{ m}^3/\text{h}$), e a água analisada era do tipo $\text{HCO}_3\text{Ca}^{2+}$, com 102 mg/l de sólidos totais dissolvidos. Após o reaprofundamento do poço e penetração parcial de 50 metros no aquífero Botucatu, subjacente, a vazão final de produção do poço atingiu o valor de $50 \text{ m}^3/\text{h}$ para um rebaixamento do nível d'água de $40,16 \text{ m}$. A água analisada apresentava uma concentração de 238 mg/l de sais e $4,5 \text{ mg/l}$ de F^- , sendo quimicamente classificável como HCO_3Na^+ , ocorrendo, secundariamente, SO_4^{2-} e Cl^- .

- b. FRAGA & LISBOA (1980) com a conclusão do poço de Londrina – PR reafirmaram a proveniência do flúor ao período de sedimentação Pirambóia/Botucatu. Neste trabalho, subentende-se a origem do flúor como relacionada à presença de SO_4^{2-} , Cl^- e Na^+ procedentes de pequenas “cristas salinizadas”, restritas a pequenas bacias de alimentação fluvial. Entretanto, a interpretação geoquímica da influência dos fenômenos que regem a formação de uma suíte mineralógica como fonte da origem do fluoreto na água não é discutida.
- c. SZIKSZAY et. al. (1981), interpretando as análises de águas de fontes quentes, localizadas ao longo de alinhamentos estruturais, ocorrentes nas áreas de afloramento das formações do Grupo Bauru, no Estado de São Paulo, atribuem as concentrações anômalas de sólidos dissolvidos (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ e, secundariamente, F^-), à ascensão de águas do aquífero Botucatu, subjacente. Mencionam, também, que no processo de ascensão, através de fraturas regionais de grande porte dos basaltos da Formação Serra Geral, há enriquecimento das águas quentes, em sais, pela dissolução dos constituintes das rochas vulcânicas.
- d. GIAMPÁ & FRANCO F^o (1982) curiosamente atribuem a concentração anômala de SO_4^{2-} e F^- nas águas dos poços localizados nos municípios de Arealva, Santa Albertina, Gastão Vidigal, Riolândia, Colombia, Icém e Mira Estrela à presença de fluorita – “mineral secundário presente nas amígdalas de basalto”. Para os autores, a presença de F^- em teores excessivos aos padrões de potabilidade está relacionada às zonas fraturadas profundas das rochas basálticas, situadas em cotas altimétricas inferiores a 200 metros. Ressaltam, também, que as ocorrências anômalas de F^- estão relacionadas tão-somente à perfuração de poços próxima ou junta às calhas dos grandes traços de drenagens do Estado de São Paulo, notadamente Tietê, Grande e Paraná.
- e. SILVA (1983), concluindo regionalmente um estudo hidroquímico e isotópico do aquífero Botucatu no Estado de São Paulo, menciona, adicionalmente, que os teores de F^- acima de 1 mg/l coincidem com os valores de força

iônica nunca inferiores a $5,22 \cdot 10^{-3}$. Em função dessa relação, a pesquisadora indaga sobre a possibilidade de que as elevadas concentrações deste íon não estejam necessariamente, nestas áreas, associadas à ocorrência de alguma fonte mineral anômala. Talvez a presença deste íon esteja associada à maior capacidade dessas águas, com elevada força iônica, em dissolver minerais traços disseminados no aquífero, como apatita. Quanto às ocorrências excepcionalmente anômalas de F^- observadas nas águas dos poços de Presidente Prudente – SP (13,3 mg/l) e Londrina – PR (12 mg/l), a pesquisadora faz menção à presença de intrusivas básicas no pacote Pirambóia/Botucatu, como provável fonte do elemento, ressaltando, neste caso também, o mecanismo sugerido acima como um fator de aceleração do enriquecimento de F^- na água.

- f. PERRONI et. al., in IPT (1986), realiza um importante trabalho de levantamento de dados na porção centro-ocidental de São Paulo, para o estudo dos teores anômalos de F^- em águas dos aquíferos Botucatu e Serra Geral. Nesse trabalho, são definidos, em termos de análise dos dados disponíveis, critérios e/ou graus de confiabilidade para seleção de poços ao estudo da natureza das causas da ocorrência do flúor.

O autor aborda as questões relativas às hipóteses da gênese das mineralizações de flúor próximas às áreas de estudo, e a origem e o modo de ocorrência das águas fluoretadas. No trabalho são ainda evocados os eventos mais recentes da evolução geológica da área, atribuindo-se ao fenômeno das diversas fases da reativação Wealdeniana como responsável mais direta pela ocorrência de flúor nas águas dos aquíferos estudados.

No caso da hipótese levantada acima, o fluxo ascendente dos fluidos mineralizadores, considerados filonianos e epitermais, através de fraturas, seriam os responsáveis pela origem da mineralização em questão, tanto nos sedimentos mesozóicos, como nos basaltos da Formação Serra Geral.

O autor faz menção também à existência, junto às depressões periféricas, da ocorrência de fluidos originalmente ricos em flúor, derivados, por exemplo, do magmatismo alcalino.

- g. KIMMELMANN et. al. (1990) publica, mais recentemente, um trabalho resumido das hipóteses até então registradas na bibliografia nacional. Para essa autora, a hipótese mais aventada é a de que o flúor provenha da lixiviação dos basaltos da Formação Serra Geral. Os argumentos recaem no fator litológico e na existência de anomalias semelhantes nas áreas oriundas dos basaltos.

A pesquisa efetuada indica também a relação que existe entre a idade das

águas, datadas pelo método do Carbono-14 e os teores de F⁻. Os resultados alcançados permitem afirmar que as águas mais antigas (30.000 anos) são as que, potencialmente, apresentam as mais altas concentrações de F⁻. No resumo do trabalho publicado, a autora ressalta as hipóteses levantadas sobre a origem do flúor, apresentadas por PERRONI et. al., in IPT (1986) e registra também a comunicação oral de FRAGA (1989). Neste último caso, as idéias deste autor são ressaltadas quanto à rejeição da origem do flúor, como subproduto da lixiviação dos basaltos, e, fundamentalmente, aceitando a origem do mesmo como sendo de natureza sedimentar.

- h. FRAGA & LISBOA (1990), em caráter de registro científico, fundamentam as idéias centrais desta tese. As concepções da teoria proposta são abordadas através da seguinte linha de pesquisa: **(A)** comportamento do flúor em função dos efeitos de processos intempéricos, geoclimáticos e sedimentológicos; **(B)** composição química geral das águas subterrâneas fluoretadas; e **(C)** aspectos litoestratigráficos e estruturais da bacia do Paraná (tipos de eventos e seus efeitos no condicionamento dos aquíferos). Entretanto, de conformidade com as idéias da teoria sedimentar exposta, os autores deixam em aberto a abordagem das questões relativas à paragênese mineral e à funcionalidade do modelo da evolução dos mecanismos de concentração do flúor no sistema água-rocha.

Hoje, em função do número crescente de informações, geradas a partir do desenvolvimento efetivo das atividades hidrogeológicas e hidrogeoquímicas na bacia do Paraná, notadamente no Paraná e em São Paulo, já é possível apresentar modelos explicativos alternativos e concordantes com as evidências até então registradas. Assim, de conformidade com a natureza dos dados básicos disponíveis, pode-se explicar, em princípio, a origem das águas fluoretadas através da fundamentação de duas teorias amplamente distintas: uma de ordem **sedimentar** e a outra de ordem **magmática**.

2.1 Informações Disponíveis no Estado do Paraná.

Embora o conhecimento científico não se resuma à acumulação de dados, mesmo que sejam estes submetidos a um exame minucioso, severo e aprofundado, deduz-se que, das constatações de ordem prática, algumas ocorrências unívocas, de indiscutível significado hidrogeoquímico, merecem ser aqui mencionadas, pois sugerem pontos de referência muito explícitos às indagações concernentes à origem do flúor. Assim, com o propósito de uniformizar e orientar os tópicos que fundamentarão as hipóteses adiante apresentadas, parece amplamente justificável, no estágio atual de

conhecimento, conduzir a questão através da consistência dos dados básicos disponíveis no Estado do Paraná, onde o autor mais de perto tem estudado e avaliado os fatores condicionantes da concentração de F^- nas águas subterrâneas.

Os resultados das análises físico-químicas de centenas de poços perfurados na grande província toleítica da bacia do Paraná (Serra Geral Norte e Serra Geral Sul), cujos dados se acham plotados na Figura 21, permitem constatar que o ânion de F^- é inexistente ou, quando presente, nunca ocorre em concentrações maiores do que 2,4 ppm.

Em contraste com os valores de F^- referidos, constata-se, para alguns poços perfurados na área de ocorrência da Formação Serra Geral e que atingiram o aquífero Botucatu subjacente – área de bordo da bacia –, que o valor deste ânion chega a atingir 12 ppm (máximo observado), associando a sua proveniência ao referido aquífero soto-posto (FRAGA & LISBOA, 1978).

Dos poços perfurados na área de ocorrência da Formação Serra Geral, que apresentam teores de F^- conforme o limite acima mencionado (2,4 ppm), verifica-se que as concentrações mais elevadas deste ânion foram detectadas somente em áreas de tectonismo marcante da bacia do Paraná, onde a criação e a reativação de estruturas da mesma estão condicionadas a processos geotectônicos profundos, relacionáveis às estruturas do embasamento. Notadamente, essas áreas no Paraná correspondem à região do ápice do arco de Ponta Grossa e às zonas de fraquezas regionais, orientadas, predominantemente, na direção NW-SE, responsáveis pelo desenvolvimento dos principais traços de drenagens (Piquiri e Ivaí). Nessas áreas, os condicionamentos topográfico e estrutural da bacia do Paraná permitem amplas condições de interconexão hidráulica entre os aquíferos Botucatu e Serra Geral.

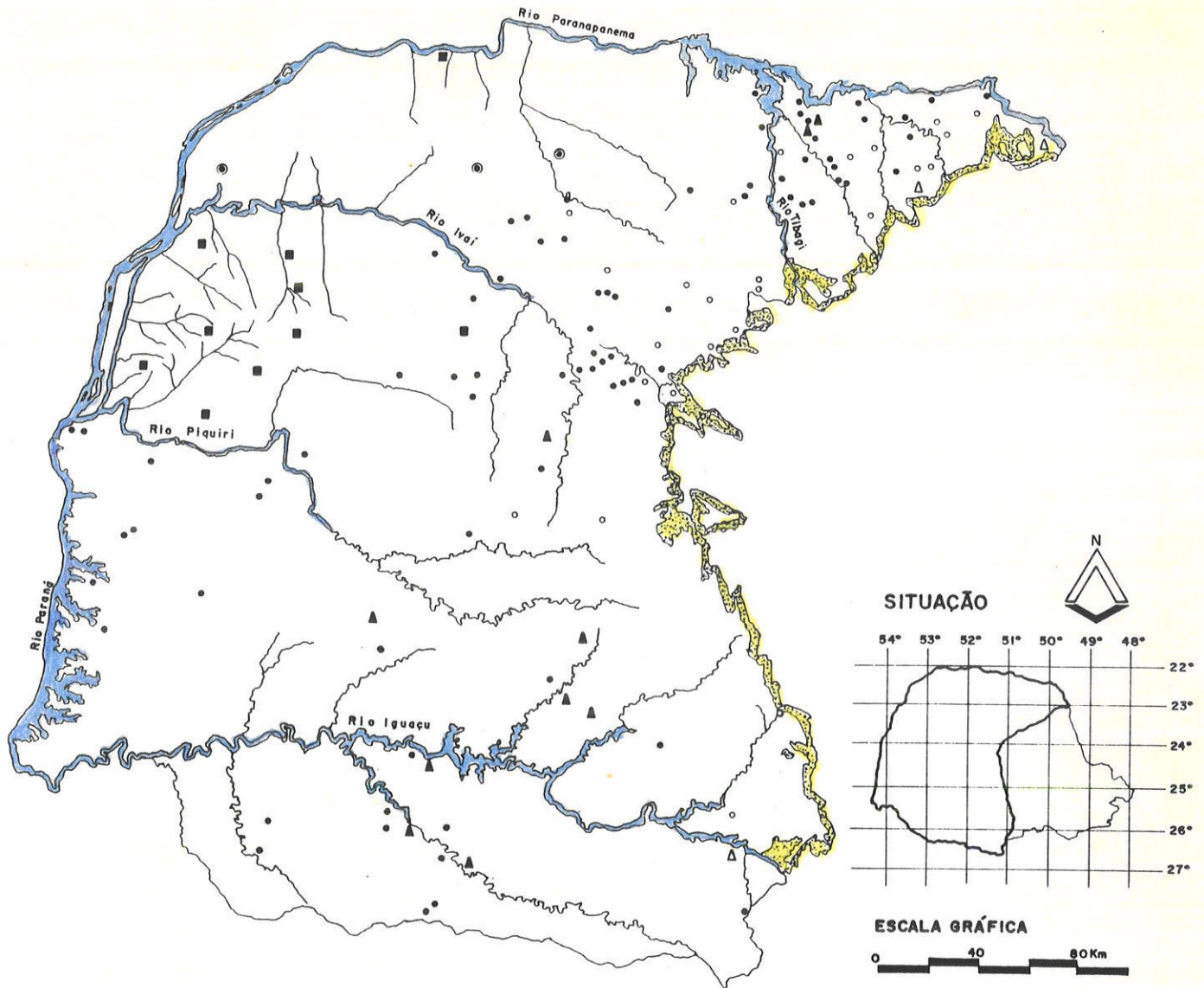
Só para exemplificar melhor o processo de transferência de fluxo que ocorre na bacia do Paraná, em áreas de tectonismo marcante, constata-se que do total dos poços perfurados até o final da década de oitenta, no Estado do Paraná, no aquífero Serra Geral, 242 poços se referem ao programa do PLANASA – Plano Nacional de Saneamento e 528 poços ao Programa de Saneamento Rural. Destes poços, 225 foram, em função do seu condicionamento hidráulico, selecionados para a caracterização regional do zoneamento hidrogeológico do sistema aquífero Serra Geral no Estado do Paraná. A amostragem de calha foi objeto de uma avaliação sistêmica, tendo em vista o reconhecimento da espessura e o número de derrames penetrados, bem quando possível das suas distintas zonas estruturais. O próprio autor deste trabalho interpretou todos os perfis litológicos das perfurações e descreveu grande parte das amostras de calha. A cor, textura, granulometria, forma dos fragmentos, estruturas, graus de alteração e de fraturamento das amostras, a ocorrência e a identificação dos minerais secundários, os sedimentos “intratrapps” e o tempo de penetração constituíram os fatores mais importantes na diferenciação dos derrames.

Dos 225 poços selecionados, 98 apresentam teores de fluoreto na água, conforme já foi referido. Destes 98 poços, 27,5% têm sua principal contribuição d'água localizada acima da superfície potenciométrica do sistema aquífero Botucatu. A característica do aquífero, neste caso, está essencialmente relacionada às superfícies de descontinuidade física intraderrame e aos horizontes vesiculares do basalto. Os demais poços (72,5%) têm, hidraulicamente, sua contribuição d'água localizada abaixo da superfície potenciométrica do sistema aquífero Botucatu.

Os dados dos poços com flúor no aquífero Serra Geral se acham plotados, juntamente com as outras informações levantadas no Estado do Paraná, no mapa da Figura 30.

No caso acima, onde as concentrações de F^- na água variam de 0,2 a 2,4 ppm, verifica-se que para todos os pontos estudados é possível, potenciometricamente, a interconexão hidráulica entre o Botucatu e o Serra Geral. Isto decorre graças às condições de rebaixamento do nível d'água dos poços, em face das taxas de bombeamento a que os mesmos são submetidos e/ou porque se trata de áreas com condicionamento topográfico favorável (áreas junto aos principais traços de drenagens, ou próximo delas).

Grande parte dos resultados das análises físico-químicas dos poços perfurados junto ou próximo ao ápice do arco de Ponta Grossa ilustra muito bem o condicionamento hidráulico já referido. O soerguimento das seqüências sedimentares subjacentes aos derrames basálticos e o enxame de diques de diabásio na área constituem, estruturalmente, os fatores relevantes da ampla interconexão hidráulica entre o Botucatu e o Serra Geral. As entradas d'águas mais profundas de grande número de poços localizados nessa área representam, na verdade, águas do sistema aquífero Botucatu, subjacente (Figura 27). É possível, inclusive, por meio da correlação dos dados hidrogeoquímicos, definir-se, para amplas áreas, a potenciométrica desse sistema aquífero subjacente (FRAGA, 1986). Complementando a avaliação dos dados disponíveis, ressalta-se que a correlação do fácies de águas bicarbonatadas sódicas ($HCO_3^-Na^+$) do aquífero Serra Geral com a tipologia hidrotermal do médio Iguaçu (Figura 31), onde se encontra o maior número de fontes estudadas, sugere que as águas que preenchem os sistemas de fraturas do basalto e de outras litologias associadas são, na verdade, uma mistura dessas com águas mais quentes do Botucatu. Neste caso, a composição original das águas de ambos os aquíferos é modificada, e o grau do processo de mistura é decorrente dos distintos condicionamentos hidrogeológicos (FRAGA, 1986). Os efeitos modificadores gerados por esse condicionamento litoestrutural mascaram a composição original das águas de ambos os aquíferos, tanto que as dissoluções e/ou concentrações adicionais dos elementos podem ser aceleradas, ficando na dependência dos produtos de solubilidade gerados ou não pelo grau de atividade da nova superfície de contato do meio condicionante da água.



LEGENDA

- Área de afloramento das formações Pirambóia e Botucatu.
- Poço - Perfil Litológico Serra Geral.
- Poço - Perfil Litológico Bauru Indiferenciado.
- Poço - Perfil Litológico Bauru/Serra Geral.
- Poço - Perfil Litológico Botucatu/Pirambóia.
- Poço - Perfil Litológico Serra Geral/Botucatu/Pirambóia.
- Fonte Termal.

FIGURA 30 – DENSIDADE DOS DADOS CADASTRADOS NAS UNIDADES HIDROGEOLÓGICAS OCORRENTES NO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE – POÇOS E FONTES COM FLÚOR.

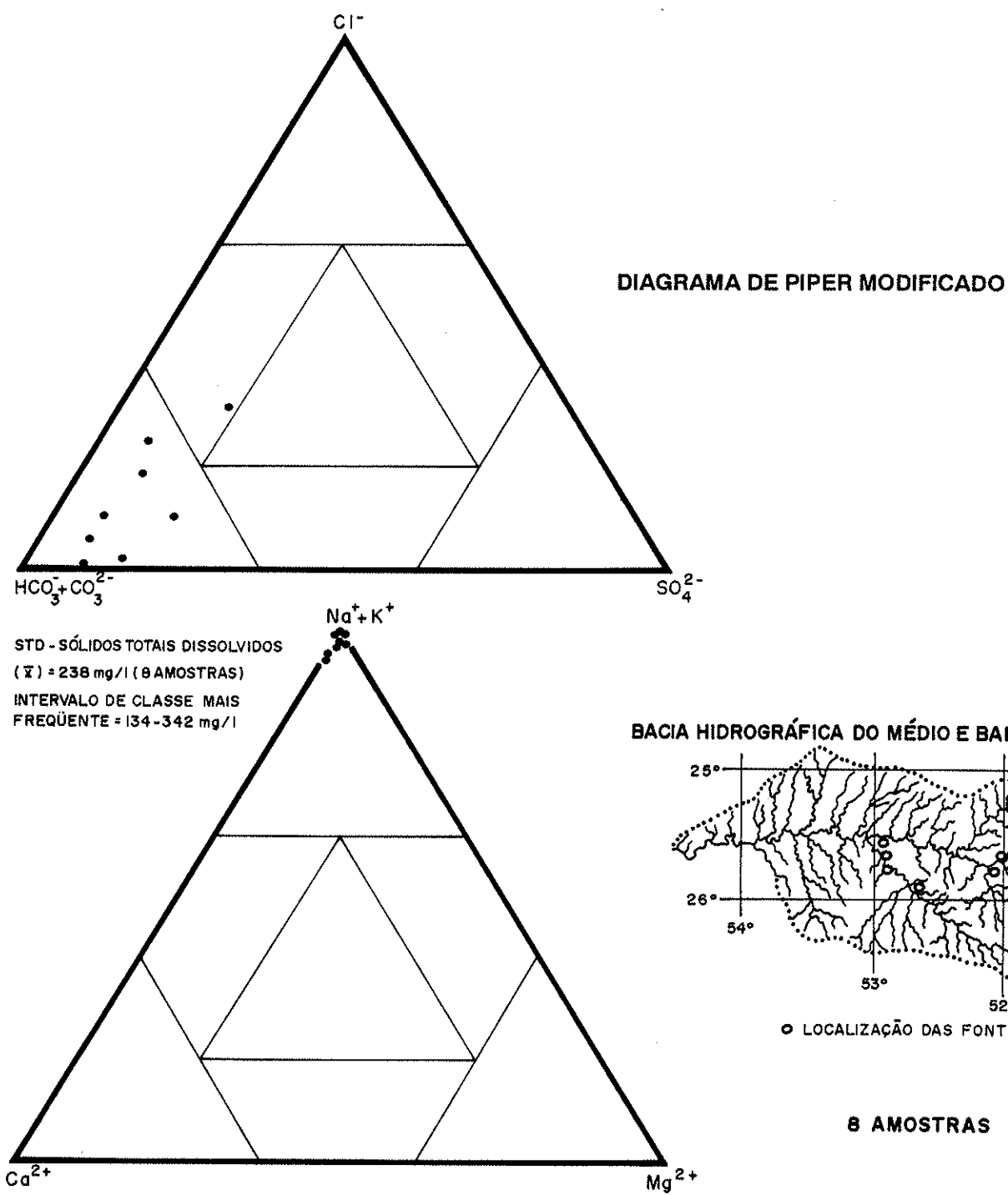


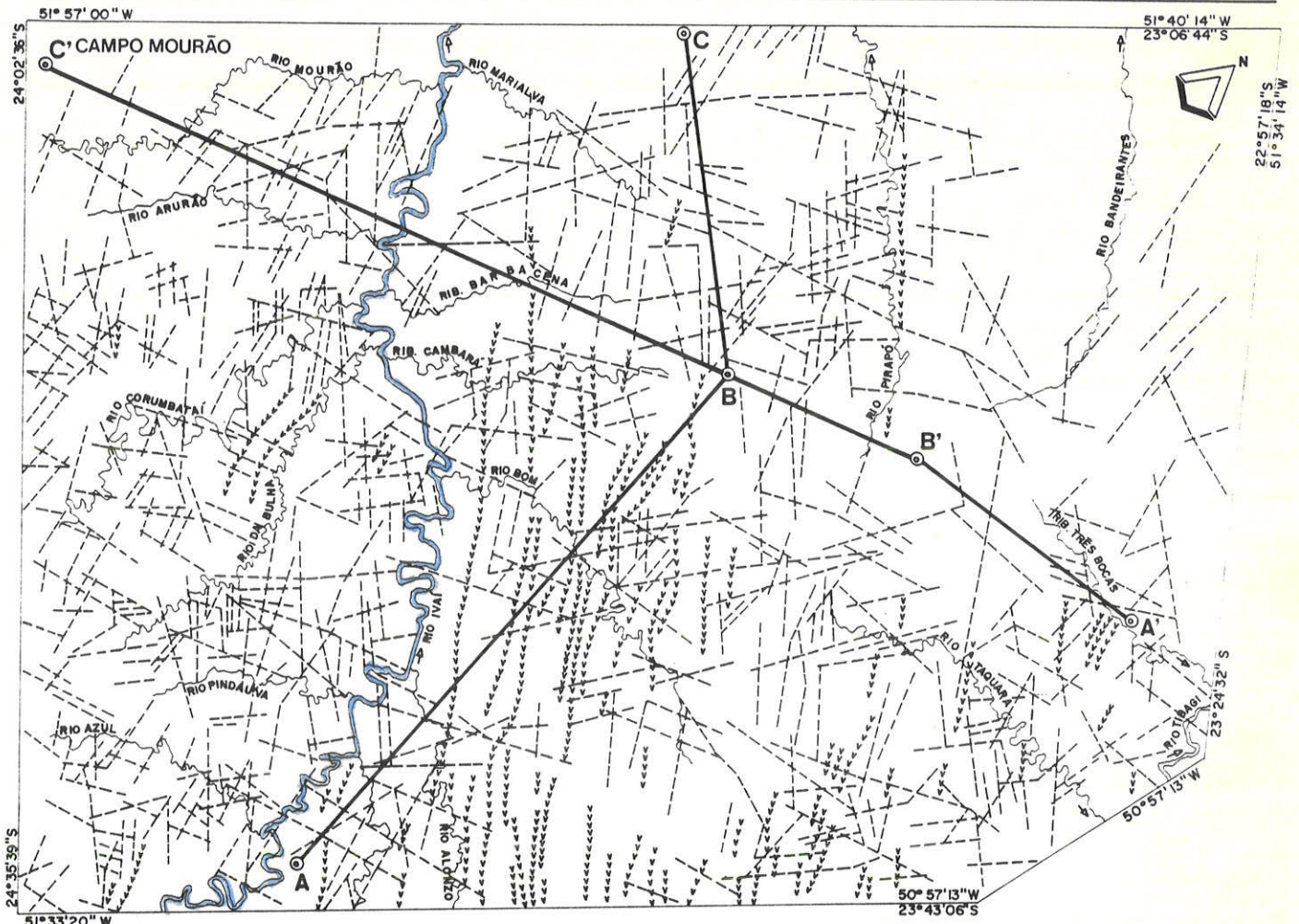
FIGURA 31 – CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA DAS FONTES TERMAIS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO MÉDIO IGUAÇU (FRAGA, 1986).

Reforçando as idéias acima abordadas e considerando que, embora se trate de domínios hidrogeológicos distintos, é indiscutível, para essas áreas de maior instabilidade crustal, diferenciadamente ativas durante a história da evolução da bacia do Paraná, a interferência do processo de transferência de fluxo na geração de fácies hidrogeoquímicas. Para ilustrar e/ou fundamentar essa concepção, apresenta-se, na Figura 32, o esboço geoestrutural da região central do arco de Ponta Grossa e de áreas adjacentes aos alinhamentos geológicos de São Jerônimo da Serra/Curiúva e do rio Alonzo. A interpretação fotogeológica realizada neste trabalho foi extraída a partir da integração de imagens de radar (1975, 1976) GEMS 1000, na escala 1:250.000, com imagens de satélite, Landsat 5TM, banda 4, na escala de 1:100.000. O traçado da rede de drenagem secundária foi substancialmente facilitado pela observação das folhas do IBGE (Londrina, 1977; Campo Mourão, 1982).







A partir da integração dos dados geológicos de superfície, levantados durante os estudos de pré-viabilidade para prospecção hidrogeológica de áreas relativamente mais produtoras na Formação Serra Geral, e com o conhecimento e a interpretação dos perfis de alguns poços que atingiram o aquífero Botucatu subjacente, foi possível confeccionar, neste estágio de conhecimento, duas seções geológicas para a região de maior interesse:

- A **seção A-B** (N18°W) - **C**(N70°W), com direções aproximadamente paralelas ao mergulho da Formação Botucatu, ilustra a ocorrência das intrusivas ígneas básicas, que estariam localizadas em fraturas tensionais, recorrentemente ativas, com movimentos verticais de blocos, de ampla conotação hidrogeológica nesse flanco da bacia do Paraná. A geração das zonas de estagnação de fluxo e a criação de fácies hidrogeoquímicas são decorrentes dessa atividade tectônica. Acrescente-se às deformações ocorridas nessa área da bacia do Paraná, decorrentes do magmatismo intrusivo e da reativação de grandes lineamentos geológicos, a não deposição e/ou erosão parcial do fácies Eólico do aquífero Botucatu (Figura 33).
- A **seção A'-B'** (S71°E) - **C'**(S58°E), com sentido aproximadamente paralelo à direção do aquífero Botucatu; nesta se pode observar, principalmente, o mergulho regional do aquífero Botucatu, a partir da calha do rio Ivaí em direção à cidade de Campo Mourão (Figura 34).

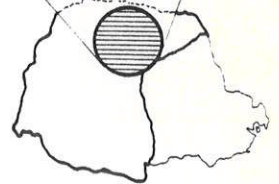
Há de se mencionar, também, que a direção e o mergulho do aquífero Botucatu nessa região de maior interesse foram determinados a partir da triangulação de pontos de subsuperfície, apresentados na Figura 35. Aqui, os poucos perfis litológicos dos poços que atingiram o aquífero Botucatu sob condições de grande confinamento são correlacionados com um número considerável de dados de poços perfurados próximo à



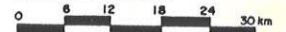
LEGENDA

-  Intrusiva ígnea básica.
-  Lineamento geológico fotointerpretado.
-  Rede de drenagem principal.
-  Rede de drenagem secundária.
-  Seção geológica perpendicular à direção da Formação Botucatu, subjacente.
-  Seção geológica aproximadamente paralela à direção da Formação Botucatu, subjacente.

LOCALIZAÇÃO

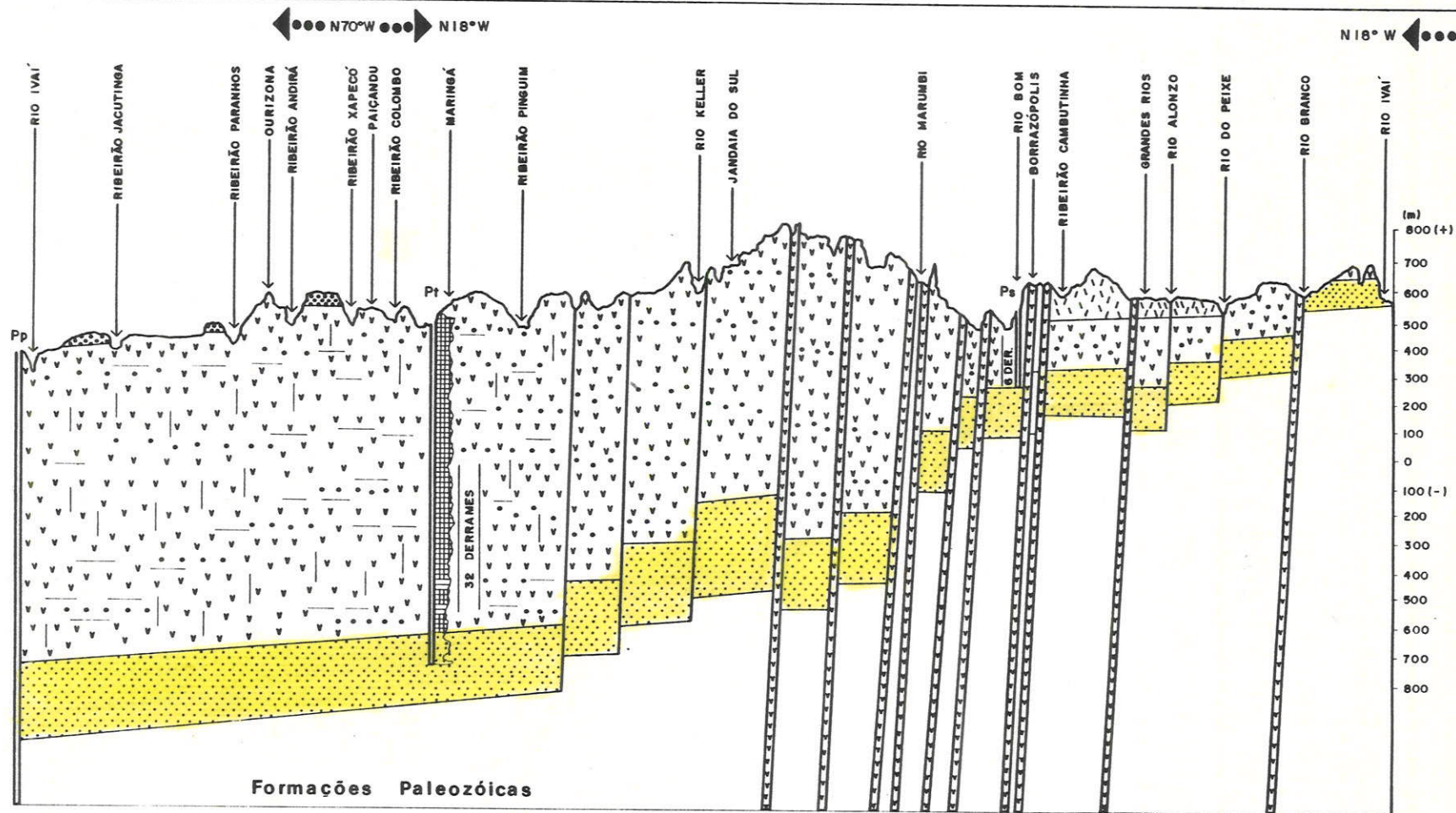


ESCALA GRÁFICA








FONTE: Dados interpretados a partir de imagens de radar GEMS 1000 (1975; 1976); folhas SF-22-Y e SG-22-V-B; integração com imagens de satélite Landsat 5TM, banda 4 (INPE, 1986); e traçado da rede de drenagem secundária com apoio das folhas do IBGE (1977; 1982).

FIGURA 32 – ESBOÇO GEOESTRUTURAL DO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE – REGIÃO DO ARCO DE PONTA GROSSA ENTRE OS ALINHAMENTOS DE SÃO JERÔNIMO DA SERRA/CURIÚVA E DO RIO ALONZO E DE ÁREAS CIRCUNVIZINHAS.



LEGENDA

-  Formações Botucatu/Pirambóia.
-  Formação Serra Geral.
-  Grupo Bauru (Formação Caiuá).
-  Intrusiva ígnea básica.

-  "Diferenciados ácidos" (capeamento).
- Ps Poço Surehma.
- Pt Poço Termas.
- Pp Poço Petrobrás.




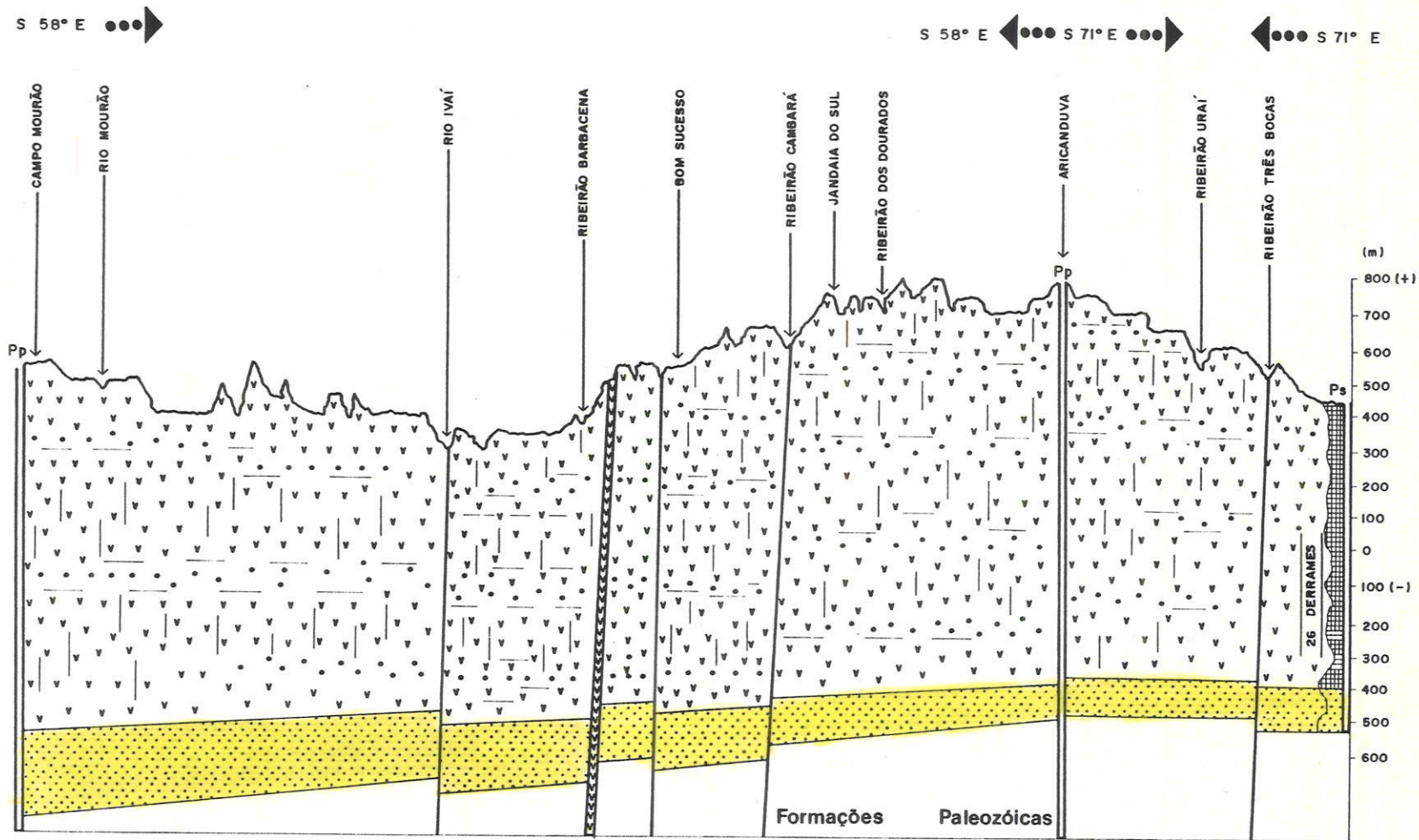
-  Disjunção do basalto.
-  Intervalos de profundidades amostrados.
-  Falha inferida.



FIGURA 33 – SEÇÃO GEOLÓGICA A-B-C DO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE – REGIÃO DO ARCO DE PONTA GROSSA ENTRE OS ALINHAMENTOS DE SÃO JERÔNIMO DA SERRA/CURIÚVA E DO RIO ALONZO (DIREÇÃO APROXIMADAMENTE PARALELA AO MERGULHO DA FORMAÇÃO BOTUCATU, SUBJACENTE).




LEGENDA

Ps Poço Surehma.

Pp Poço Petrobrás.

 Formações Botucatu/Pirambóia.

 Formação Serra Geral.

 Intrusiva ígnea básica.

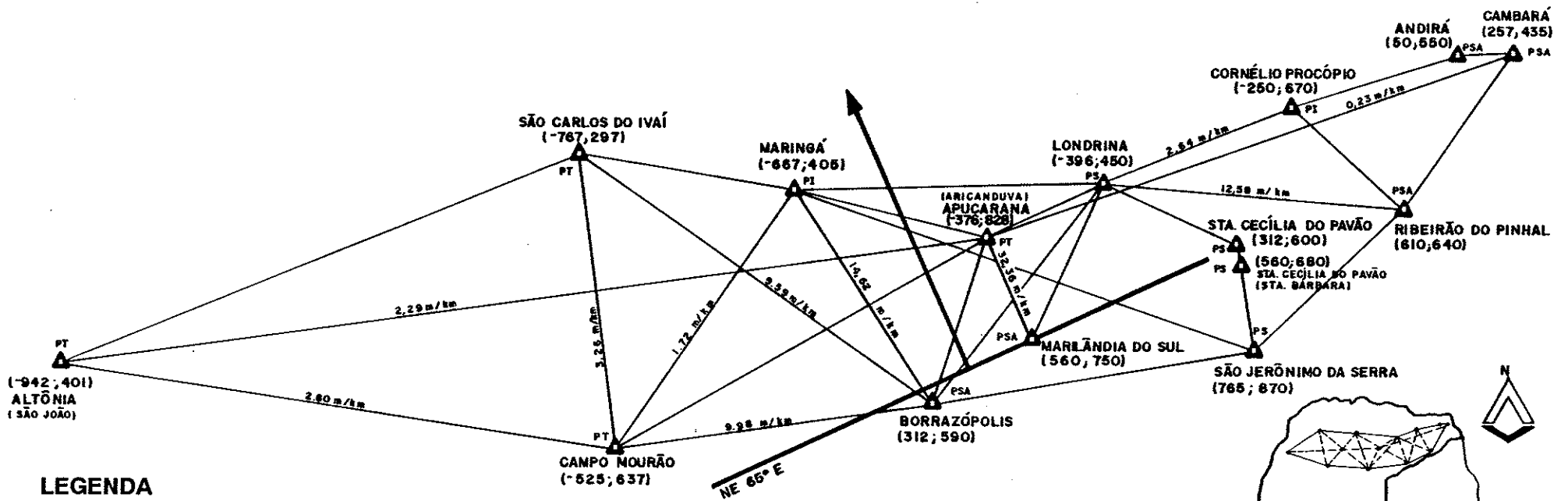
 Intervalos de profundidades amostrados.

 Falha inferida.

0 5 10 15 km

ESCALA HORIZONTAL

FIGURA 34 – SEÇÃO GEOLÓGICA A'-B'-C' DO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE – REGIÃO DO ARCO DE PONTA GROSSA ENTRE OS ALINHAMENTOS DE SÃO JERÔNIMO DA SERRA/CURIÚVA E DO RIO ALONZO (APROXIMADAMENTE PARALELA À DIREÇÃO DA FORMAÇÃO BOTUCATU, SUBJACENTE).



LEGENDA

- PT Poço Petrobrás.
- PS Poço Surehna.
- PSA Poço Sanepar.
- PI Poço Iniciativa Privada.
- 560; Cota altimétrica do topo da Formação Botucatu.
- ; 411 Cota altimétrica da extremidade superior do poço.

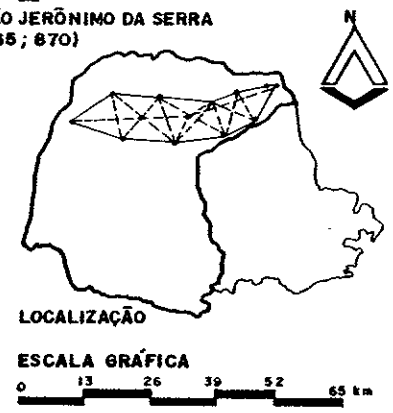
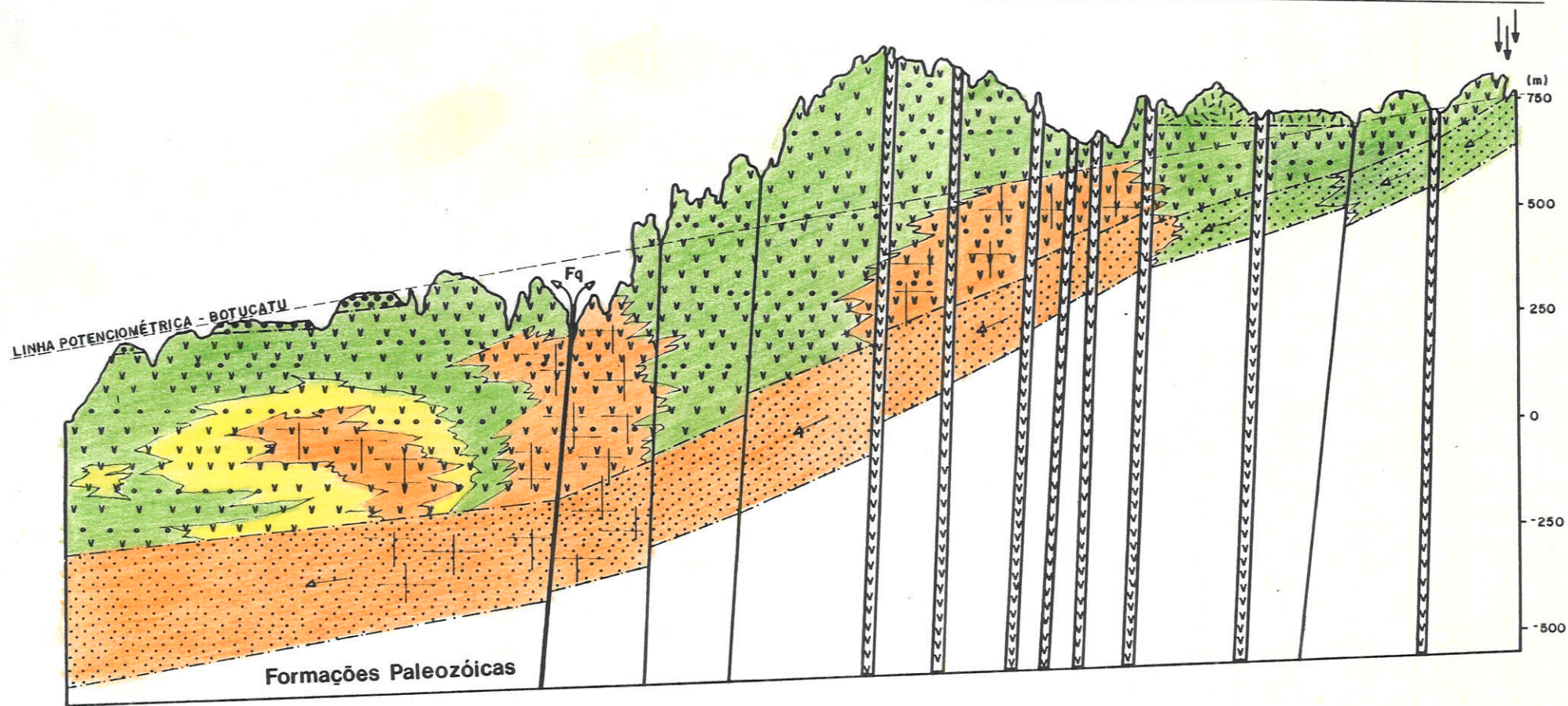


FIGURA 35 – TRIANGULAÇÃO DE DADOS DE SUBSUPERFÍCIE PARA DETERMINAÇÃO DA DIREÇÃO E MERGULHO DA FORMAÇÃO BOTUCATU NA REGIÃO NORTE DO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE.


sua área de recarga. Nessa região do Estado do Paraná, o autor, por meio da realização de inúmeros trabalhos de hidrogeologia aplicada, vem aprofundando seus estudos.

Das informações disponíveis, pode-se chegar, ainda, às seguintes conclusões:

- a. Os teores anômalos de F^- nos poços parcialmente penetrantes no aquífero Serra Geral são decorrentes da ampla transferência de fluxo que ocorre entre esse aquífero e o aquífero Botucatu, subjacente. Trata-se de uma região fortemente estruturada. Um marcante padrão de feições lineares em forma de "X" pode ser observado, destacando-se, principalmente, as direções $N45^\circ-65^\circ W$ e $N50^\circ-70^\circ E$. Os teores anômalos de flúor estão associados às águas alcalinas do fácies hidrogeoquímico do tipo $SO_4^{2-} Cl^- Na^+$, típicas do aquífero Botucatu, sob condições de grande confinamento.
- b. As deformações associadas às reativações dos lineamentos geológicos de direção NE são posteriores e de caráter, às vezes, transcorrente. Conforme se pode observar na figura do esboço geoestrutural da área em estudo, as mudanças e/ou inflexões bruscas do principal curso de drenagem da área (rio Ivaí), bem como o deslocamento de alguns diques de diabásio (geração de feições geomorfológicas orientadas do tipo "sela"), refletem os efeitos da reativação desta direção estrutural.
- c. A direção do sistema aquífero Botucatu, na região de maior interesse, é de aproximadamente $N65^\circ E$. Os mergulhos constatados na região em que o aquífero sofreu maior taxa de soerguimento variam de 9,59 m/km a 32,62 m/km. O valor médio até então definido é de 17,84 m/km.
- d. Regionalmente, o mergulho do sistema aquífero Botucatu só pode ser definido quando são considerados apenas os dados dos poços localizados em áreas geograficamente mais distantes da região de maior abaulamento crustal do arco de Ponta Grossa. Para essa condição, o mergulho regional é da ordem de 2,27 m/km (Figura 34).
- e. A seção modelo da origem e ocorrência dos fácies hidrogeoquímicos dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral, na região do arco de Ponta Grossa admite, em função do condicionamento geoestrutural da bacia do Paraná, conforme é apresentada na Figura 36, a ocorrência de três fácies:
(A) fácies de águas $HCO_3^- Ca^{2+}$, representativo do aquífero Serra Geral e do aquífero Botucatu (área de recarga e adjacências sob forte influência climática – STD (100 mg/l);
(B) fácies de águas $HCO_3^- Ca^{2+} Mg^{2+}$, representativo do aquífero Serra Geral (pontos geograficamente mais distantes das possíveis áreas de recarga – STD > 100 mg/l;



LEGENDA

 Intrusiva ígnea básica.


 "Diferenciados ácidos".


 Grupo Bauru (Formação Caiuá).


 Formações Botucatu/Pirambóia.


 Formação Serra Geral.

 Fonte quente.

 Sistemas de Fraturamento.

 Águas $\text{HCO}_3\text{Ca}^{2+}$ – Serra Geral/Botucatu (área de recarga e adjacências sob forte influência climática) ≤ 100 mg/l STD.

 Águas $\text{HCO}_3\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}$ – Serra Geral (pontos, geograficamente, mais distantes das possíveis áreas de recarga) – > 100 mg/l STD.

 Águas $\text{SO}_4^2\text{Cl}^-\text{Na}^+$ (F) – Botucatu sob condições de grande confinamento e/ou zonas de estagnação de fluxo – ≥ 500 mg/l STD.

0 20 40 60 km (Eh)

FIGURA 36 – SEÇÃO MODELO DA ORIGEM E OCORRÊNCIA DOS FÁCIES HIDROGEOQUÍMICOS DOS SISTEMAS AQUÍFEROS BOTUCATU E SERRA GERAL NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DO ARCO DE PONTA GROSSA.

- (C) fácies de águas $\text{SO}_4^{2-} \text{Cl}^- \text{Na}^+$ (F), representativo do aquífero Botucatu sob condições de grande confinamento e/ou de zonas de estagnação de fluxo.
- f. Os efeitos modificadores – variação e concentração de elementos químicos – decorrentes do processo de transferência de fluxo são indiscutíveis na geração dos fácies hidrogeoquímicos até então identificados.

2.2 Informações Disponíveis no Estado de São Paulo.

No Estado de São Paulo, o IPT (1986), definindo graus de confiabilidade, relacionou, dos dados fornecidos pelo DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica, 245 poços que apresentam fluoreto na água em teores iguais ou superiores a 0,1 mg/l. Desses poços, 176 referem-se ao aquífero Serra Geral, sendo que 8,52% (15 poços) apresentam teores de F^- iguais ou superiores a 1,5 mg/l ($\bar{x} = 3,77$ mg/l).

Na Tabela 3, são apresentados os dados referentes à profundidade, cota altimétrica, temperatura da água, resíduo seco (RS a 105°C), dureza e as concentrações de F^- e dos principais elementos químicos, expressos em mg/l dos 15 poços selecionados.

A representação gráfica proposta por PIPER (1944) para a classificação química da água dos poços do aquífero Serra Geral, perfurados no Estado de São Paulo, acima selecionados, permite afirmar, conforme se pode observar na Figura 37, as seguintes conclusões:

- geoquimicamente, as águas podem ser classificadas em três grupos distintos: (I) $\text{HCO}_3^- \text{Ca}^{2+} \text{Mg}^{2+}$ (poços 5, 10, 11 e 12), (II) $\text{HCO}_3^- \text{Na}^+$ (poços 3, 4, 9 e 15) e (III) $\text{SO}_4^{2-} \text{Cl}^- \text{Na}^+$ (poços 1, 2, 6, 7, 8, 13 e 14);
- a média dos valores do resíduo seco é: 146,0 mg/l, 318,5 mg/l e 1667,28 mg/l para as águas dos grupos (I), (II) e (III), respectivamente;
- a média dos valores de F^- na água é: 2,47 mg/l, 2,51 mg/l e 6,12 mg/l para as águas dos grupos (I), (II) e (III), respectivamente;
- há uma tendência generalizada dos teores mais elevados de F^- de estarem associados com o fácies de águas alcalinas do tipo $\text{SO}_4^{2-} \text{Cl}^- \text{Na}^+$;
- em média, a temperatura da água do fácies $\text{SO}_4^{2-} \text{Cl}^- \text{Na}^+$ (29°C) é relativamente mais elevada do que as águas dos grupos $\text{HCO}_3^- \text{Ca}^{2+} \text{Mg}^{2+}$ (23,1°C) e $\text{HCO}_3^- \text{Na}^+$ (24°C). Isso comprova, em profundidade, a existência acentuada de contribuições d'água mais significativas, localizadas abaixo da linha potenciométrica do Botucatu;
- independentemente da origem das águas dos três fácies hidrogeoquímicos aqui reconhecidos, constata-se uma nítida correlação entre os valores de F^- , Na^+ , RS e temperatura;

TABELA 3 – DADOS E ELEMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS DE POÇOS DO AQUÍFERO SERRA GERAL, NO ESTADO DE SÃO PAULO COM TEORES DE F⁻ NA ÁGUA IGUAIS OU SUPERIORES A 1,5 mg/l.

Profundidade (m)	Cota (m)	Principais Elementos Químicos (mg/l)										
		Na ⁺ + K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ + CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻ + NO ₃	F ⁻ (mg/l)	Dureza (mg/l)	RS (105°C)	T (°C)	
(1)	300,0	410,0	159,0	5,6	0,0	80,0	188,0	16,67	8,2	16,0	539,0	-
(2)	200,0	375,0	822,5	42,8	1,2	58,0	1.300,0	334,02	4,4	111,9	2.620,0	30,0
(3)	152,5	455,0	91,9	1,6	0,0	141,0	49,0	4,12	2,4	5,8	413,0	18,2
(4)	160,0	285,0	129,6	3,1	1,0	240,0	37,0	8,93	2,5	9,4	427,0	26,5
(5)	250,0	465,0	12,4	33,2	20,9	172,0	2,0	2,23	1,52	169,0	238,0	-
(6)	720,0	495,7	784,6	113,0	1,0	21,0	1.450,0	410,02	1,5	284,0	2.740,0	36,0
(7)	225,0	385,0	371,9	18,2	1,0	57,0	900,0	60,03	4,4	46,0	1.372,0	27,0
(8)	210,0	372,0	390,8	4,9	1,0	70,0	680,0	70,02	5,0	13,7	1.220,0	-
(9)	180,0	400,0	80,5	1,2	0,0	143,0	13,0	5,70	4,11	4,2	269,0	25,0
(10)	101,0	523,0	15,2	16,1	5,15	45,0	2,0	17,1	2,2	60,0	150,0	25,4
(11)	-	260,0	6,4	7,2	0,0	24,0	0,0	35,93	1,92	22,5	98,0	25,0
(12)	196,3	395,0	13,9	10,10	3,5	50,0	0,0	6,04	4,40	40,0	98,0	19,0
(13)	364,0	435,0	791,9	126,0	0,0	45,0	1.650,0	144,03	3,0	314,0	2.530,0	29,6
(14)	199,0	390,0	251,2	4,10	1,5	232,0	100,0	115,02	9,2	16,4	650,0	23,2
(15)	180,0	520,0	43,7	2,30	1,2	87,0	5,0	4,46	1,86	43,5	165,0	26,0

Fonte: IPT, 1986.

SERRA GERAL ●
 (I) (x̄) RS = 146 mg/l.
 (II) (x̄) RS = 318 mg/l.
 (III) (x̄) RS = 1667 mg/l.

BOTUCATU ◻
 (I) (x̄) RS = 366 mg/l.
 (II) (x̄) RS = 650 mg/l.

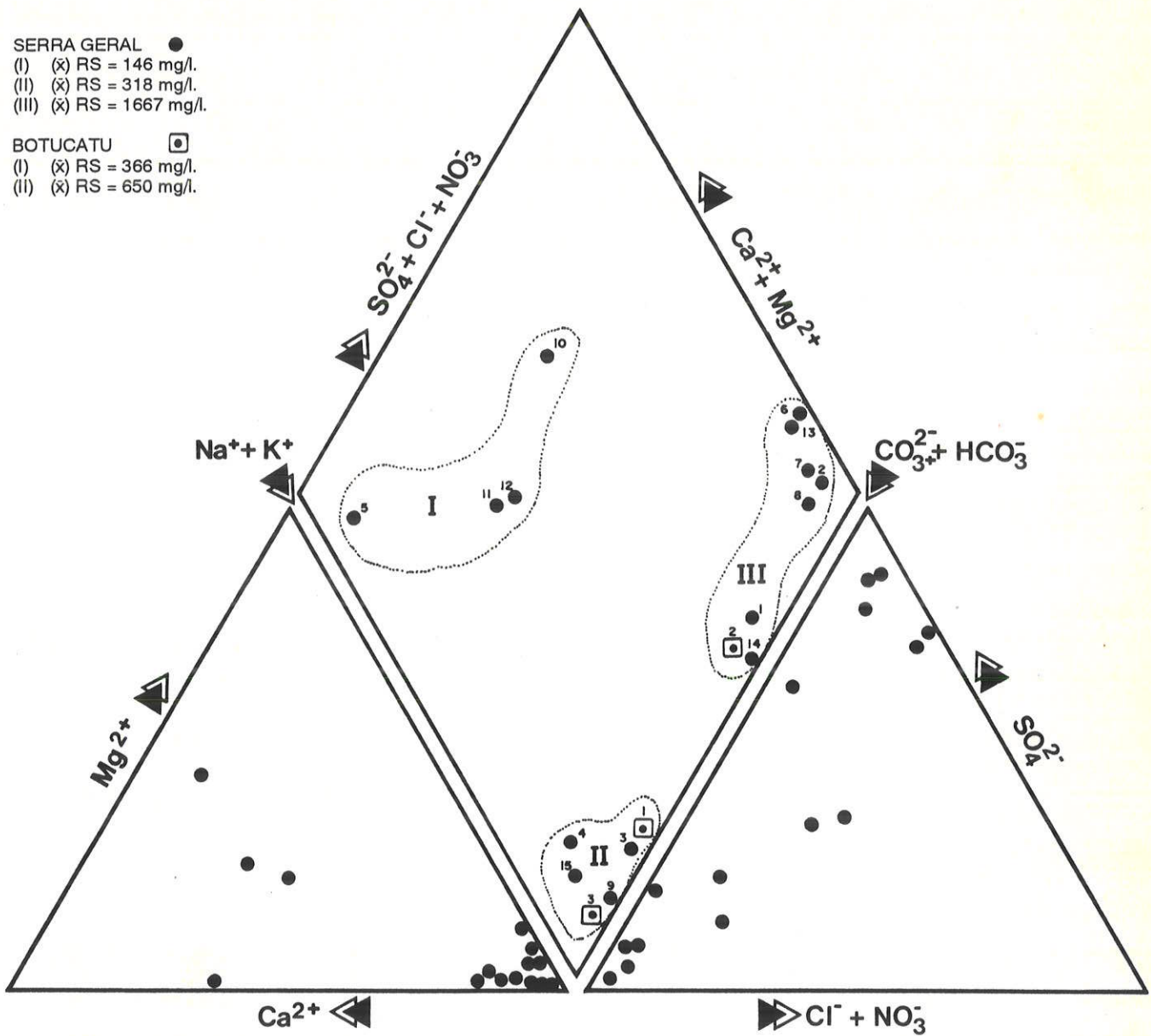


DIAGRAMA DE PIPER

FIGURA 37 – CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DOS SISTEMAS AQUÍFEROS SERRA GERAL E BOTUCATU NO ESTADO DE SÃO PAULO, COM TEORES DE F⁻ IGAUAI OU SUPERIORES A 1,5 mg/l.

- g. geomorfologicamente, há uma tendência generalizada dos poços apresentarem teores mais elevados de F^- na água, de estarem localizados, a exemplo do que ocorre no Paraná, em áreas topograficamente mais deprimidas, relacionáveis aos principais traços de drenagens da bacia do Paraná, preferencialmente orientados segundo NW-SE. Neste caso, conforme se pode observar na Figura 38, poços com águas do tipo $HCO_3^- Na^+$ e $SO_4^{2-} Cl^- Na^+$ estão localizados junto aos alinhamentos estruturais dos rios Tietê e Paranapanema;
- h. os poços do aquífero Serra Geral, que apresentam concentrações mais elevadas de sais dissolvidos, são justamente aqueles geograficamente correlacionáveis às áreas de maior grau de confinamento do sistema aquífero Botucatu, subjacente;
- i. há uma notória correlação da água destes 15 poços selecionados do aquífero Serra Geral com as águas dos três poços relacionados pelo IPT (1986), que atingiram o Botucatu subjacente e que tem teores de F^- na água iguais ou superiores a 1,5 mg/l. O Diagrama de Piper – Figura 37 – permite comprovar isso. Para ambos os casos, as áreas de ocorrência do fenômeno hidrogeoquímico aqui estudado estão litoestratigráfica e estruturalmente relacionadas;
- j. no caso acima, observa-se que, ao longo do alinhamento estrutural do rio Tietê, as águas do Botucatu, procedentes de poços localizados mais próximos das suas possíveis áreas de recarga, são do tipo $HCO_3^- Na^+$. Em pontos geograficamente mais distantes, em condições de maior grau de confinamento do aquífero, a alcalinidade mais elevada da água é relacionada mais à presença de SO_4^{2-} e Cl^- . Neste caso, o acréscimo percentual dos teores de sais dissolvidos na água é de 80%, e o teor de F^- na água, para estas condições, é de 13,3 mg/l (máximo constatado no sistema aquífero Botucatu em São Paulo – IPT, 1986).

3. CONCEPÇÃO QUÍMICA.

O enfoque da origem do flúor através de um tratamento puramente químico não é, evidentemente, adequado para sustentar às conclusões apresentadas mais adiante. Entretanto, esta análise é útil na visualização do problema, porque conduz o trabalho experimental a partir da qual devem ser obtidas as respostas finais. É difícil, também, à compreensão de todas as variáveis geológicas envolvidas na ocorrência de

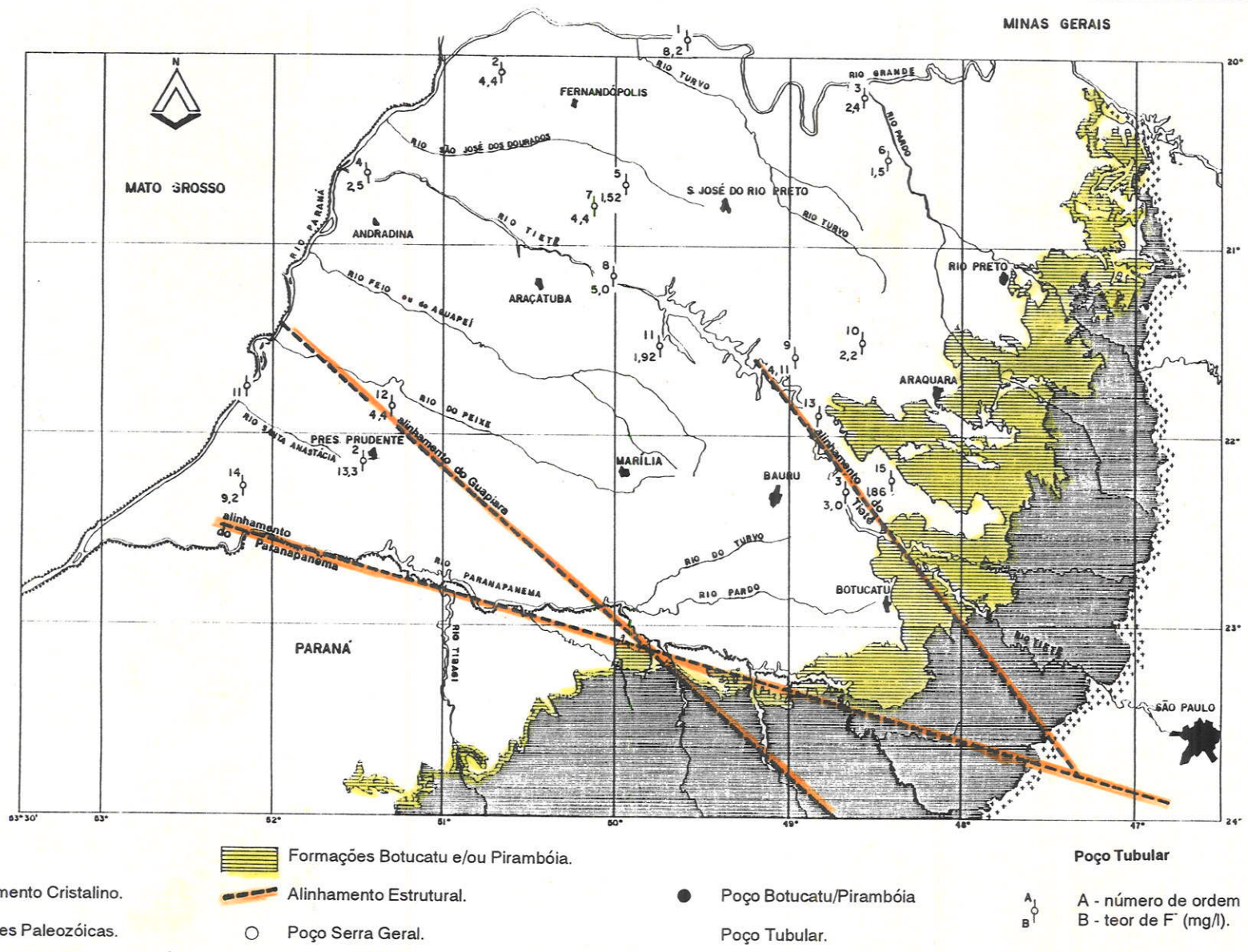


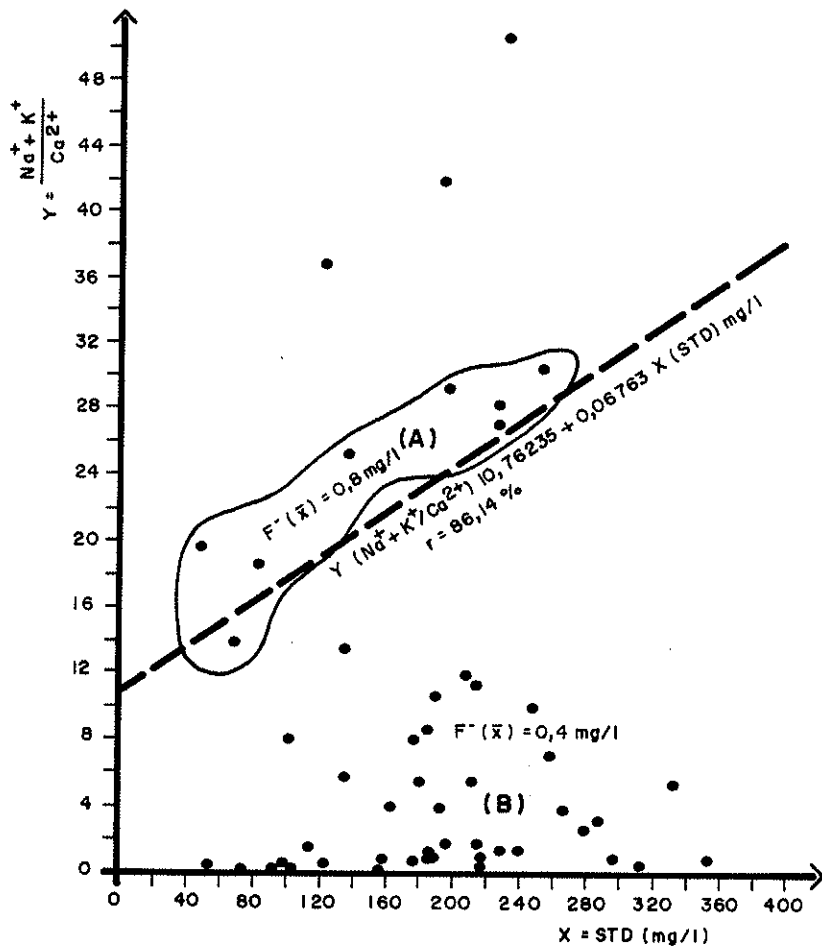
FIGURA 38 – MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS PERFURADOS NOS SISTEMAS AQUÍFEROS BOTUCATU E SERRA GERAL NO ESTADO DE SÃO PAULO, COM TEORES DE F⁻ IGAUAIS OU SUPERIORES A 1,5 mg/l (Compilado do IPT, 1986).

F⁻ na água, principalmente, quando se tem que considerar a grande área de abrangência dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da bacia do Paraná.

Através da análise geral de correlação dos parâmetros físico-químicos determinados no laboratório, com os fundamentos da hidrogeoquímica do flúor, onde são caracterizados: seu comportamento em função dos efeitos dos processos intempéricos, geoclimáticos e sedimentológicos; modelo da evolução dos mecanismos de concentração do flúor no sistema água-rocha; e tipologia dos fácies hidrogeoquímicos portadores de flúor, para poços com distintos condicionamentos hidráulicos, constata-se as seguintes observações:

– As interações no sistema água-rocha, entre as fases sólidas e dissolvidas, responsáveis pelas formações dos fácies hidrogeoquímicos pode ser reconhecida através da correlação dos valores da relação $\text{Na}^+ + \text{K}^+ / \text{Ca}^{2+}$ em função dos sólidos totais dissolvidos. Os valores desta relação são diferenciáveis, notadamente, na região central do arco de Ponta Grossa, onde os poços apresentam distintos condicionamentos hidrogeológicos. A Figura 39 ilustra muito bem a ocorrência de F⁻ em função destes condicionamentos. Nesta figura o agrupamento de pontos relacionáveis ao campo **(B)** corresponde aos poços, cuja contribuição principal está relacionada às superfícies de descontinuidade física intraderrame e aos horizontes vesiculares, com alguma influência do Botucatu. O agrupamento de pontos relacionáveis ao campo **(A)** corresponde aos poços cuja contribuição principal está relacionada à Formação Botucatu, subjacente. A média dos valores de F⁻ na água para os condicionamentos hidrogeológicos aqui reconhecidos, é contrastante. Na medida em que há maior contribuição do aquífero Botucatu, subjacente, os valores de F⁻, em média, sofrem, percentualmente, aumentos significativos. É possível, inclusive, para este último caso, conforme se observa na Figura 39 – a concentração de pontos correspondente ao campo (A) – correlacionar-se os valores da relação $\text{Na}^+ + \text{K}^+ / \text{Ca}^{2+}$ com os sólidos totais dissolvidos. Esta correlação é prontamente identificada quando se considera em maior escala os dados físico-químicos daqueles poços localizados em lineamentos geológicos correspondentes às zonas de fraquezas antigas do embasamento cristalino, que foram recorrentemente ativas durante a história da evolução da bacia do Paraná.

Em que pese a natureza dos dados disponíveis, onde muitas variáveis interferem no ajuste melhor dos pontos à obtenção de índices de correlação mais elevados, bem como nos valores dos intervalos de confiança dos coeficientes de intersecção e inclinação da equação da reta, constata-se, em função da tipologia do fácies hidrogeoquímico ao qual o flúor está associado, que os valores anômalos deste elemento podem ser correlacionáveis com as faixas de concentrações dos elementos físico-químicos: Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , RS (resíduo seco) e T do aquífero Botucatu.



INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS
COEFICIENTES DE INTERSECÇÃO E
INCLINAÇÃO (α, β)

$$\alpha = 10,76235 \pm 6,0059973$$

$$\beta = 0,06763 \pm 0,033608$$

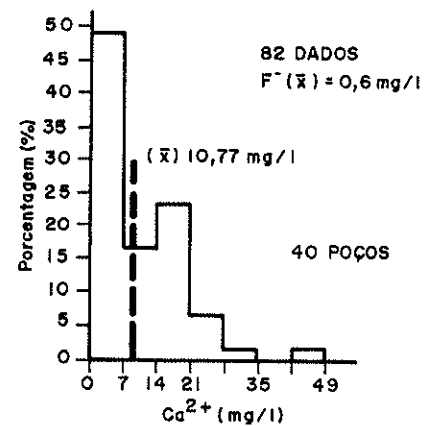
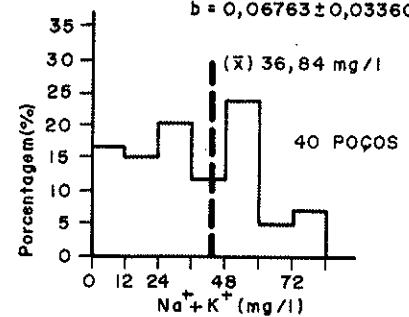


FIGURA 39 – VALORES DA RELAÇÃO $Na^+ + K^+ / Ca^{2+}$ EM FUNÇÃO DOS SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS PARA OS POÇOS PERFORADOS NA FORMAÇÃO SERRA GERAL, COM DISTINTOS CONDIÇONAMENTOS HIDROGEOLÓGICOS – REGIÃO CENTRAL DO ARCO DE PONTA GROSSA (FRAGA & LISBOA, 1990).

Das informações disponíveis, selecionadas no Estado do Paraná, onde se tem uma compreensão mais aprofundada do significado hidrogeológico das mesmas, verifica-se, para os elementos em questão, as seguintes equações da reta e os seus respectivos coeficientes de correlação linear:

$$F^- / Na^+ - F^- = -1,008212 + 0,022058 \cdot Na^+ \quad (r = 80,81\%)$$

$$F^- / Cl^- - F^- = 0,232749 + 0,036752 \cdot Cl^- \quad (r = 79,12\%)$$

$$F^- / SO_4^{2-} - F^- = 0,977417 + 0,009794 \cdot SO_4^{2-} \quad (r = 69,90\%)$$

$$F^- / RS - F^- = -0,626641 + 0,005862 \cdot RS \quad (r = 76,32\%)$$

$$F^- / T - F^- = 0,61526 + 0,126093 \cdot T \quad (r = 46,03\%)$$

Nas Figuras de 40 a 44 são ilustrados os gráficos de dispersão dos parâmetros em questão, segundo a concepção de PEARSON & HARTLEY (1976). Os valores crescentes destes parâmetros, decorrentes dos fatores condicionantes da formação dos fácies hidrogeoquímicos do Botucatu, correlacionáveis à concentração de F^- na água, são perceptíveis tanto para pontos de captação d'água próximos às áreas de recarga, como para aqueles pontos situados nas porções interiorizadas da bacia. Neste caso, como já referido anteriormente, os fatores condicionantes são: aumento da temperatura com a profundidade de confinamento, tempo de residência da água e a geração de zonas de estagnação de fluxo, decorrentes da compartimentação que a bacia sofreu com o soergimento de estruturas marginais e da área central, bem como devido à ocorrência de múltiplas fases de injeção magmática a elas associadas. Mais acentuadamente, os fatores físico-químicos codeterminantes são: temperatura e Na^+ . Sabe-se que o Na^+ é um elemento muito solúvel e muito afetado pelas reações de troca de base. Os valores elevados da temperatura, associados com o Na^+ , para aquelas águas que apresentam concentrações anômalas de F^- , denotam a origem profunda das mesmas.

Especificamente, com respeito à ocorrência do Na^+ , é possível, em função da análise dos dados ora disponíveis, admitir com certa segurança que os valores iguais ou superiores a 10 da relação $Na^+ + K^+ / Ca^{2+}$ correspondem a poços cujas principais contribuições d'água estão relacionadas ao aquífero Botucatu, subjacente à Formação Serra Geral.

Integrando as informações selecionadas no Paraná com os 18 dados levantados no Estado de São Paulo, anteriormente avaliados (Figura 37), observa-se um decréscimo significativo no ajuste dos pontos para confecção dos gráficos de dispersão, segundo a correlação de PEARSON & HARTLEY (1976) considerada. Neste caso, é possível, embora se trate de áreas de similaridade geológica, que tenha ocorrido maior incidência das variáveis: taxas de penetração diferenciáveis dentro do Botucatu, grau de miscibilidade das águas do Botucatu com as águas do aquífero Serra Geral, sobreposto, e os aspectos litoestratigráficos e estruturais da bacia do Paraná (zonas axiais de arqueamentos

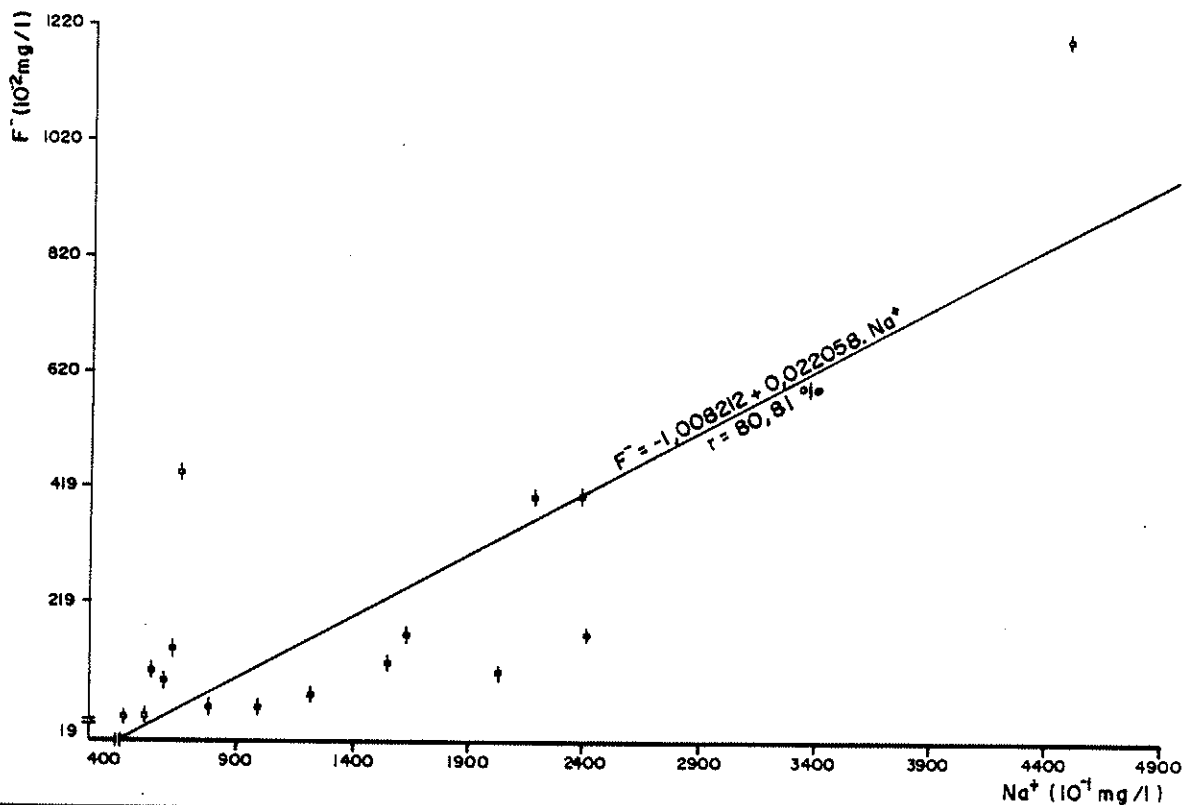


FIGURA 40 – CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS F^-/Na^+ DE ÁGUAS DOS SISTEMAS AQUÍFEROS SERRA GERAL E BOTUCATU, PROCEDENTES DE POÇOS LOCALIZADOS EM ÁREAS RELACIONÁVEIS AOS PRINCIPAIS LINEAMENTOS ESTRUTURAIS DA BACIA DO PARANÁ.

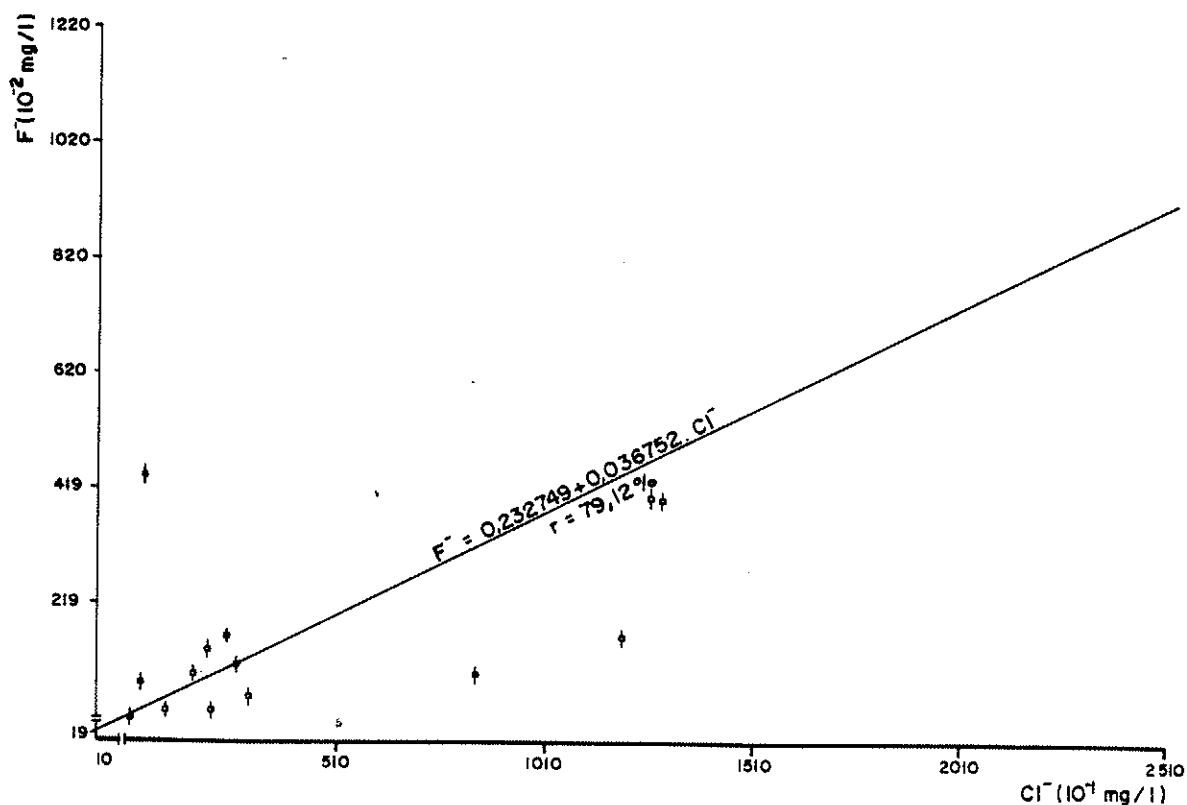


FIGURA 41 – CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS F^-/Cl^- DE ÁGUAS DOS SISTEMAS AQUÍFEROS SERRA GERAL E BOTUCATU, PROCEDENTES DE POÇOS LOCALIZADOS EM ÁREAS RELACIONÁVEIS AOS PRINCIPAIS LINEAMENTOS ESTRUTURAIS DA BACIA DO PARANÁ.

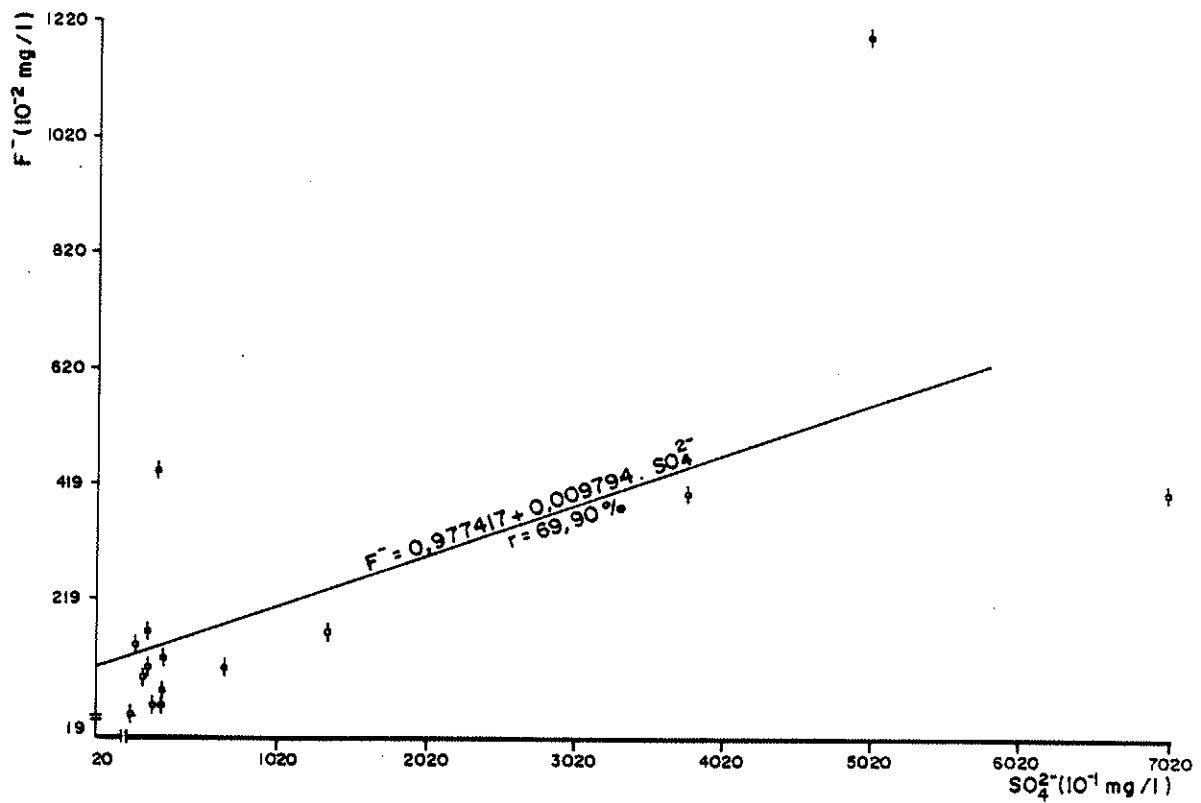


FIGURA 42 – CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS F^-/SO_4^{2-} DE ÁGUAS DOS SISTEMAS AQUÍFEROS SERRA GERAL E BOTUCATU, PROCEDENTES DE POÇOS LOCALIZADOS EM ÁREAS RELACIONÁVEIS AOS PRINCIPAIS LINEAMENTOS ESTRUTURAIS DA BACIA DO PARANÁ.

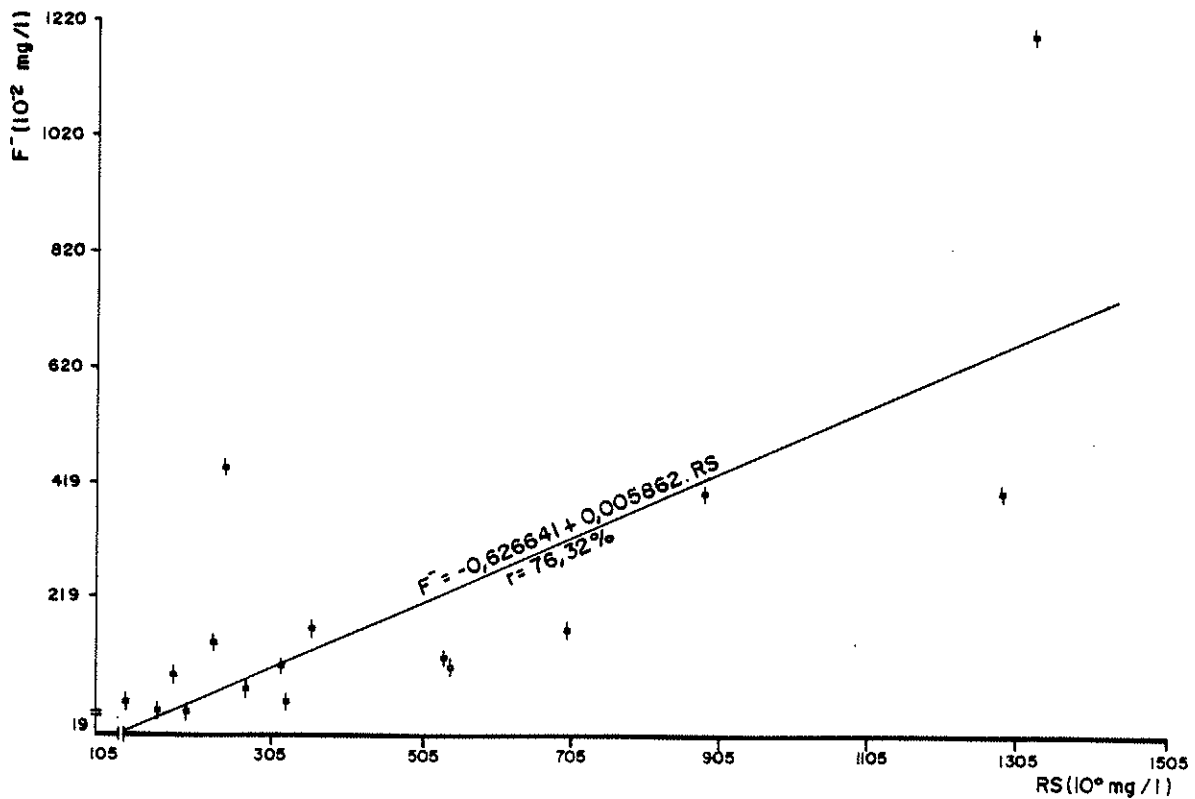


FIGURA 43 – CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS F^-/RS DE ÁGUAS DOS SISTEMAS AQUÍFEROS SERRA GERAL E BOTUCATU, PROCEDENTES DE POÇOS LOCALIZADOS EM ÁREAS RELACIONÁVEIS AOS PRINCIPAIS LINEAMENTOS ESTRUTURAIS DA BACIA DO PARANÁ.

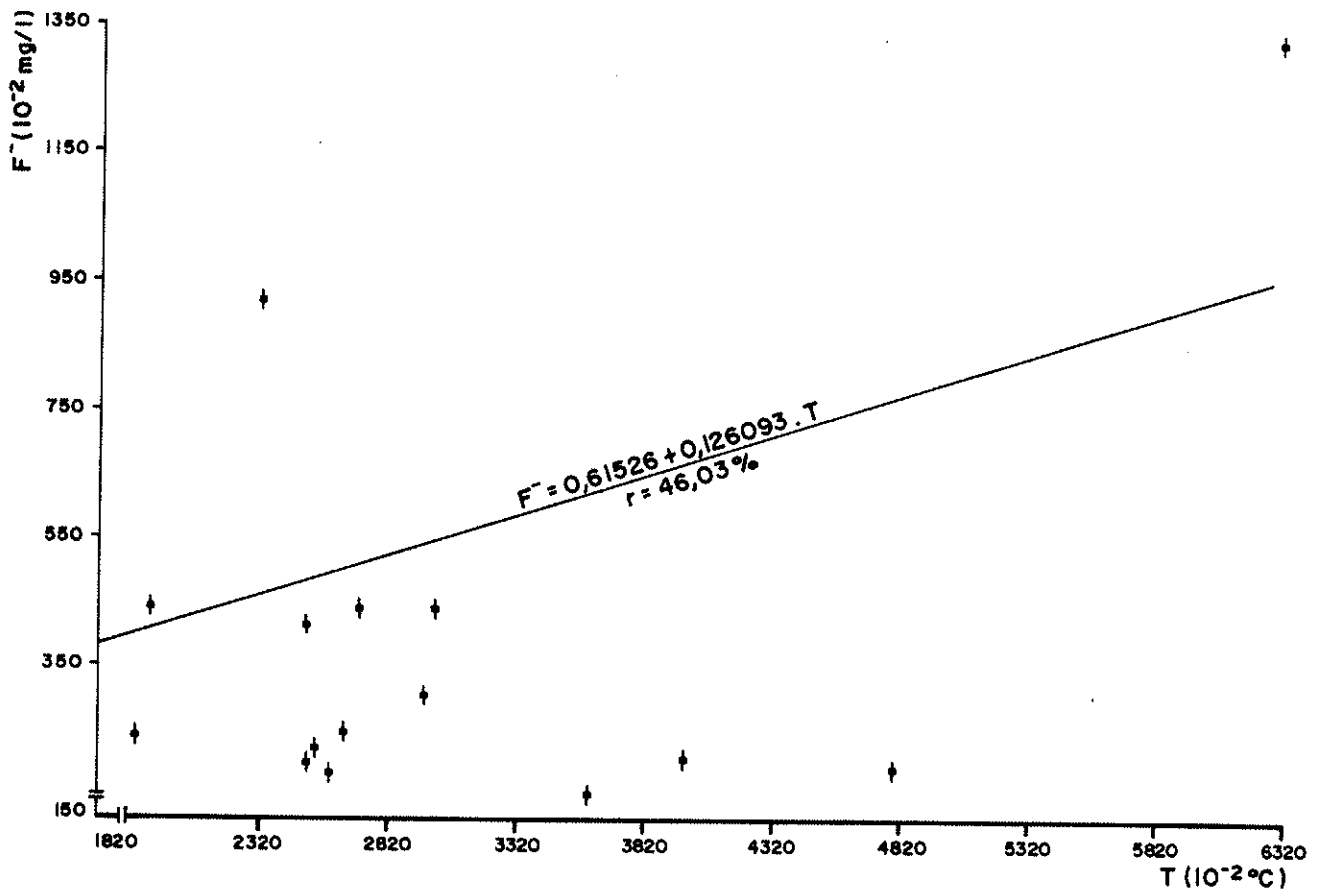


FIGURA 44 – CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS F^-/T DE ÁGUAS DOS SISTEMAS AQUÍFEROS SERRA GERAL E BOTUCATU, PROCEDENTES DE POÇOS LOCALIZADOS EM ÁREAS RELACIONÁVEIS AOS PRINCIPAIS LINEAMENTOS ESTRUTURAIIS DA BACIA DO PARANÁ.

da bacia sofreram atuação mais acentuada dos processos de erosão e/ou não deposição).

As maiores concentrações de F^- em águas subterrâneas se referem àquelas que possuem elevado pH. Esta condição, segundo HEM (1970) é necessária para a adsorção e substituição de ânions por F^- nas superfícies dos minerais. De conformidade com esse mesmo autor, concentrações muito altas de F^- foram verificadas apenas em soluções que não são consideradas como potáveis. Os dados disponíveis no Estado do Paraná fundamentam esta questão, porque as altas concentrações de F^- têm sido observadas somente nas águas alcalinas, típicas do Botucatu, sob condições de grande confinamento. Esta condição de restrição de fluxo e de temperatura mais elevada, aumenta a força iônica e, portanto, a solubilidade dos elementos e, talvez, incida na modificação dos seus limites de saturação.

O equilíbrio dos íons, em solução, depende das condições físico-químicas e dos efeitos de competitividade dos elementos maiores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+). Entre esses, o mais importante é o Ca^{2+} . Embora o processo e os fatores codeterminantes não sejam ainda bem conhecidos os resultados experimentais são bastante claros para se constatar que: altas concentrações de F^- somente poderão existir em águas relativamente pobres em Ca^{2+} . Diante deste postulado, não é aceitável que os teores mais elevados de F^- , ora observados, estejam associados às águas do aquífero Serra Geral, uma vez que o fácies de águas $HCO_3^- Ca^{2+}$ representa, em termos de frequência, a composição química mais característica deste aquífero no Paraná.

Finalmente, complementando este tópico, o comportamento de mais um elemento maior merece ser aqui abordado. Assim, observam-se que as concentrações elevadas de F^- nas águas são inversamente proporcionais aos teores de Mg^{2+} (além do Ca^{2+}). Esta constatação química vem reforçar a associação dos F^- com as águas do Botucatu, já que na paragênese mineralógica de seus litotipos não há minerais capazes de liberar o Mg^{2+} em proporções apreciáveis, o que não ocorre com o aquífero Serra Geral. Sob condições de confinamento, o Mg^{2+} tende a precipitar para compensar os efeitos das reações de troca de base. Com respeito à tipologia e origem dos fácies hidrogeoquímicos do aquífero Serra Geral, os dados ora disponíveis indicam, em termos de evolução hidrogeoquímica regional do aquífero, que as águas $HCO_3^- Ca^{2+} Mg^{2+}$ deste apresentam um grau de mineralização mais acentuado, e os poços dos quais são procedentes estão localizados em pontos geograficamente mais distantes das possíveis áreas de recarga (FRAGA, 1986).

4. ORIGEM SEDIMENTAR

Embora os conhecimentos atuais não permitam ainda se obter uma compreensão exata de todas as variáveis condicionantes dos mecanismos de concentração do F^- no sistema aquífero Botucatu, os estudos até então efetuados revelam ser esta de ordem sedimentar. A atuação de um **processo geoquímico** de amplitude regional, sob forte **influência morfoclimática**, parece mais adequada à formulação de hipótese ou modelos que explicam melhor a origem das águas fluoretadas.

Regionalmente, considerando Botucatu como um todo, a tipologia da água é a mesma sob condições de confinamento (águas SO_4^{2-} Cl^- Na^+). As variações anômalas na concentração do flúor e, conseqüentemente, a sua evolução geoquímica, são decorrentes dos condicionamentos hidráulico e faciológico do aquífero. Os valores dos parâmetros físico-químicos (temperatura, SO_4^{2-} , Cl^- , F^- e STD) de poços pré-selecionados ilustram estes condicionamentos.

No caso acima, a profundidade crescente de confinamento do aquífero, o aumento da temperatura, propiciados pela geometria da bacia, a geração de zonas de estagnação de fluxo em áreas fortemente estruturadas e o longo tempo de residência da água nestas constituem variáveis catalizadoras da dissolução do flúor proveniente de **precipitados químicos** ("crostas salinizadas"). Estes precipitados foram gerados a partir do processo de ressecamento intenso que sofreu a sedimentação predominantemente arenosa que cobriu toda a bacia do Paraná no mesozóico (FRAGA & LISBOA, 1980). A análise faciológica regional e os estudos paleoambientais referentes a esse período, indicam que a passagem da sedimentação de origem continental flúvio-lacustre (Formação Pirambóia) para eólica (Formação Botucatu), generalizadamente, evoluiu para condições extremas de aridez. Não se exclui, aqui, a absorção do flúor por camadas argilosas da Formação Pirambóia, não necessitando, portanto, da existência de precipitados químicos intercalados na seqüência sedimentar sotoposta à Formação Serra Geral. A enorme área total que as partículas argilosas expõem à solução e à presença de íons especialmente ativos, como OH^- e H^+ , são fatores e/ou propriedades dos argilominaerais que controlam ou influem marcadamente no enriquecimento de substâncias na água de saturação do meio.

4.1 Formação dos Precipitados Químicos ("Crostas Salinizadas").

A ocorrência de depósitos cimentados por sais em ambientes desérticos está condicionada aos padrões de paleocorrentes, formados a partir dos processos de deflação. Nestas condições, os sedimentos lacustres depositados nos sítios rasos de acu-

mulação d'água, gradualmente ressecados, são constituídos por siltes, argilas e precipitados químicos. A formação de camadas de sais nas porções superficiais do solo é, por outro lado, intensificada sob condições morfoclimáticas específicas, onde a concentração de elementos menores na água está diretamente relacionada aos processos de deposição e dissolução do material cimentante.

Em função dos processos de transporte e deposição, que condicionaram a sedimentação das Formações Pirambóia e Botucatu, pode-se antever que os precipitados químicos, em princípio, ocorreram mais abundantemente ou alcançaram desenvolvimento máximo em duas fases distintas. A primeira fase é correlacionável à formação do fácies de **transbordamento de canal da Formação Pirambóia**, intensificando-se, gradualmente, com a sedimentação lacustre. A segunda fase corresponde ao **período de transição Pirambóia/Botucatu**, onde o clímax da sedimentação eólica interrompeu ou estagnou o fluxo superficial, propiciando a formação de corpos d'água isolados. O registro paleoambiental desta última fase de sedimentação da bacia do Paraná é, inclusive, amplamente ilustrada pela ocorrência dos depósitos do fácies Torrencial da Formação Botucatu, que será referido no capítulo da proveniência e paragênese do flúor.

As duas fases, acima mencionadas, devem corresponder aos sítios preferenciais para a ocorrência de precipitados químicos e, conseqüentemente, para a fonte de flúor. A análise faciológica regional das Formações Pirambóia e Botucatu pode auxiliar, substancialmente, a selecionar, em função do condicionamento geoestrutural da bacia do Paraná, áreas onde as concentrações anômalas de F^- podem ser encontradas nas águas subterrâneas.

Os valores anômalos dos parâmetros químicos, principalmente no poço de Londrina, exemplificam, pelo menos, a ocorrência de uma das fases de formação de precipitados químicos que se intercalam na seqüência sedimentar acima mencionada. Refletem, também, a ocorrência de áreas de bacias com menor circulação d'água. Neste caso, é oportuno salientar também que, de acordo com a análise litofaciológica da seqüência sedimentar subjacente à Formação Serra Geral (Figura 26), evidencia-se que no poço de Londrina foi apenas penetrado a base do fácies Eólico do sistema aquífero Botucatu (846 - 887 m de profundidade), sendo de maior expressão hidrogeológica a ocorrência do fácies Flúvio-Lacustre (887 - 956 m de profundidade).

Por outro lado, a execução de operações especiais no poço de Londrina, sugerida para o estudo da estratificação química da água subterrânea, com vista à detecção de intervalos produtores de flúor envolveu, metodologicamente: assoreamento progressivo da formação produtora e a medição do fluxo d'água dentro e fora do aquífero, através da interpretação dos perfis "flowmeter" e de temperatura. Os dados, assim obtidos, foram correlacionados com o perfil de raio gama e com a análise química de amostras de calha (Figura 45). As conclusões alcançadas, neste caso, com o procedi-

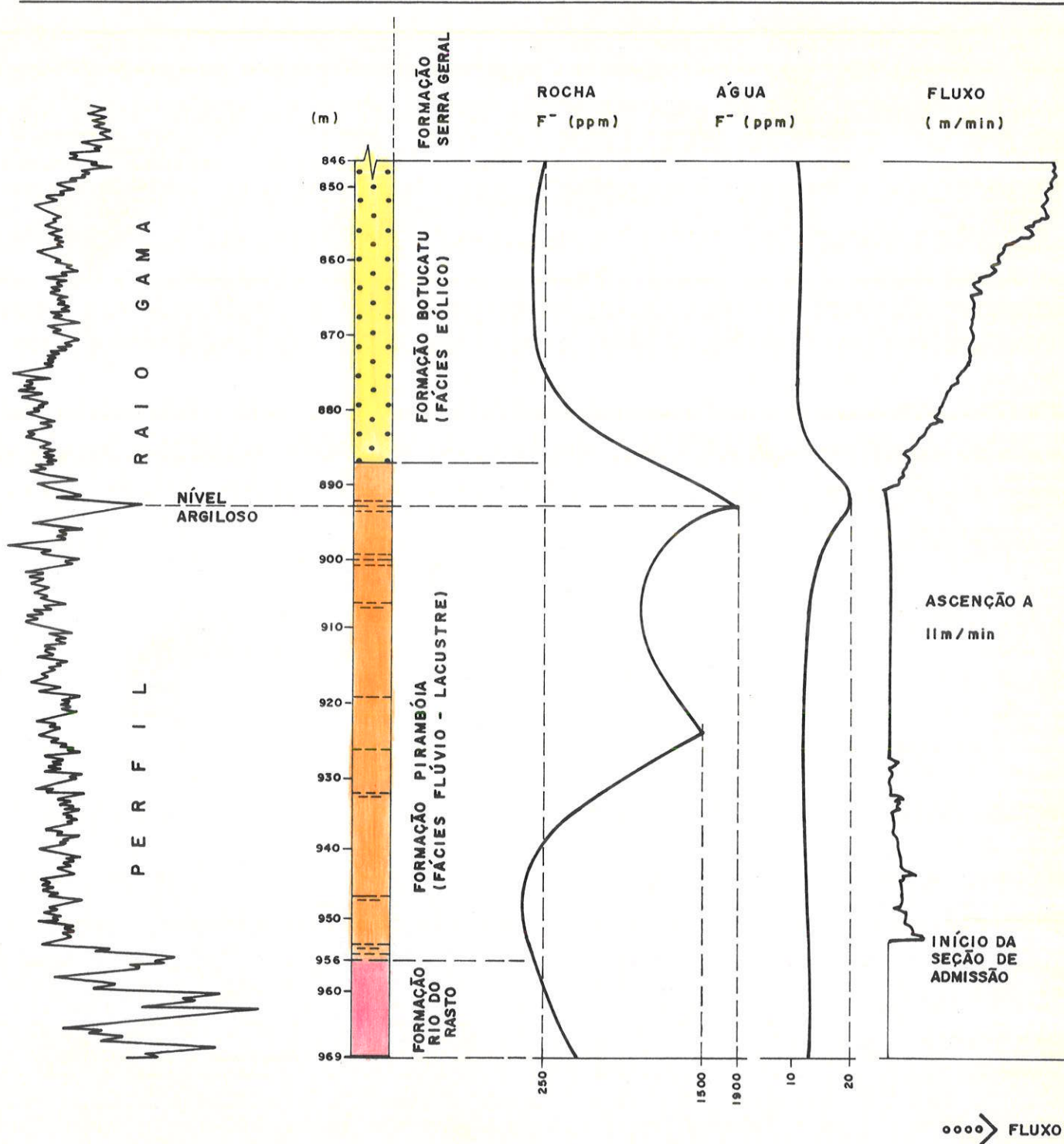


FIGURA 45 – PERFILAGEM GAMA, FLÚOR E FLUXO DO INTERVALO DE ABRANGÊNCIA DAS FORMAÇÕES BOTUCATU, PIRAMBÓIA E RIO DO RASTO, OCORRENTES NO POÇO LONDRINA 1.

mento de estudo aplicado, permitem afirmar que os valores anômalos de F^- na água têm sua origem muito mais influenciada pelo fácies Flúvio-Lacustre (Formação Pirambóia) do que pelo fácies Eólico (Formação Botucatu) propriamente dito. A identificação, através do perfil de raio gama de um nível argiloso, situado a 890 m de profundidade, coincidentemente com a concentração de F^- na água (20 ppm) e na rocha (1.900 ppm), confirmam que os valores anômalos de F^- não são aleatórios e diferenciáveis.

Dentro do contexto acima exemplificado, um aspecto prático e econômico não pode ser desde já esquecido. Se for comprovado o papel preponderante das "crostas salinizadas", que se intercalam na seqüência sedimentar subjacente à Formação Serra Geral, no mecanismo de concentração de F^- na água subterrânea, a resolução do problema, em termos de aproveitamento em maior escala do sistema aquífero Botucatu, terá um efeito multiplicador. Neste caso, a solução do problema abrangerá o reconhecimento dos níveis produtores de F^- e seus devidos isolamentos. Subsiste, como alternativa, ainda, em função de estudos paleoambientais, à penetração parcial no aquífero em profundidades diferenciáveis.

Águas contendo F^- foram também observadas por HEM (1970) no continente Norte-Americano, em áreas de similaridade geológica às das formações arenosas típicas da fase geocrática de imersão plataformal da bacia do Paraná. Os estudos hidrogeoquímicos efetuados por aquele mesmo pesquisador revelam que o F^- ocorre nas águas subterrâneas, acompanhando, principalmente, altas concentrações de SO_4^{2-} e Cl^- . A presença de flúor pode ser melhor explicada como tendo sido remobilizada e/ou migrada para o arenito ("sandstone" Dakota) a partir de formações geológicas mais antigas. Por outro lado, é importante que seja ressaltado que pequenas concentrações de F^- foram também constatadas nas correntes fluviais, cujos leitos são formados por clásticos muito finos, intercalados com rochas de origem química. Neste caso, os minerais de argila podem ter alta capacidade de troca de cátions e de absorção, exercendo uma considerável influência no surgimento de elementos químicos diferentes em águas a eles associadas.

A compreensão da análise de ocorrência do fenômeno das concentrações anômalas de flúor nas águas dos aquíferos Botucatu e Serra Geral pode ser enormemente facilitada pela aplicação do modelo da evolução dos mecanismos de concentração do flúor no sistema água-rocha, anteriormente referido.

A funcionalidade do modelo permite representar as idéias expostas sobre a proveniência e a paragênese mineral do flúor, antevendo-se os seguintes tópicos e fatores condicionantes:

- a. A fonte primária do flúor é devida à presença de fluidos residuais (pós-magmáticos) oriundos da granitogênese brasileira (neoproterozóica).
- b. Inicialmente, o flúor originado na fase proterozóica, é remobilizado para os sedimentos dos Grupos Tubarão e Passa Dois. Nesse período da história geológica da bacia do Paraná, fenômenos de mobilidade tectônica, com

deslocamento de depocentros de sedimentação, falhamentos e soerguimentos marginais ativos, que deram origem à sedimentação glacial continental e glácio-marinho, foram sucedidos por estágios de acentuada calma tectônica. Hidraulicamente, nesta fase geológica, foram gerados aquíferos e aquíferos. No Estado de São Paulo, dos 57 poços com flúor, catalogados pelo IPT (1986), que têm suas contribuições d'água relacionadas às formações dos Grupos Tubarão e Passa Dois, 29,8% apresentam teores de flúor iguais ou superiores a 1,5 ml/l (\bar{x})= 6,37 mg/l).

- c. O flúor no jurássico superior/triássico inferior é remobilizado e transportado para as bacias de sedimentação, tendo sido concentrado por processo geoquímico de amplitude regional, sob forte influência morfoclimática.
- d. Geração de precipitados químicos a partir do processo de ressecamento intenso que sofreu a sedimentação predominantemente arenosa que cobriu toda a bacia do Paraná, no mesozóico. Este ciclo de sedimentação (Pirambóia/Botucatu) abrange um período de tempo da ordem de 70 a 90 milhões de anos.
- e. Os sítios preferenciais para a ocorrência dos precipitados químicos portadores de flúor estão diretamente relacionados às taxas de subsidência da bacia do Paraná no período da sedimentação da Formação Pirambóia e à formação de corpos d'água isolados no período de transição Pirambóia/Botucatu. Notadamente, no primeiro caso, a ocorrência de flúor está associada às áreas onde a taxa de subsidência é elevada, permitindo, assim, a superposição de ciclos fluviais com camadas de transbordamento de canal melhor individualizados.
- f. Notadamente, no quaternário, com a mudança climática, ocorreu a dissolução do material cimentante das seqüências arenosas e, conseqüentemente, em função da geometria e dos aspectos geoestruturais da bacia do Paraná, a formação do fácies hidrogeoquímico $\text{SO}_4^{2-} \text{Cl}^- \text{Na}^+ (\text{F}^-)$.
- g. Quanto às variáveis catalizadoras do processo de dissolução dos precipitados químicos, destacam-se: (A) aumento da temperatura com a profundidade de confinamento da seqüência pré-vulcânica, mesozóica; (B) maior tempo de residência da água, assegurando condições de equilíbrio iônico; e (C) geração de zonas de estagnação de fluxo, decorrentes da compartimentação que a bacia sofreu com o soerguimento de estruturas marginais e da área central, bem como devido à ocorrência de múltiplas fases de injeção magmática a elas associadas.

De conformidade com os fundamentos da teoria sedimentar, definidos com a integração das informações até então levantadas com os estudos realizados nos Estados do Paraná e de São Paulo, apresenta-se, na Figura 46, o fluxograma dos eventos geológicos condicionadores do modelo da evolução dos mecanismos de concentração de flúor no sistema água-rocha, do aquífero Botucatu da bacia do Paraná.

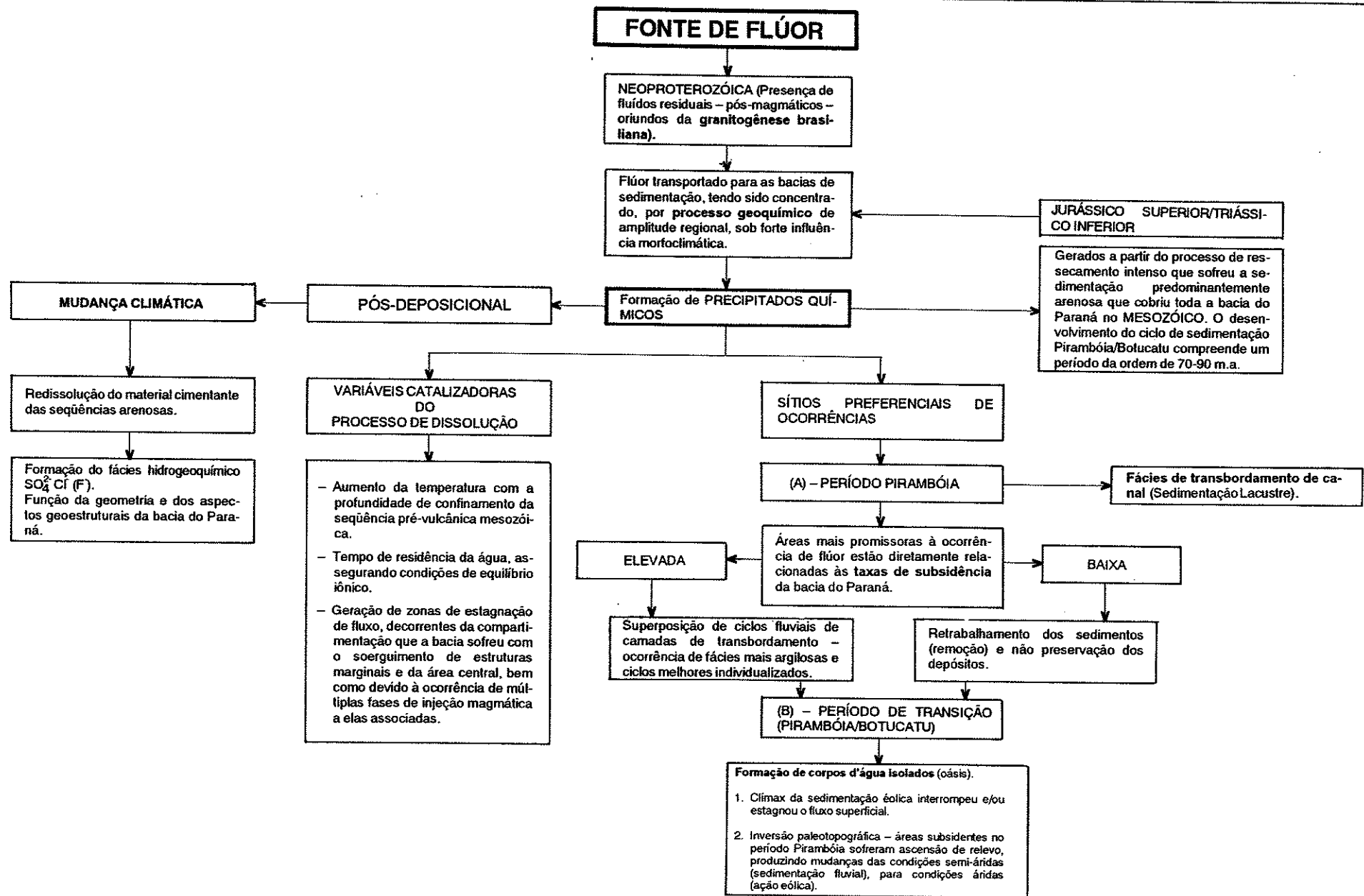


FIGURA 46 – MODELO DA EVOLUÇÃO DOS MECANISMOS DE CONCENTRAÇÃO DE FLÚOR NO SISTEMA ÁGUA-ROCHA – AQUIFERO BOTUCATU DA BACIA DO PARANÁ.

5. ORIGEM MAGMÁTICA.

A composição química inicial das múltiplas fases de injeção magmática, referidas anteriormente, propiciou a cristalização de enormes volumes de fluidos residuais, que se associam a uma concentração considerável de substâncias de baixo ponto de fusão, denominadas de voláteis. A composição química desses voláteis, que estavam originalmente dissolvidos no fundente silicoso do magma, naturalmente pode ser atribuída, em princípio, como conveniente para sustentar a hipótese da origem das águas fluoretadas no sistema aquífero Botucatu.

A migração de pequenas proporções de flúor, em grande volume de substâncias voláteis, deve ter, notadamente nas áreas correspondentes aos condutos alimentadores do magma basáltico, penetrado e impregnado porções consideráveis da seqüência de sedimentos sotopostos.

Por outro lado, é evidente que a complexidade dos mecanismos de atividades dos gases, em conexão com os processos geológicos, como as reações entre o magma e as rochas encaixantes, é muito grande e de difícil avaliação. O estudo do tema tem que ser aprofundado e é da maior importância evitar, neste estágio de conhecimento, generalizações infundadas e/ou extraídas de casos particulares.

Embora se tenha que admitir que o vulcanismo basáltico é potencialmente rico em soluções residuais, quimicamente ativas, esta teoria não encontra respaldo em termos de injeção hidrotermal, para explicar as concentrações anômalas de F^- nas águas subterrâneas do sistema aquífero Botucatu, porque dentro de amplos limites de evidência geológica, é necessário desfazer-se de argumentos que levam a flagrantes contradições com os dados químicos e formas de jazimento do flúor até então observadas.

De conformidade com os estudos até então efetuados, questiona-se os seguintes tópicos:

- Por que as águas dos poços perfurados nos aquíferos sedimentares da faixa paleozóica, notadamente Furnas, Itararé e Rio Bonito, que apresentam condicionamentos hidráulicos análogos ao aquífero Botucatu, que, tendo sofrido os efeitos das intrusões básicas e alcalinas, não apresentam teores anômalos de F^- ? Incluem-se, aqui, inclusive, os poços localizados na zona axial do arco de Ponta Grossa, onde se observa a maior densidade de ocorrência dos corpos intrusivos.
- Por que as mineralizações de flúor não afetaram, em maior escala o fácies Eólico do sistema aquífero Botucatu que, em função das suas características hidrogeológicas, oferece condições mais amplas às injeções hidrotermais? Neste caso, a onda de soluções quimicamente ativas, ou seja, o movimento das soluções intersticiais geradas pelo evento magmático, de-

veria ter se estendido e afetado muito mais a seqüência arenosa da Formação Botucatu do que o fácies Flúvio-Lacustre, sotoposto.

- Por que a distribuição espacial do flúor nos poços perfurados junto ou próximo às zonas das intrusões magmáticas não é linear e localizada? Os dados até então disponíveis permitem constatar que as áreas de ocorrências de águas fluoretadas são mais amplas e não se restringem às zonas sobre efeitos dos eventos magmáticos.
- Por que as águas dos poços localizados na área central do arco de Ponta Grossa, que têm suas contribuições relacionadas essencialmente às superfícies intraderrames dos basaltos e de seus horizontes vesiculares, não apresentam valores anômalos de flúor? Neste caso, as águas $\text{HCO}_3\text{Ca}^{2+}$, típicas deste meio fraturado, procedentes de poços localizados junto ou próximo das intrusivas básicas e dos condutos alimentadores do magmatismo basáltico e de seus “diferenciados ácidos”, não revelam mineralizações de flúor.

6. PROVENIÊNCIA E PARAGÊNESE.

A gênese das mineralizações de flúor, em termos de idade e distribuição, pode ser atribuível, na área em estudo, a duas fases distintas: **proterozóica** (fluidos residuais – pós-magmáticos – do magmatismo ácido e alcalino granítico, instalado ao longo de fraturas de tração no fim da orogênese brasileira (ANGEIRAS & TEIXEIRA, 1965 e ISSLER & KAUL, 1983) e **mesozóica** (magmatismo mesozóico, convectivo ascendente; múltiplas fases de injeção magmática originaram depósitos hidrotermais, a partir de intrusões de magmas basáltico e alcalino, cujas soluções residuais contém flúor).

No primeiro caso (fase proterozóica), a ocorrência de flúor na água é decorrente das mineralizações deste elemento em rochas pré-cambrianas que circundam ou constituem o embasamento da bacia do Paraná. Diversas ocorrências têm sido estudadas no Primeiro Planalto paranaense e em outros Estados vizinhos. Segundo KIRCHNER (1989), as mineralizações filonares de fluorita, que ocorrem particularmente nos granitóides da região do distrito fluorítico de Santa Catarina, estão relacionadas à presença dominante dos microclínio-granitóides, inequigranulares, grosseiros e porfiríticos da suíte intrusiva Pedras Grandes, anteriormente estudada por MORGENTAL (1984). Os estudos de prospecção geoquímica revelaram que as estruturas tectônicas de direção NE são, essencialmente, controladoras da mineralização filoneana.

No segundo caso (fase mesozóica), as mineralizações de flúor associam-se ao magmatismo basáltico que ocorreu, predominantemente, na bacia do Paraná, sob a

forma de extensos derrames, cujos principais condutos alimentadores correspondem às zonas de estruturas tectonicamente positivas de tão prolongados efeitos na história da bacia.

Litoestratigráfica e estruturalmente, os mecanismos de ocorrência dos fenômenos magmáticos que afetaram o Brasil no mesozóico, podem ser referenciados em três fases a saber (REBOUÇAS & FRAGA, 1988):

- a. magmatismo precoce, sob a forma de diques e "sills" de diabásio, de idade jurássico superior ($145 \cdot 10^6$ anos);
- b. vulcanismo fissural, predominantemente basáltico, cujos focos de extravasamento correspondem às áreas que sofreram um acentuado controle tectônico, tendo o clímax desta atividade ocorrido no cretáceo ($115-135 \cdot 10^6$ anos);
- c. vulcanismo tardio, do tipo predominantemente alcalino, de idade terciária ($23 \cdot 10^6$ anos). Na verdade, as ocorrências de rochas alcalinas no interior da bacia do Paraná, em diversas áreas dos Estados do Paraná e de São Paulo estão associadas às áreas de tectonismo marcante e, temporariamente, às manifestações vulcânicas basálticas e pós-basálticas. Reconhece-se, através dos estudos até então efetuados, três fases distintas, atribuindo-se as duas últimas (aptiano e eoceno) aos períodos de desenvolvimento máximos.

Constatado que as concentrações anômalas de F^- foram observadas somente em águas alcalinas ($SO_4^{2-} Cl^- Na^+$), típicas do aquífero Botucatu, sob condições de grande confinamento, os aspectos relativos à paragénese mineral, necessários à compreensão da origem do flúor, exigiram a realização de um estudo de interação entre água-rocha para o período de tempo correspondente ao ciclo de sedimentação Pirambóia/Botucatu.

Por outro lado, o alcance de estudos deste gênero, no qual se possa integrar as informações disponíveis e redirecionar o trabalho ao nível de fortalecer as concepções adiante abordadas, requer a confecção de um **perfil litológico composto** para o ciclo de sedimentação em questão.

Para a confecção do perfil litológico composto, acima referido, duas áreas, onde foi possível se observar melhor os depósitos correspondentes aos ambientes e subambientes da sedimentação Pirambóia/Botucatu, despertam maior interesse:

- a. Serra da Boa Esperança (bacia do rio Iguaçu) – rodovia Ponta Grossa - Guarapuava (PR);
- b. Serra do Cadeado (área localizada no divisor d'água Ivaí/Tibagi – rodovia Ponta Grossa - Londrina (PR).

A falta, na estreita área de afloramento do aquífero Botucatu, no Estado do Paraná, de seções típicas e de afloramentos contínuos, necessários a estudos desse gênero, exigiu a complementação do levantamento geológico em outras áreas de ocorrência do aquífero, notadamente: São Jerônimo da Serra, Ribeirão do Pinhal e Cambará.

Integradas as informações obtidas com o levantamento geológico realizado nas áreas selecionadas acima, construiu-se o perfil litológico composto, ilustrado na Figura 47. Através do reconhecimento das estruturas e da descrição litológica dos afloramentos estudados, foi possível identificar os ambientes e subambientes do período Pirambóia/Botucatu. Pelo menos para cada fácies reconhecido, foi coletada uma amostra para determinação do flúor na rocha. Das 12 amostras coletadas, 8 amostras, pesando aproximadamente 1 kg, foram submetidas aos processos de tratamento já referidos no capítulo sobre procedimento metodológico, aplicado neste trabalho.

As amostras correspondem aos seguintes subambientes e litologias:

Pirambóia

- Amostra (1) e (2): **Fácies de Canal** – arenito fino a médio, siltico-argiloso, com estratificação cruzada planar, tangencial na base ou acanalada de médio porte. Granulometricamente, observa-se, do topo para a base, diminuição no tamanho do grão (“fining up”).
- Amostra (3) e (4): **Fácies de Transbordamento de Canal** – arenito muito fino, argiloso, mal selecionado, com notável variação textural, maciço e/ou com acamamento plano paralelo, associado com lamitos.

Botucatu

- Amostra (5) e (6): **Fácies Torrencial** – arenito conglomerático (cascalho residual – pavimento desértico); seixos predominantemente de quartzo e quartzito, ocorrendo sob a forma de corpos lenticulares, descontínuos, de extensão muito limitada. É comum a associação destes com arenitos não conglomeráticos, observando-se que, na vertical, as lâminas cruzadas apresentam ciclos gradacionais. Este fácies constitui o registro paleoambiental das novas condições de sedimentação da bacia do Paraná.
- Amostra (7): **Fácies Eólico** (propriamente dito) – arenito do tipo ortoquartzítico, róseo-avermelhado, fino a médio (classe modal 0,125 a 0,250 mm), pouca matriz, bem selecionado, com grãos foscas, subarredondados; estratificação cruzada planar tangencial de grande porte.

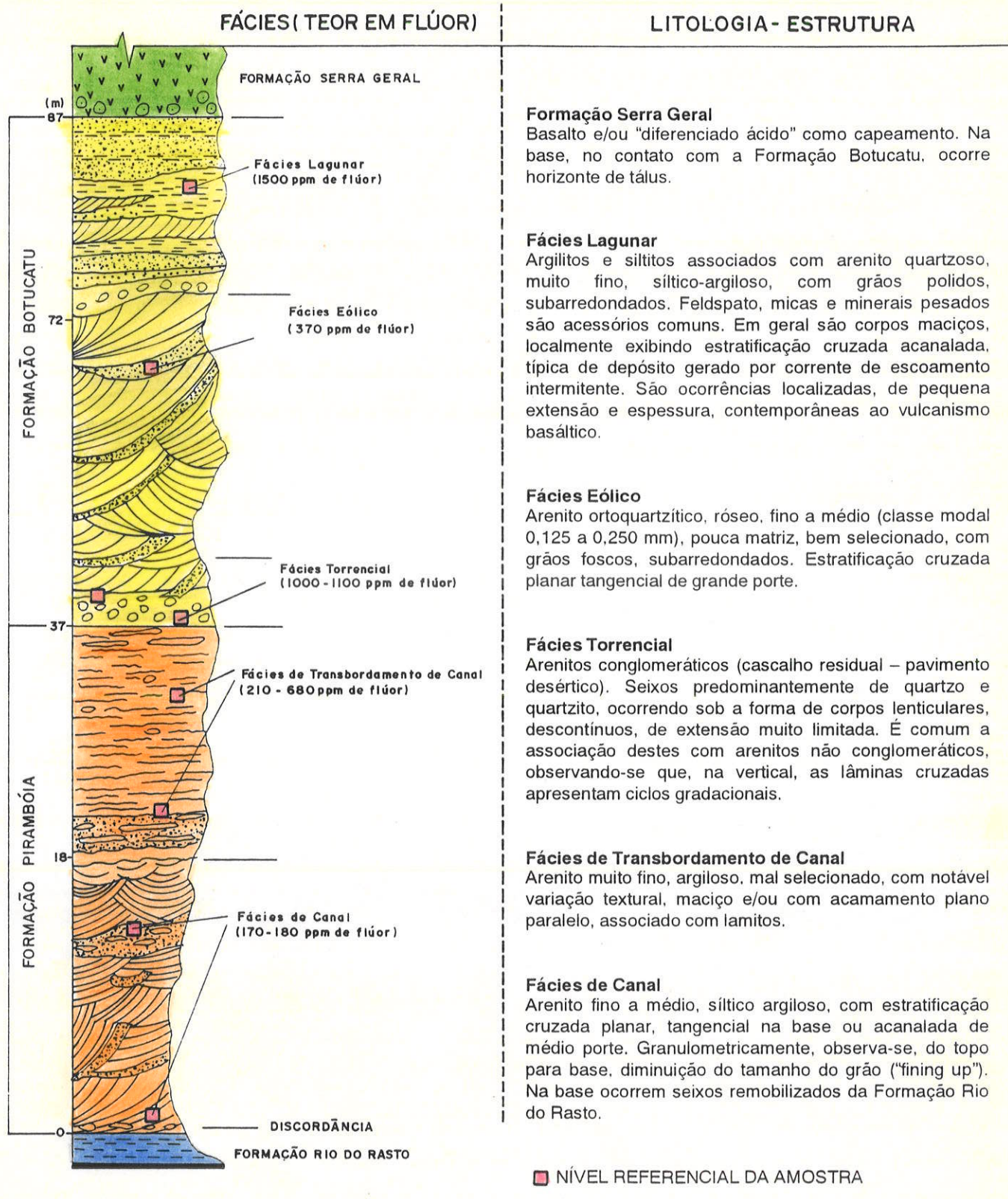


FIGURA 47 – PERFIL LITOLÓGICO COMPOSTO DO PERÍODO DE SEDIMENTAÇÃO PIRAMBÓIA/BOTUCATU.

- Amostra (8): **Fácies Lagunar** – argilito e siltito associado com arenito quartzoso, muito fino, síltico-argiloso, com grãos polidos, subarredondados; feldspato, micas e minerais pesados são acessórios comuns. Em geral são corpos maciços, localmente exibindo estratificação cruzada acanalada, típica de depósito gerado por corrente de escoamento intermitente; são ocorrências localizadas, de pequena extensão e espessura; estratigraficamente, constitui um depósito contemporâneo ao vulcanismo basáltico.

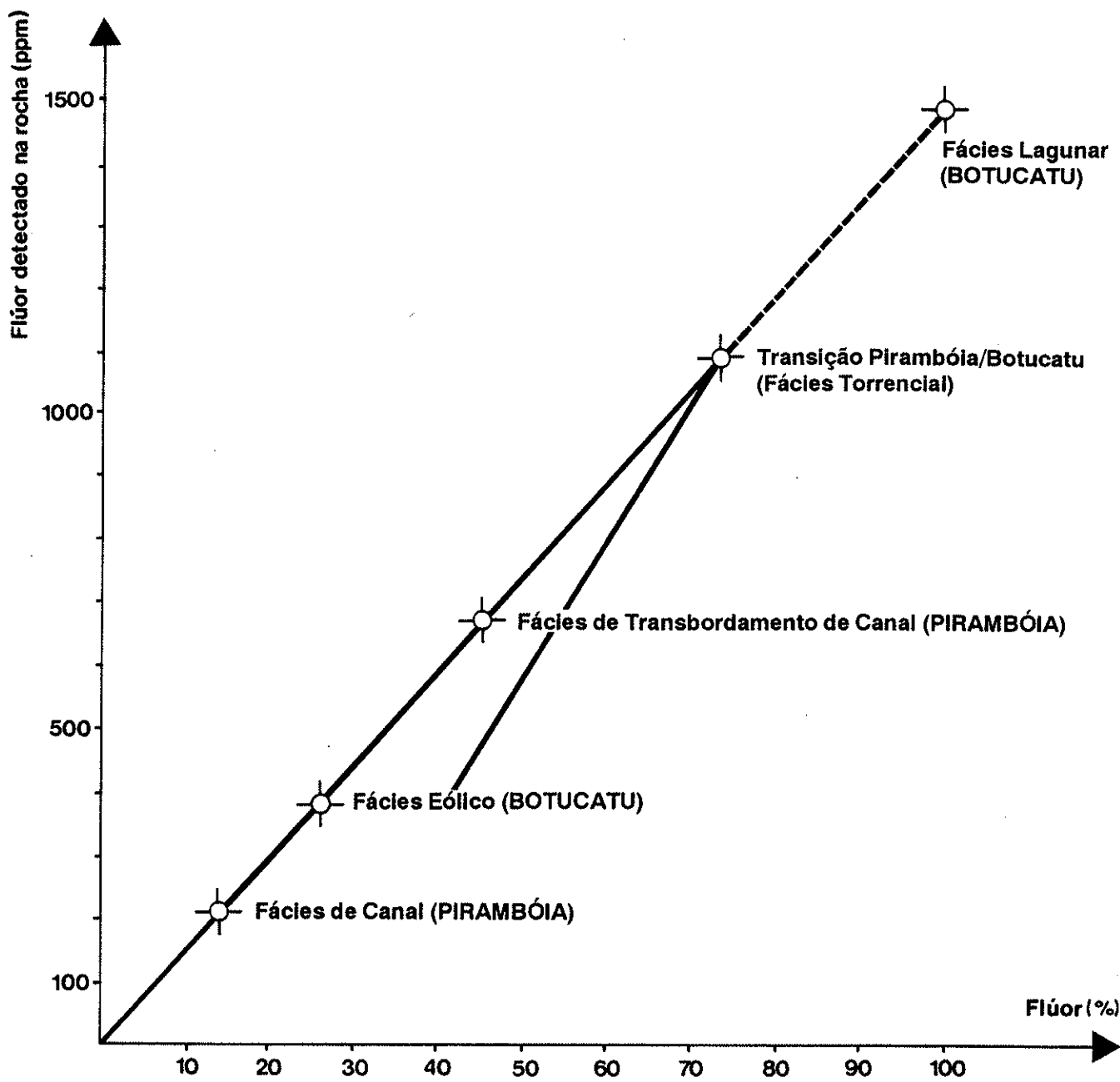
As amostras (9), (10), (11) e (12) são representativas das concreções e dos níveis concrecionários ocorrentes no fácies de transbordamento de canal da Formação Pirambóia.

Quanto aos teores de flúor na rocha, detectados com este programa de amostragem, chegou-se às seguintes conclusões hidrogeoquímicas:

- a. As condições de crescente aridez na bacia são evidenciadas, inicialmente, pelo surgimento de pequenas concreções de carbonato (CO_3^{2-}) na base do fácies de transbordamento de canal da Formação Pirambóia. Estas concreções evoluem, no tempo, em tamanho, podendo-se observar no estágio final da deposição deste ciclo fluvial, verdadeiros planos de acamamento com continuidade lateral, fortemente cimentados por carbonato (CO_3^{2-}). O teor de flúor no nível concrecionário varia de 88 a 210 ppm. Entretanto, no intervalo argiloso, localizado logo abaixo do fácies Torrencial da Formação Botucatu, o teor de flúor detectado é da ordem de 680 ppm.
- b. Há explicação geoquímica para os baixos teores de flúor detectados nas concreções carbonáticas, correspondentes ao estágio inicial de deposição do ciclo Pirambóia, na bacia do Paraná. A comparação desses teores com os valores mais elevados do flúor, detectados nos níveis estratigráficos, cronologicamente, mais recentes do período de sedimentação Pirambóia/Botucatu, revela que o estágio inicial das condições paleoambientais é marcado pela precipitação dos carbonatos. Geoquimicamente, em função da menor solubilidade dos carbonatos, isso já era esperado. Nesta fase da sedimentação, grande parte do flúor, em função da sua maior mobilidade iônica, é mantido em solução.
- c. Com a deposição do fácies Torrencial, que constitui o registro paleoambiental das novas condições de sedimentação da bacia do Paraná, encerra-se, no período de deposição Pirambóia/Botucatu, a precipitação dos carbonatos. Inicia-se, então, o clímax de precipitação dos sais mais solúveis (SO_4^{2-} , Cl^-) com os quais o flúor está associado. A precipitação destes sais, inclusive, já é detectável na sedimentação dos últimos fácies de transbordamento de canal da bacia Pirambóia. As ocorrências de SO_4^{2-} e Cl^- na água destila-

da, utilizada na preparação destas amostras para determinação do flúor na rocha, atestam isso.

- d. Em São Jerônimo da Serra, onde o fácies Torrencial pôde ser melhor observado, constatou-se a presença de precipitados químicos nos planos de fissuramento e de acamamento dos arenitos conglomeráticos. Estruturas do tipo "tubo concêntrico", de origem desconhecida, com diâmetro de 0,5 cm, formadas por precipitados químicos (SO_4^{2-} e Cl^-), revelaram 1.100 ppm de flúor.
- e. Nos depósitos identificados como representativos dos subambientes da sedimentação Pirambóia/Botucatu, ao longo do tempo geológico, há um nitído e gradativo aumento dos teores de flúor detectados nas frações argilosas e nos precipitados químicos. O gráfico da Figura 48, que ilustra, percentualmente, os teores parciais de flúor detectados na rocha, em função do valor máximo encontrado (1.500 ppm), permite comprovar que: geoquimicamente, o quadro climático, evoluindo para um grau de extrema aridez, assegura condições amplamente alcalinas, as quais não permitem mais a presença, em solução, do Ca^{2+} , Mg^{2+} e dos CO_3^{2-} , sendo, por outro lado, favoráveis à presença de Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- e F^- . Mais de 70% do teor máximo de flúor detectado na rocha já tinha sido precipitado com a deposição do fácies de transbordamento de canal na bacia Pirambóia.
- f. As concentrações originais de flúor na rocha provavelmente deveriam ser muito mais elevadas do que os teores ora detectados. Com a mudança do quadro climático, a partir do quaternário, os precipitados químicos depositados no período Pirambóia/Botucatu sofreram intensos processos de lixiviação. Neste caso, as soluções iniciais do escoamento momentâneo deveriam ser altamente mineralizadas.



Quadro Climático - Evolução do grau de aridez
(Período de Sedimentação Pirambóia/ Botucatu)

FIGURA 48 – PERCENTUAIS DE FLÚOR NOS SUBAMBIENTES DE SEDIMENTAÇÃO, EM FUNÇÃO DO SEU TEOR MÁXIMO DETECTADO NA ROCHA.

VII - TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DO FLÚOR

VII. REMOÇÃO PARA TRATAMENTO DO FLÚOR.

Antes que sejam desenvolvidos os tópicos referentes aos métodos de tratamento dos fluoretos presentes originalmente em excesso nas águas subterrâneas, abordar-se-á, em caráter introdutório, os itens referentes à ocorrência do F^- nas águas e nos alimentos consumidos e os efeitos tóxicos e benéficos desse elemento à saúde do homem. São esses, justamente, os tópicos que fundamentam a necessidade do tratamento das águas quando o F^- ocorre em teores superiores a 1,5 mg/l.

1. CONCENTRAÇÃO DO FLÚOR NA ÁGUA E NOS ALIMENTOS.

Os teores de F^- nas águas superficiais do globo terrestre, não contaminadas por rejeitos industriais e esgotos, geralmente não excedem 0,3 mg/l (BARNETT et. al., 1969). Nas águas marinhas, os teores de F^- são, originalmente, mais elevados (1,35 mg/l – BEWERS, 1971, in CHOI & CHEN, 1979).

Nas águas subterrâneas, em função da origem e modo de ocorrência, os teores de F^- podem ser muito superiores àqueles detectados nas águas superficiais dos continentes e dos oceanos. BERMAN (1975), in CHOI & CHEN (1979), estudando a geoquímica de fontes geotermiais, constatou que os teores de F^- variam desde menos de 1 mg/l até centenas de mg/l. Só para exemplificar, nos Estados Unidos, conforme foi noticiado já no início da década passada, aproximadamente 10 milhões de americanos recebiam, através da exploração subterrânea, água naturalmente fluoretada. Nesse país e no Canadá, inclusive, o censo de fluoretação realizado no início da década de 50 registrou que mais de 600 sistemas de abastecimento d'água serviam água subterrânea a mais de 1,5 milhões de habitantes, com concentrações a F^- acima de 1,5 mg/l. Na África do Sul, muitos poços tubulares profundos contêm águas impróprias para o consumo humano, porque nelas há mais que 1,5 mg/l de F^- . Segundo MCDONALD (1976), in SCHOEMAN & LEACH (1987), as concentrações de F^- variam de 2 a 20 mg/l. Águas de poços com concentrações de F^- iguais ou superiores a 10 mg/l são comuns. No caso brasileiro, conforme já foi mencionado anteriormente, no Estado de São Paulo 0,2% do horizonte de 20.000 poços perfurados apresentam, em média, teores de F^- na água da ordem de 5,85 mg/l. No Paraná, quando são considerados somente as informações levantadas na região do Terceiro Planalto paranaense, os teores de F^- , até então detectados, aproximam-se da média registrada em São Paulo.

Por outro lado, o flúor é encontrado em uma variedade enorme de alimentos consumidos pelo homem. Notadamente nos vegetais, o flúor ocorre nos chás verdes e

secos em concentrações relativamente elevadas. As carnes brancas são muito ricas em flúor, principalmente os peixes.

Os teores de flúor nos alimentos e substâncias secas, consumidas pelo homem, são ilustrados na Tabela 4.

TABELA 4 – TEOR DE FLÚOR NOS ALIMENTOS CONSUMIDOS PELO HOMEM.

Produto de origem animal	Flúor (mg/l)	Substâncias secas	Flúor (mg/l)
Leite	0,07 - 0,22	Arroz	1,00
Ovo branco	0,00 - 0,06	Milho	0,20 - 1,00
Ovo-gema	0,40 - 2,00	Aveia	0,20 - 1,30
Manteiga	1,50	Feijão	0,20
Queijo	1,60	Trigo	1,30 - 1,70
Carne de boi	0,20	Farinha	1,10 - 1,70
Fígado	1,50 - 1,60	Pão branco	1,00
Vitela	0,20	Gengibre	2,00
Carneiro	0,20	Pão de centeio	5,30
Galinha	1,40	Dextrose	0,50
Porco	0,20	Laranja	0,22
Costela de porco	1,00	Mel	1,00
Salsicha	1,70	Côco	0,50 - 2,00
Bife de carne de boi	1,30	Chocolate com leite	0,50 - 2,00
Ostra	1,50	Chocolate	0,50
Peixe defumado	3,50	Chá	30,0 - 60,0
Camarão	4,40	Repolho	0,31 - 0,50
Salmão	8,50 - 9,00	Alface	0,60 - 0,80
Sardinha	7,30 - 12,5	Espinafre	1,00
Peixe fresco	1,60 - 7,00	Tomate	0,60 - 0,90
Cavala	26,89	Nabo	0,20
		Cenoura	0,20
		Batata (branca e doce)	0,20
		Maça	0,80

Fonte: Compilado de GRINPLASTCH (1969), in SURSAN (1970).

2. BENEFÍCIOS E EFEITOS TÓXICOS DO FLÚOR À SAÚDE DO HOMEM.

É unanimamente aceito que a presença de F^- na água destinada ao consumo humano pode ser benéfica ou não, dependendo do valor da sua concentração. Historicamente, nenhuma medida de saúde pública foi tão extensivamente discutida e testada como os efeitos biológicos do flúor. Nos últimos 30 anos, mais de 3.000 trabalhos científicos publicados abordam a questão da fluoretação das águas para consumo humano. Organismos internacionais, como a Federação Dentária Internacional, a "American Dental Association", a "Food and Drug Administration" e a Organização Mundial da Saúde recomendam o uso do flúor, em doses adequadas, para o controle e prevenção da cárie dental.

O controle da ingestão do flúor no organismo humano, necessário à saúde dos dentes, é inteiramente controlado pelo consumo de água. Uma porção muito pequena é obtida dos alimentos. Estudos efetuados pelos Estados Unidos demonstram, em que pese a crescente publicação de adubos superfosfatados, que a dieta, em média, raramente contém mais do que 0,3 mg/l de flúor. A dose recomendável de flúor gira em torno de 1 mg/dia.

Segundo a USPHS – "Public Health Service Drinking Water Standards", em função das condições climáticas as concentrações recomendáveis de F^- na água variam de 0,7 a 1,2 mg/l. Esses valores foram determinados através dos estudos das quantidades de águas consumidas pelas crianças em localidades geograficamente com temperaturas médias do ar diferentes e das médias máximas registradas no ano. Os resultados foram equacionados, estabelecendo-se a seguinte fórmula:

$$\text{mg/l de Flúor} = 22,2/E, \text{ sendo que}$$

(E) representa a quantidade média de água consumida em mg/kg de peso do corpo. O valor de (E) é determinável da seguinte forma: $E = 10,3 + 0,725 \cdot T$ – Temperatura média das máximas ($^{\circ}C$) do ar.

Para efeito de orientação, apresenta-se, na Tabela 5, o teor de flúor recomendável para as médias anuais das temperaturas máximas do ar até então registradas.

TABELA 5 – TEOR DE FLÚOR RECOMENDÁVEL EM FUNÇÃO DAS MÉDIAS ANUAIS DAS TEMPERATURAS MÁXIMAS DO AR.

Média Anual das Temperaturas Diárias Máximas do Ar		Controle dos Limites Recomendados		
(°F)	(°C)	Inferior	Ótimo	Superior
50,0 - 53,7	10,0 - 12,1	0,9	1,2	1,7
53,8 - 58,3	12,2 - 14,6	0,8	1,1	1,5
58,4 - 63,8	14,7 - 17,7	0,8	1,0	1,3
63,9 - 70,6	17,8 - 21,4	0,7	0,9	1,2
70,7 - 79,2	21,5 - 26,2	0,7	0,8	1,0
79,3 - 90,5	26,3 - 32,5	0,6	0,7	0,8

Fonte: Compilado da USPHS (1962), in CHOI & CHEN (1979).

Por outro lado, em função dos valores acima tabelados, é importante ressaltar que a fluoretação da água produz maiores **benefícios** à saúde dos dentes quando a ingestão das concentrações ótimas de flúor começa no nascimento, ou mesmo antes, e é continuamente administrada. Isso é explicável porque os tecidos dentais e/ou ósseos têm nas suas fases de formação e mineralização uma aptidão naturalmente mais elevada à absorção do flúor.

Nos países onde a prática da fluoretação é bem administrada, os resultados alcançados demonstram que é possível reduzir em aproximadamente 65% as cáries dentárias. Nenhum efeito prejudicial proveniente da água fluoretada tem sido notado quando a concentração de F⁻ é mantida dentro dos limites prescritos. Além disso, o seu custo é extremamente baixo quando comparado com os seus benefícios. O serviço de saúde pública dos Estados Unidos estima que, para cada dólar gasto na fluoretação da água, economizam-se US\$ 30 no tratamento curativo da cárie dentária.

Para demonstrar a eficácia do flúor na prevenção das cáries, observa-se que há um contraste significativo dos valores do índice "CPO" (representa o ataque de cáries em dentes permanentes) entre os países que praticam a fluoretação das águas e os que não a praticam. A criança brasileira aos 12 anos possui, em média, 6,7 dentes cariados, enquanto na Colômbia o índice é de 4,8, nos Estados Unidos é de 2,6 e na Austrália é 2. Nestes países, o uso do flúor tem sido incrementado nos últimos 20 anos.

O índice brasileiro já foi mais grave (8,3), mas a partir do início da última década os resultados melhoraram, embora estejam longe de alcançar os valores satisfatórios.

Curiosamente, no Brasil, nos últimos dois anos, a imprensa escrita tem divulgado os novos argumentos de alguns pesquisadores brasileiros, que questionam a prática da fluoretação da água e exigem uma reavaliação dos seus riscos. São apontados os resultados parciais de pesquisas recentemente publicados pelo Programa Nacional de Toxicologia dos Estados Unidos, onde ratos machos, submetidos à ingestão de água com altos teores de fluoreto, desenvolveram um tipo raro de câncer ósseo, denominado de osteossarcoma. Nos Estados Unidos, num universo de 120 milhões de americanos que bebem água natural ou artificialmente fluoretada, há incidência de 750 casos de osteossarcoma por ano. Os mesmos pesquisadores alegam também que, homeopaticamente, o uso do flúor é condenável, porque o seu objetivo é tratar só o dente, quando o paciente deve ser visto como um todo. Neste caso, a incidência da diminuição da cárie dental é atribuída muito mais a um melhor atendimento odontológico, a uma alimentação adequada e a uma correta higiene bucal.

Para a maioria dos pesquisadores consultados pela imprensa escrita, os novos argumentos não fazem sentido. A fluoretação da água tem sido utilizada em sistemas de abastecimento que contemplam mais de 200 milhões de pessoas, distribuídas em 40 países. Ela é internacionalmente recomendada como uma medida econômica, segura e efetiva de prevenção de cáries, pelas mais importantes entidades da área de saúde. Alguns dos defensores da medida questionam, inclusive, a seriedade dos pesquisadores, acusando a interferência de outros fatores que não o da defesa da saúde. A cárie dentária no Primeiro Mundo está praticamente controlada, devido às diversas formas de ingestão do flúor (água, sal e dentifrícios). Já no Terceiro Mundo existe mais de 1 bilhão de pessoas com dentes cariados, representando um mercado que movimenta bilhões de dólares. No Brasil, por exemplo, a cárie dentária é uma doença que afeta 98% dos brasileiros. Constitui um problema de saúde pública, não só pela sua incidência, prevalência e conseqüências graves à saúde geral, como pelo descaso na utilização de medidas compensadoramente eficazes ao seu controle. O mais grave é que, em função da realidade econômica do país, mais de 100 milhões de brasileiros está à margem de qualquer atendimento odontológico.

Quanto à **toxicidade**, é importante introdutoriamente enfatizar que, como todos os medicamentos e substâncias existentes na crosta terrestre, o flúor também tem, em termos de segurança, o seu limite de adequabilidade no organismo humano. Ele é um elemento muito reativo e por isso pode, quando ingerido em doses elevadas, provocar danos ao ser humano. Os efeitos citotóxicos comprovadamente só ocorrem quando as concentrações de F^- na água ultrapassam o valor de 1,5 mg/l (USPHS, 1962, in

CHOI & CHEN, 1979; BISHOP & SANCOUCY, 1978; WU YEUN & ASCE, 1978; SCHOEMAN & LEACH, 1987 e ALCHERA et. al., 1987).

Há muito tempo, vários efeitos colaterais foram empiricamente atribuídos à presença de F^- nas águas de abastecimento público. Câncer, mongolismo, problemas urinários e alergias são os principais; entretanto, nenhum deles foi cientificamente comprovado.

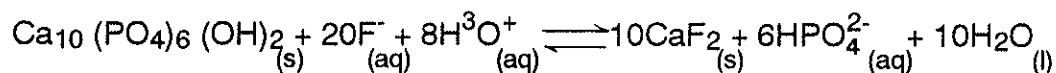
Dentre outras conseqüências indesejáveis ao organismo humano, o efeito mais comum da toxicidade do flúor é a hipoplasia dentária. O sintoma da moléstia é conhecido como "fluorose dental" e é detectável pelo surgimento de manchas de descoloração nos dentes. Segundo ALCHERA et. al. (1987), a fluorose é epidêmica em áreas onde a água contém concentrações de F^- iguais ou superiores a 2 mg/l. Num estágio mais avançado, a superfície do dente, originalmente lisa, se torna rugosa. Crianças que têm ingerido água com 5 mg/l ou mais de F^- estão invariavelmente afetadas pela fluorose. Para muitas, o esmalte dos dentes se torna tão severamente escavado que, eventualmente, elas perdem os dentes (BISHOP & SANCOUCY, 1978).

Em concentrações mais elevadas, o flúor é responsável pelo surgimento, além da fluorose dentária, de lesões ósseas. As pessoas que apresentam, na urina, concentrações de F^- superiores a 4 mg/l estão sujeitas a desenvolver doenças ósseas. Os efeitos variam desde um entorpecimento e reumatismo até uma permanente e irreversível rigidez esquelética (O'DONNELL, 1973, in CHOI & CHEN, 1979). Essas doenças, tais como **endostose** (crescimento de protuberâncias internas nos ossos), **exostose** (protuberâncias externas) e **osteopetrose** (quadro clínico em que os ossos se soldam entre si, paralisando os movimentos), são generalizadamente classificadas dentro deste quadro clínico.

Os estudos da toxicidade do flúor realizados nos animais, particularmente no gado, indicam que o nível de tolerância diária desse elemento químico é de 1,3 mg/kg. Concentrações acima desse nível interferem na dentição normal e no aparecimento de lesões ósseas, bem como na diminuição do apetite e na produção de leite (ZABBAN & JEWETT, 1967).

Em certas culturas vegetais, concentrações no ar tão baixas quanto $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de flúor têm sido apontadas como tendo efeitos adversos.

A origem dos efeitos tóxicos, acima relacionados, é geoquimicamente fundamentada por meio da seguinte reação:



Nessa reação química, verifica-se que há substituição do fosfato do osso pelo flúor, tornando-o quebradiço e manchado.

3. MÉTODOS DE TRATAMENTO.

A literatura internacional menciona os princípios e mecanismos de muitos métodos químicos utilizados na remoção de fluoretos, originalmente contidos nas águas subterrâneas e em águas de rejeitos industriais. Os métodos que têm sido investigados para a remoção do flúor são divididos essencialmente em dois grupos, a saber:

- a. **métodos aditivos e/ou de precipitação química** pelos quais são adicionados à água compostos químicos para formação de precipitados de flúor (MILLER, 1974);
- b. **métodos de adsorção e/ou de troca de íons** – o fluoreto é removido da água por troca de íons, ou por reação química com uma substância adsorvente. Nesse caso, na verdade, embora o mecanismo mais comum de remoção do flúor seja a adsorção, há também remoção por precipitação e absorção. Assim, o termo remoção por adsorção refere-se ao efeito final. Experimentalmente, é difícil separar os efeitos de adsorção, absorção e precipitação (RAO et. al., 1975).

ALCHERA et. al. (1987) fazem uma rápida abordagem sobre as vantagens, os princípios e os mecanismos de funcionamento de outros métodos, que foram previamente investigados por pesquisadores americanos e europeus. Além, então, dos métodos aqui abordados, merecem ser destacados o uso: 1) de **resinas aniônicas** do tipo base forte, que são capazes de removerem da água, juntamente com os fluoretos, todos os outros íons; mas o seu custo de tratamento não é compatível com uma aplicação em pequena escala, e os resultados obtidos não são compensadores; 2) do processo de **osmose reversa**, que utiliza membranas semipermeáveis, para separar íons na água e que pode também ser utilizado para remoção dos fluoretos. Entretanto, para valores de pH entre 5,5 e 6,0, a rejeição das membranas é muito alta. Esse método, segundo ALCHERA et. al. (1987), pode ser aplicado para remover baixas concentrações de fluoretos nas águas, quando as condições de pH são elevadas. A precipitação de fluorita cria, contudo, problemas de obstrução das membranas, interferindo na eficiência do processo.

Embora a literatura técnica internacional tenha divulgado o surgimento de novas membranas de osmose reversa e eletrodialise mais eficientes, os custos com instalação, operação e manutenção delas não são economicamente competitivos com o processo de **adsorção de alumina ativada** em reatores fluidizados com fluxo contínuo, assunto que será abordado mais adiante.

3.1 Precipitação Química.

O processo de precipitação química é eficiente e adequado somente para a remoção de altas concentrações de fluoreto, notadamente presentes em águas procedentes de rejeitos de indústrias de vidro, corantes e inseticidas. Concentrações de fluoreto da ordem de centenas de mg/l são reduzidas para faixas de 10 a 20 mg/l. Isso porque a solubilidade do precipitado químico formado (CaF_2 - Fluorita) é de aproximadamente 7,7 mg/l. Portanto, concentrações de CaF_2 acima desta solubilidade serão limitadas à formação de precipitados químicos (ZABBAN & JEWETT, 1967; MILLER, 1974; STAEBLER, 1974 e CHOI & CHEN, 1979).

Segundo ZABBAN & JEWETT (1967), para águas que apresentam concentrações de F^- de 10 a 20 mg/l é necessário 24 horas de contato com CaO para reduzir o teor de F^- para valores próximos à solubilidade da fluorita.

Os principais compostos químicos utilizados como agentes precipitadores são: CaCO_3 (calcita) e/ou CaO (cal), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita) e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (sulfato de alumínio).

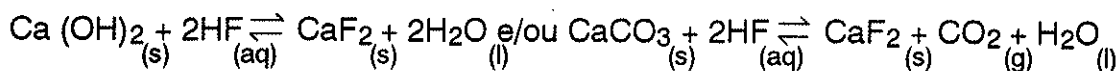
A adição de uma série de outros materiais foi também testada, individual ou conjuntamente, como agentes precipitadores, destacando-se: bentonita e outros argilo-minerais pré-tratados, gesso, diatomáceas, sulfato de magnésio, caulim, nitrato de cálcio, bauxita, sílica gel, silicato de sódio e sais de ferro. Todos eles, entretanto, requerem, para a formação de precipitados químicos, condições extremamente ácidas. A operação de ajuste de pH é dispendiosa porque está condicionada à adição de volumes consideráveis de produtos químicos.

A adição de cal é uma técnica já consagrada para a remoção de altas concentrações de fluoreto. Isso porque a CaO é um composto químico que, além de apresentar eficiência comprovada, é muito barato.

Generalizadamente, o fluoreto está presente na água de rejeitos industriais como: H_2SiF_6 , SiF_4 e/ou HF . Particularmente, o H_2SiF_6 se dissocia em:



A reação de remoção do fluoreto geralmente aceita por tratamento com CaO é:



A velocidade da formação do precipitado químico de flúor depende essencialmente da concentração inicial de Ca^{2+} e da velocidade de dissociação do CaCO_3 . De outra forma, a cinética envolvida na neutralização ácida é função inteiramente das condições de pH da solução e do período de tempo em que ocorre a hidrólise. De acordo com WALAS (1959), HOLLAND & CHAPMAN (1966) e DENBIGH & TURNER (1971), para as condições de concentrações de CaCO_3 superiores a 12 g/l e pH igual a 3, a velocidade de dissociação desse composto químico maximiza a taxa de remoção dos fluoretos. Entretanto, o tempo mínimo de retenção é de aproximadamente 30 minutos.

SKRIPACH (1971) propõe um esquema para remover, por precipitação química, em dois estágios, grandes quantidades de flúor. No primeiro estágio a maior parte do F^- contido nas águas de rejeito industrial seria removida por reação com CaO , e no segundo estágio, o flúor residual (10 a 20 mg/l) seria removido pela reação com superfosfato e/ou sulfato de alumínio. Os resultados alcançados, contudo, não são técnica e economicamente satisfatórios. A necessidade adicional de se aplicar altas concentrações de reagentes e a geração de um grande volume de resíduos são fatores não aceitáveis.

Nos processos químicos de amolecimento de águas com excesso de F^- , foi também constatado que o Mg^{2+} pode ser utilizado, especificamente, para remoção desse elemento. Essa remoção se dá por adsorção do F^- a partir da formação de flocos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Concentrações iniciais de F^- da ordem de 3 a 4 mg/l são reduzidas para 0,8 a 0,12 mg/l. Contudo, a ausência original de concentrações relativamente elevadas de Mg^{2+} nas águas a serem tratadas torna dispendioso esse método. A bibliografia internacional cita, entretanto, que em muitos sistemas de tratamento de águas duras dos Estados Unidos, concentrações de F^- da ordem de 2 a 3 mg/l são juntamente eliminadas por esse método. Em águas com durezas relativamente baixas, concentrações de 3,6 mg/l de F^- são reduzidas a 1 mg/l pela simples adição de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e de pequenas quantidades de CaO para o controle do pH.

3.2 Adsorção.

Os estudos experimentais de adsorção química, desenvolvidos em soluções matrizes, desde o início se mostraram apropriados à remoção de concentrações relativamente baixas de fluoretos (10 a 20 mg/l). Mas a obstrução generalizada dos leitos das substâncias adsorventes, inicialmente idealizadas, a perda de material e o consumo de produtos químicos para regeneração dos materiais, geraram problemas de operação e de manutenção que comprometiam o uso do método em escala comercial.

Muitas substâncias foram investigadas isolada e/ou simultaneamente. Dentre elas, a literatura internacional destaca as experiências feitas com hidroxiapatita

[Ca₅ (PO₄)₃ OH], osso calcinado (hidroxiapatita sintética), carvão ativado, zeólitas, serpentina [Mg₆ (Si₄O₁₀) (OH)₈], talco [Mg₃ (Si₄O₁₀) (OH)₂], sulfato de alumínio [Al₂ (SO₄)₃] sulfato de magnésio (MgSO₄), compostos aluminosos (bauxita e gibbsita), alumina hidratada comercial e alumina ativada (óxido de alumínio parcialmente desidratado). Neste último caso, embora o principal componente seja o Al₂O₃, estão presentes em quantidades apreciáveis, óxidos de Fe₂O₃, TiO₂ e SiO₂.

O processo de sorção realizado com o grupo de compostos aluminosos mostrou uma notória superioridade na remoção dos fluoretos das soluções matrizes testadas. Dentre esses, o resultado mais econômico e eficiente foi alcançado com a **alumina ativada**. Os leitos de alumina ativada operados de forma fluidizada e com fluxo contínuo são prontamente regenerados, podendo assim serem reutilizados com grandes vantagens técnica e operacional. A capacidade de remoção dos fluoretos é da ordem de 2,8 kg/m³ (BISHOP & SANSOUCY, 1978).

É importante mencionar, também, que tanto a hidroxiapatita como o carvão ativado apresentam, analogamente à alumina ativada, uma remoção de fluoreto maior do que 90%, quando a quantidade do adsorvente é da ordem de 25 g/l e as concentrações iniciais de fluoretos das soluções matrizes são iguais ou inferiores a 40 mg/l. Particularmente, para a hidroxiapatita, segundo WAMSLEY & JONES (1947) in WATSON (1973), concentrações iniciais da ordem de 12 a 13 mg/l de F⁻ foram reduzidas para 0,5 a 0,7 mg/l. Contudo, embora os autores tenham registrado essa alta eficiência, análises posteriores indicaram que os reatores com leito de hidroxiapatita sintética se mostraram inadequados à remoção dos fluoretos das águas, em face de custos elevados com produtos químicos e perda de material da camada do leito da ordem de 42% ao ano, por abrasão e ataque químico.

3.2.1 Alumina Ativada – Características e Fatores que Interferem na Capacidade de Remoção dos Fluoretos.

As propriedades da alumina ativada, como material adsorvente, foram estudadas pela primeira vez por BORUFF (1934). A partir desta data, um número considerável de trabalhos foi realizado com o intuito de pesquisar as propriedades adsorventes da alumina ativada, destacando-se os estudos de FRANK & LINDSAY (1936), MAIER (1953), SAVINELLI & BLACK (1958); CULP & STOLTENBERG (1958), ZABBAN & JEWETT (1967), HINGSTON et. al. (1972), RAO et. al. (1975), NORSTROM & JENINE (1977), CLIFFORD et. al. (1978) e SCHOEMAN (1981, 1985).

Dentre os estudos mencionados, destaca-se a experiência realizada por ZABBAN & JEWETT (1967), que investigaram o uso da camada de alumina ativada para re-

moção do fluoreto residual de águas de rejeitos industriais, tratadas inicialmente com CaO. No primeiro estágio, as concentrações iniciais de fluoretos eram da ordem de 1.000 a 3.000 mg/l. A concentração residual de F^- de 30 mg/l foi reduzida pelo contato com a camada de alumina ativada, para 2 mg/l. Para condições operacionais de pH de até 11,5 a camada de alumina ativada foi capaz de reduzir concentrações de 9 mg/l de F^- para 1,3 mg/l. No processo de regeneração da camada, os pesquisadores registraram que 4% da alumina ativada foi perdida após 100 ciclos de regeneração.

Os primeiros resultados da experiência brasileira foram obtidos nos laboratórios da CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental onde ALCHE-RA et. al. (1987), após um longo período de testes, obtiveram, com tecnologia, matéria-prima nacional e baixo custo, uma alumina ativada com eficiência, capacidade de regeneração química e resistência à abrasão, similares às substâncias adsorventes sinteticamente desenvolvidas nos Estados Unidos e na Alemanha. O esquema de obtenção da alumina ativada, idealizada por ALCHE-RA et. al. (1987), denominada de "CETESB A.A.O2", pode ser ilustrada da seguinte forma:

(1) Hidrato de Alumínio → (2) Reator Vitrificado ou de Aço Inox → (3) Tanque de Mistura de Aço Inox → (4) Filtro Rotativo a Vácuo → (5) Estufa para Secagem do Gel → (6) Seleção Granulométrica → (7) Forno para Ativação → ALUMINA ATIVADA.

Quanto às características da alumina ativada "CETESB A.A.O2", observa-se o seguinte: porosidade 42%; peso específico (20°C) 1.990 g/m³; granulometria 0,297 < d < 0,590 mm; tempo de retenção 1,6 min e velocidade de sedimentação 0,0265 m/s.

No que tange aos parâmetros que interferem na velocidade de adsorção e na capacidade de remoção dos fluoretos, destacam-se: **pH** e a **alcalinidade da água**. A remoção dos fluoretos decresce acentuadamente quando o pH da água é inferior a 4,5 ou superior a 8,5, em função da interferência de outros íons. Nas condições de pH ácido, o Al_2O_3 é dissolvido como Al^{3+} e a alumina cede íons de OH^- para neutralizar a acidez. Esses íons competem com o F^- , reduzindo adicionalmente os sítios de adsorção. A sílica também interfere na capacidade de remoção, podendo ser, em função do pH, expressa como SiO_3^{2-} e Si^{4+} . A literatura científica tem registrado, de conformidade com os ensaios realizados, que a faixa ideal de pH é de 5 a 6.

Para condições ideais de pH, a velocidade de adsorção do F^- na água é função da relação: concentração inicial de F^- / concentração de alumina ativada. Isso é válido somente quando a relação é menor do que 10^{-2} mg de F^- /mg de alumina ativada. Segundo CHOI & CHEN (1979), para reduzir os teores de F^- originalmente presentes

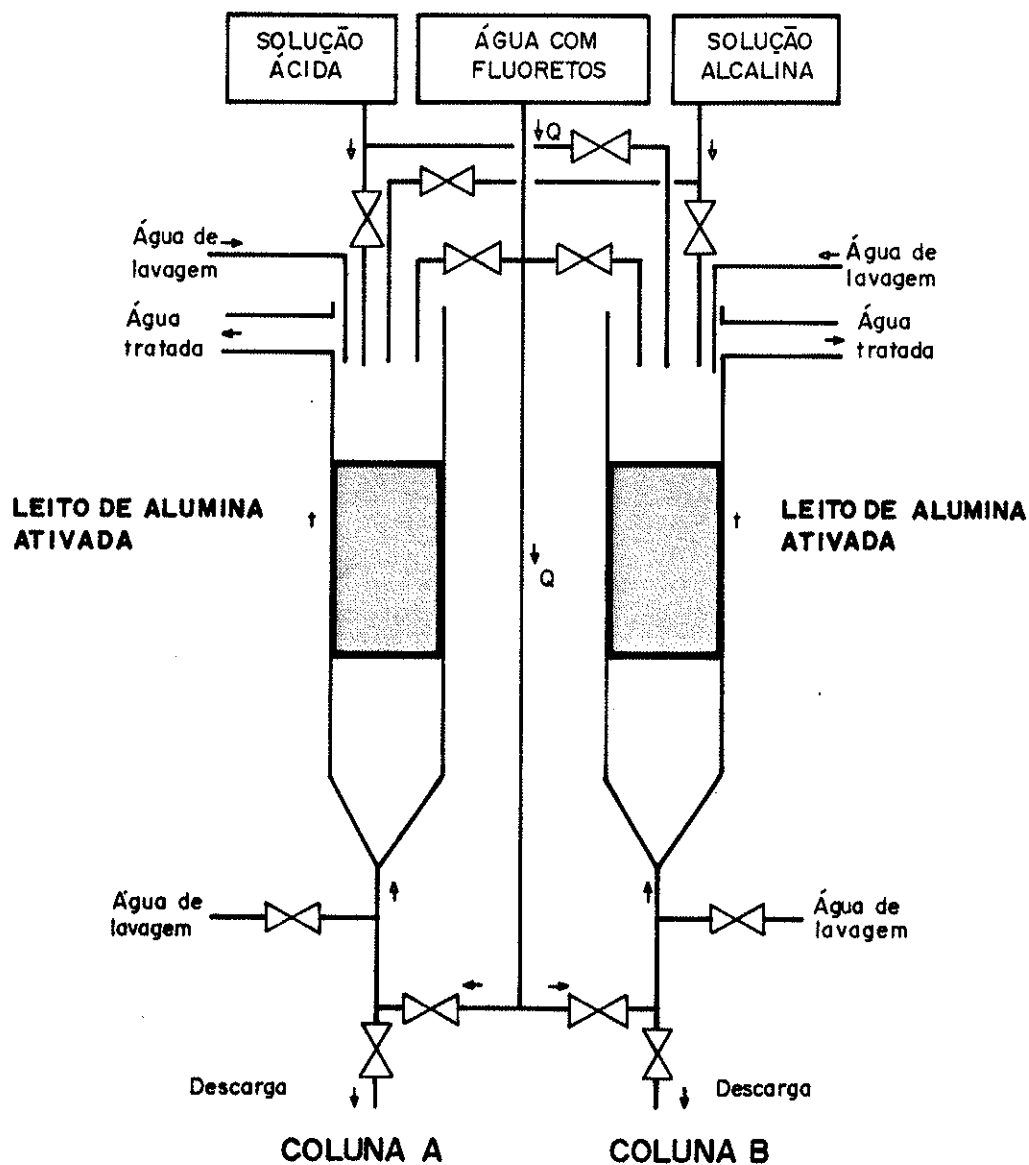
Segundo CHOI & CHEN (1979), para reduzir os teores de F^- originalmente presentes na água, para concentrações inferiores a 1 mg/l, a concentração inicial desse elemento não deve exceder a 40 mg/l.

Quanto aos efeitos de outros elementos e parâmetros operacionais na capacidade de remoção dos fluoretos, merecem ser resumidamente mencionados ainda os seguintes aspectos:

- a. teores de SO_4^{2-} na água iguais ou superiores a 200 mg/l interferem na velocidade de adsorção da alumina ativada;
- b. para o mesmo tempo de retenção, concentrações inferiores a 1 mg/l de F^- na água são obtidas, com velocidade de fluxo três vezes maiores, quando os leitos de alumina ativada são formados por partículas mais finas. Neste caso as experiências de laboratório foram realizadas com dois grupos de partículas, com tamanhos variando de 0,5 a 1,0 mm e 1,0 a 3,0 mm. Só para exemplificar, a alumina ativada, patenteada nos Estados Unidos com o nome de "Alcoa F-1 type", tem uma granulometria que varia de 0,3 a 0,7 mm (26-48 mesh). A capacidade máxima de adsorção alcançada com esse material é da ordem de 12 mg F^- /g de alumina ativada;
- c. na operação de regeneração e expansão do leito de alumina ativada, realizada em circuito fechado, com solução alcalina (NaOH), a lavagem do mesmo deve ser sempre conduzida no sentido de fluxo ascendente. Esse artifício operacional elimina o chamado "efeito parede" e produz, juntamente com o tratamento ácido e a injeção de ar comprimido, uma remoção das impurezas que afetam adversamente o desempenho, quando não são suficientemente removidas. As impurezas estão normalmente presentes sob a forma de sólidos em suspensão e óxidos hidratados de metais depositados durante as operações de carga e regeneração.

3.2.2 Alumina Ativada – Princípios e Projetos de uma Unidade Experimental.

Conforme foi visto anteriormente, o processo de desfluoretação da água envolve a passagem desta através do leito de alumina ativada, com velocidade constante e por um determinado período de tempo. Conforme se pode observar na Figura 49, o sentido do fluxo da água fluoretada, em ambos os leitos (A e B), pode ser tanto ascendente quanto descendente. Para ambos os casos, a capacidade de remoção é equivalente. Após a passagem da água com excesso de fluoretos através do leito, a concentração final de íons F^- é, em média, de aproximadamente 0,2 mg/l.



DADOS COMPLEMENTARES:

Alumina ativada "Cetesb AA02" = 65,6 g.
 Seção da coluna do leito adsorvente = 3,46 cm².
 Altura da coluna do leito adsorvente = 18,5 cm.
 Vazão da água contendo fluoretos = 20 ml/min.
 Solução matriz (C₀ variando de 11,23 - 18,36 mg/l F).
 Tempo de retenção = 3,2 minutos.
 pH = 5,5.
 Capacidade de Remoção (CR) - \bar{x} (8 ciclos) = 6,0 g F/l.

FIGURA 49 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO, EM ESCALA LABORATORIAL, DE UMA UNIDADE EXPERIMENTAL DE ALUMINA ATIVADA (ALCHERA et. al., 1987).

Na medida em que o volume da retenção de íons aumenta, a capacidade de adsorção do leito de alumina ativada diminui progressivamente. Em função disso, o teor de fluoreto residual sofre, a cada instante, acréscimos até atingir o nível de 1 mg/l. Quando isto acontece, o leito de alumina ativada é considerado como tendo atingido o nível de saturação ("break-point") para as condições de fluxo e de solução matriz fixados. A partir deste instante, inicia-se a regeneração química do leito de alumina ativada.

Conforme ALCHERA et. al. (1987), a regeneração do leito é feita alternadamente. Assim, interrompe-se o fluxo no leito (A) e passa-se a operar o leito (B). A remoção dos íons F^- adsorvidos pelo leito é realizada pela lavagem com uma solução alcalina, cuja concentração é calculada através do seguinte balanço de massa:

MASSA (F^-) RETIDA NO LEITO = MASSA (Na^+) CONTIDA NA SOLUÇÃO NaOH

$$C_o - C_f \cdot Q \cdot t_{op} = V_{sol} \cdot C_{Na^+} \cdot fc$$

onde:

C_o = concentração inicial de fluoreto;

C_f = concentração média de fluoreto, na saída do leito;

Q = vazão da água contendo fluoreto em excesso;

t_{op} = tempo de operação;

V_{sol} = volume da solução de NaOH;

C_{Na^+} = concentração de sódio na solução NaOH;

fc = fator de correção (1,25).

A capacidade de remoção (CR) da alumina ativada é calculada pela seguinte expressão:

$$CR = \sum (C_o - C_i) \cdot (\Delta t)_i \cdot Q/V_L \cdot 1000 \text{ (gF}^- \text{ / l)}, \text{ em que:}$$

i = instante de coleta da amostra no tempo $t = t_i$;

n = ponto de saturação do leito no tempo = t_n ;

C_o = concentração inicial de fluoreto (mg/l);

C_i = concentração de fluoreto na saída da coluna do leito adsorvente, no instante $t = t_i$ (mg/l);

Δt = intervalo de tempo transcorrido entre duas coletas sucessivas de amostras (minutos);

Q = vazão da água contendo fluoreto em excesso (l/min);

V_L = volume aparente do leito de alumina ativada (l).

Conforme se pode observar na Figura 50, a unidade de desfluoretação foi projetada considerando-se duas operações básicas: remoção dos íons F^- e a regeneração do leito de alumina ativada. A experiência brasileira com a execução do projeto desta unidade experimental envolveu, segundo SEIXAS et. al. (1990), in CETESB (1991), os seguintes passos:

- a. aplicação da solução diluída de ácido sulfúrico (H_2SO_4) para correção do pH a ser tratada; para tanto, utilizou-se a bomba (A), controlando-se a vazão desta com o rotômetro (Y);
- b. a vazão da água a ser tratada é controlada com o rotômetro (Y), instalado na entrada da coluna do leito de alumina ativada e no interior desse, por um tubo uniformemente perfurado. Isso permite uma distribuição homogênea de fluxo da água que irá atravessar o leito de alumina ativada;
- c. a água filtrada é recolhida no reservatório localizado logo abaixo do leito de adsorção, interconectado com a rede de distribuição do sistema;
- d. completado o ciclo de remoção dos fluoretos ($C_f = 1 \text{ mg/l}$), inicia-se o ciclo de regeneração do leito adsorvente. Para tanto, interrompe-se o fluxo de água, esgotando-se a coluna do leito; abre-se o rotômetro (Z) e com auxílio da bomba (B), faz-se circular a solução alcalina, em fluxo ascendente e em circuito fechado, durante aproximadamente 30 minutos;
- e. concluído o ciclo de regeneração, com auxílio da bomba (A), neutraliza-se o leito adsorvente com a aplicação de solução ácida ($pH = 2,5$); essa operação é executada em condições de fluxo análogo ao ciclo de regeneração; a neutralização será encerrada quando o pH da solução de retorno for aproximadamente 5,5;
- f. no final do ciclo de regeneração, tanto a solução alcalina como a solução ácida são descartadas.

Os resultados alcançados com a unidade piloto de remoção de fluoreto (Pereiras - SP), utilizando-se alumina ativada como agente adsorvente, se acham ilustrados na Tabela 6. O volume de água tratado foi $777,6 \text{ m}^3/\text{mês}$. Os tempos médios de duração dos ciclos para as três faixas de vazões extraídas ($4,5$; $5,0$ e $5,4 \text{ m}^3/\text{h}$) foram de 32, 28 e 25 horas, respectivamente. A capacidade de remoção média foi de $2,8 \text{ gF}^-/\text{l}$ para uma concentração residual de fluoreto na água de 1 mg/l .

DADOS COMPLEMENTARES:
Área da coluna do leito = 0,6359 m².
Altura do leito = 45 cm.
Volume do leito = 280 l.

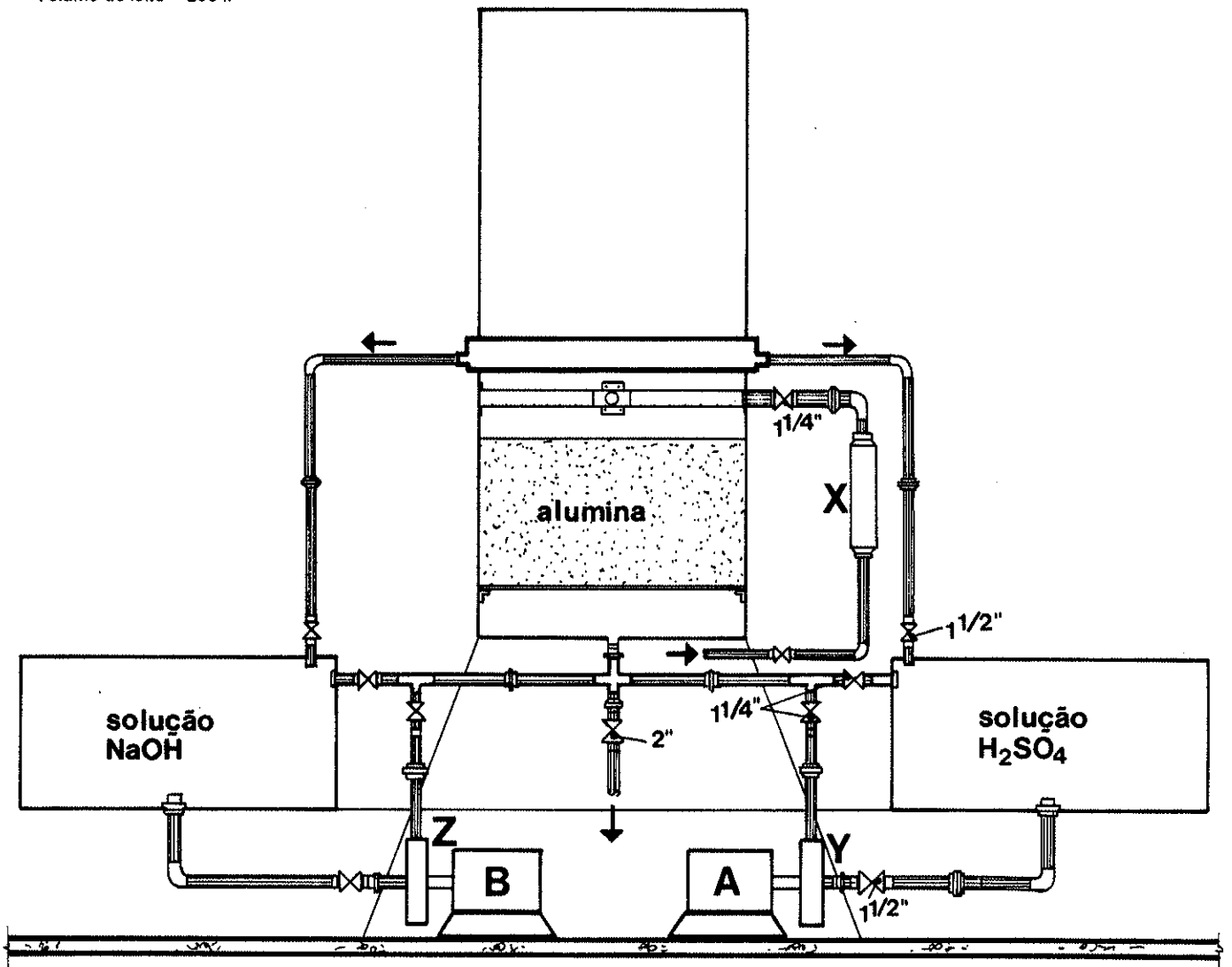


FIGURA 50 – PROJETO DE UMA UNIDADE PILOTO PARA REMOÇÃO DE FLUORETOS (Compilado de SEIXAS et. al., in CETESB, 1991).

TABELA 6 – CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE FLUORETO DA ALUMINA ATIVADA
– UNIDADE PILOTO DE PEREIRAS - SP

Ciclo	CR (gF ⁻ /l leito)	Vazão (m ³ /h)	t sat (h)	td (min)	Co (mgF ⁻ /l)
1	1,74	5,4	16,17	1,3	6,00
2	2,57	5,4	24,25	1,3	6,00
3	2,74	5,4	25,50	1,3	6,00
4	2,81	5,4	26,00	1,3	6,00
5	3,30	4,5	36,42	1,6	6,00
6	3,01	4,5	33,83	1,6	6,00
7	3,04	4,5	34,25	1,6	6,00
8	2,95	4,5	33,67	1,6	6,00
9	2,92	4,5	33,00	1,6	6,00
10	2,83	4,5	32,42	1,6	6,00
11	2,78	4,5	31,75	1,6	6,00
12	3,01	5,0	30,83	1,4	6,00

Fonte: SEIXAS et. al., 1990, in CETESB, 1991.

Quanto ao **custo** da experiência brasileira com o processo de tratamento químico do flúor com alumina ativada, constatou-se o gasto de 0,43 dólares para a redução do teor de fluoreto na água de 6 para 1 mg/l. Neste caso, o memorial de cálculo envolveu gastos com a construção e instalação da unidade piloto e com a operação da mesma. No que tange à operação propriamente dita da estação experimental, são computados os gastos com reagentes químicos, utilizados no processo, e com a mão-de-obra direta empregada no tratamento da água. Segundo SEIXAS et. al. (1990), in CETESB (1991), aproximadamente 51,66% do custo total refere-se à mão-de-obra. Conseqüentemente, com a produção de água em maior escala, o custo final do metro cúbico da água produzida será substancialmente reduzido. Outro fator que não pode ser esquecido é a característica físico-química da água a ser tratada, visto que o consumo de solução ácida, para corrigir o pH do meio, é diretamente proporcional à alcalinidade da água.

Conforme SCHOEMAN et. al. (1985), o custo da aplicação do processo de alumina ativada despendido com capital, manutenção e operação de uma unidade implantada na África do Sul, para produzir 500 m³/dia, foi de 0,35 dólares. Neste caso,

entretanto, a regeneração do leito de adsorção só era iniciada quando a concentração residual de fluoreto alcançava o nível de 1,5 mg/l ($C_f = 7,2$ mg/l de F^-). Também o tempo para regeneração do leito, aqui registrado, é mais curto.

VIII - CONCLUSÕES

VIII. CONCLUSÕES

Por meio dos dados disponíveis (hidrogeológicos, hidrogeoquímicos e litoestruturais) selecionados e do procedimento de estudo aqui introduzido, foi possível chegar-se às seguintes conclusões:

- a. Considerando, isoladamente, o sistema aquífero Serra Geral, observa-se que as águas que circulam ao longo das superfícies de descontinuidade física, intraderrames, são do tipo $\text{HCO}_3\text{Ca}^{2+}$ e/ou $\text{HCO}_3\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}$. Os teores de STD – Sólidos Totais Dissolvidos dessas águas são, generalizadamente, inferiores a 200 mg/l. O fácies de águas $\text{HCO}_3\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}$, com teores de sais mais elevados, representa, na verdade, a localização de pontos de captação, geograficamente mais distantes das possíveis áreas de recarga.
- b. Nos fácies hidrogeoquímicos acima referidos, as principais contribuições d'água estão relacionadas às superfícies de descontinuidade física que ocorrem freqüentemente no topo do primeiro e/ou do segundo derrame de basalto. É admissível a circulação d'água ao longo do terceiro e quarto topos de derrames e, ocasionalmente, além desse horizonte de profundidade.
- c. Nas áreas coincidentes com os principais traços de drenagens, que representam as grandes geossuturas da bacia do Paraná, onde a criação e a reativação de estruturas estão condicionadas a processos geotectônicos profundos, a composição química das águas que circulam o meio basáltico fraturado difere substancialmente, quando as principais contribuições estão localizadas abaixo da linha potenciométrica do sistema aquífero Botucatu. As águas, neste caso, são do tipo HCO_3Na^+ , com ocorrências secundárias de SO_4^{2-} e Cl^- . Os teores de F^- nas águas variam de 0,5 a 2,4 mg/l. Não é raro também a ocorrência de águas do tipo $\text{SO}_4^{2-}\text{Cl}^-\text{Na}^+$.
- d. As concentrações anômalas de F^- (3,6 a 12 mg/l – máximo observado) estão relacionadas às águas alcalinas do sistema aquífero Botucatu sob condições de grande confinamento. São águas do tipo $\text{SO}_4^{2-}\text{Cl}^-\text{Na}^+$, com temperaturas variando de 28 a 52°C (máximo constatado no Paraná). Neste caso, os teores de STD superiores a 1.000 mg/l são representativos de áreas de estagnação de fluxo, decorrentes da compartimentação que a bacia do Paraná sofreu com o soerguimento de estruturas marginais e da área central, bem como devido a ocorrência de múltiplas fases de injeção magmática a elas associadas.
- e. Na região central do arco de Ponta Grossa, o processo de transferência de fluxo (Botucatu/Serra Geral) pode ser, por meio de poços que apresentam distintos condicionamentos hidráulicos, melhor avaliado pelo valor da rela-

ção $\text{Na}^+ + \text{K}^+ / \text{Ca}^{2+}$. Quando o valor dessa relação é igual ou superior a 10, é admissível que as principais contribuições d'água dos poços parcialmente penetrantes no meio basáltico, estejam relacionadas ao sistema aquífero Botucatu, subjacente.

- f. A origem das concentrações anômalas de fluoretos nas águas alcalinas do sistema aquífero Botucatu é atribuída à atuação de um **processo geoquímico** de amplitude regional, sob forte influência **morfoclimática**. Esse processo geoquímico foi responsável pelas re-solubilizações, pós-deposicionais, de **precipitados químicos**, portadores de flúor, originados no período de tempo compreendido entre o triássico superior e o jurássico inferior. A origem primária do flúor (área-fonte) é, entretanto, de idade neoproterozóica. A mesma está relacionada à presença de fluidos residuais – pós-magmáticos – oriundos dos magmatismos ácido e alcalino granítico, instalados ao longo de fraturas de tração no fim da orogênese brasileira.
- g. A compreensão da análise de ocorrência do fenômeno hidrogeoquímico, ora em questão, pode ser enormemente facilitada pela apresentação de um modelo da evolução dos mecanismos de concentração do flúor no sistema água-rocha, que permita representar as idéias expostas, sobre sua proveniência e paragênese mineralógica. Como tópicos relevantes a serem ressaltados do modelo ora idealizado, destacam-se:
- a maior parte do flúor mobilizado durante o intemperismo da área-fonte permanece ligada aos argilominerais;
 - a presença do elemento-traço na água não é definida somente pelo seu teor original na rocha, mas também por certas propriedades, tais como mobilidade iônica e facilidade de compostos que esse elemento pode formar;
 - a distribuição do flúor (concentração) é fortemente influenciada pelo **clima**. Em climas semi-árido e árido, o flúor, em face da elevada energia de ionização, não entra em combinações precoces, permanecendo em solução. O quadro crescente de aridez assegura condições de alcalinidade ao meio e não permite mais a presença, em solução, de CO_3^{2-} , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Em consequência disso, as soluções finais, formadoras dos precipitados químicos, vão se enriquecendo em SO_4^{2-} , Cl^- , F^- e Na^+ .
- h. As áreas potencialmente críticas à ocorrência do F^- nas águas estão diretamente relacionadas aos grandes traços da **geometria da bacia deposicional do Pirambóia**. O mapa de isópacas dessa formação constitui, nesse sentido, um instrumento de trabalho de inquestionável valor.
- As áreas com eixos de maior subsidência, onde há maior superposição e ocorrência de ciclos fluviais melhor individualizados é que constituem os sí-

tios preferenciais para a ocorrência mais acentuada dos precipitados químicos e, conseqüentemente, das concentrações mais elevadas de F^- na água. Notadamente no Estado do Paraná, esta área corresponde à região central do arco de Ponta Grossa e às áreas circunvizinhas que, outrora subsidentes, sofreram generalizadamente por inversão paleogeográfica, no período de transição Pirambóia/Botucatu, ascensão de relevo. No Estado de São Paulo, em condições de similaridade geológica, desperta maior atenção o eixo de subsidência da região do rio Tietê.

IX - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKAIWA, H. & AIZAWA, S. - 1973 - "Behavior of fluorine during sedimentary process – Fluorine contents of sedimentary rocks from Tomioka, southern Gunma Prefecture, Japan". *Geochemical Journal*, v(7):1-9.
- ALCHERA, J.R.; SEIXAS, M.E.P.; MORAES de, B.E.; SILVA, A.S.J. - 1987 - Alumina ativada para desfluoretação de águas. *Rev. DAE*, v47(148):59-69.
- ALGARTE, J.P. - 1972 - A influência dos arqueamentos cratônicos no condicionamento das alcalinas nos Estados de São Paulo e Paraná. XXVI Congr. Bras. Geol., Belém, PA, *SBG Anais*, (1):65-69.
- ALMEIDA, F.F.M. de - 1953 - "Botucatu, a Triassic Desert of South America". XIX Congr. Geol. Intern. Alger., 1952, *Comptes rendus*, sec. VII, fasc. (VII):9-24.
- ALMEIDA, F.F.M. de - 1964 - Fundamentos geológicos do relevo paulista. Inst. Geogr. Geol., *Bol.* (41):161-263.
- ALMEIDA, F.F.M. de - 1981 - Síntese sobre a tectônica da bacia do Paraná. 3º Simpósio Regional de Geol. Curitiba, *At.* (1):1-20.
- AMARAL, G.; CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K.; REYNOLDS, J.H. - 1966 - "Potassium – argon dates of basaltic rocks from southern Brazil". *Geoch. Cosm. Acta*, 30 (2): 159-89.
- AMES, L.L. Jr.; SAND, L.B.; GOLDICH, S.S. - 1958 - "A contribution on the Hector, California bentonite deposits". *Econ. Geol.* (53):22-37.
- ANDO, A.; KURASAWA, H.; OHMORI, T.; TAKEDA, E. - 1971 - "Compilation of data on rock standards JG-1, JB-1 issued from the Geological Survey of Japan". *Geochem. J*(5):151-64.
- ANGEIRAS, A.G. & TEIXEIRA, C.A.S. - 1965 - Nota sobre a gênese da fluorita em Morro da Fumaça. *Rev. Eng. Met. Min.* 42 (252):252-59.

- BARCHA, S.F. & ARID, F.M. - 1977 - Parâmetros granulométricos de estruturas sedimentares e interpretação do ambiente dinâmico da Formação Bauru (K), *Naturalia*, São José do Rio Preto, SP, v(3):15-34.
- BARDOSSY, G. & PANTÓ, G. - 1973 - "Trace mineral and element investigation in bauxites by electron-probe". In: International Committee for Studies of Bauxites, Oxides and Hydroxides of Aluminium. *Anais International Symposium 3*, Nice, France, Proceedings: Paris, p.47-53.
- BARNES, I. & O'NEIL, J.R. - 1969 - "The relationship between fluids in some fresh Alpine - type ultramafics and possible modern serpentinization". Western United States. *Geol. Soc. Amer. Bull.* (80):1947-960.
- BARNETT, P.R.; SKOUGSTAD, M.W.; MILLER, K.J. - 1969 - "Chemical characterization of public water supply". *Jour A.W.W.A.*, (61):2-61.
- BIGARELLA, J.J. & SALAMUNI, R. - 1961 - "Early Mesozoic Wind Patterns as suggested by Dune Building in the Botucatu Sandstone of Brazil and Uruguay". *Bull. Geol. Soc. Am.* v. (72):1089-106.
- BISHOP, P.L. & SANSOUCY, G. - 1978 - "Fluoride removal from drinking water by fluidized activated alumina adsorption". *Jour A.W.W.A.*, (9):554-59.
- BORUFF, C. - 1934 - "Removal of fluorides from drinking water". *Ind. Eng. Chem.*, (26): 69.
- BOUJO, A.; TROMPETTE, R.; FLICOTEAUX, R.; MELFI, A.J.; BLOT, A.; MONTEIRO, M.D.; OLIVEIRA, J.J.; MAGAT, P. - 1990 - Fosfatos sedimentares marinhos do proterozóico médio e superior e do cambriano da África e do Brasil: contexto geológico, mineralógico e geoquímico. Aspectos econômicos. *Anais Congr. Geol.* RJ, p. 64-67.
- BOYLE, D.R. - 1976 - "The geochemistry of fluorine and its applications in mineral exploration". Ph.D., *Thesis*, Imperial Col. Sci. Tech., Univ. London, England. 386 p.
- BURT, D.M.; SHERIDAN, M.F.; BIKUN, J.V.; CHRISTIANSEN, E.H. - 1982 - "Topaz rhyolites - distribution, origin, and significance for exploration. *Econ. Geol.* (77): 1818-836.

- CARPENTER, R. - 1969 - "Factors controlling the marine geochemistry of fluorine". Pergamon Press. Printed in Northern Ireland. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v(30): 1153-167.
- CEHPAR - CENTRO DE HIDRÁULICA E HIDROLOGIA PROFESSOR PARIGOT DE SOUZA - 1985 - Regionalização de vazões de estiagem em pequenas bacias hidrográficas do Estado do Paraná. Projeto HG-52, aproveitamentos hidrelétricos de pequeno porte. *Relatório Final*, v(2), 17p.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL - 1991 - Remoção de fluoretos de águas de abastecimento. *Relatório final*, São Paulo - SP, 72 p.
- CHOI, W.W. & CHEN, K.Y. - 1979 - "The removal of fluoride from waters by adsorption". *Jour. A.W.W.A.*, (10):562-70.
- CLIFFORD, D.; MATSON, J.; KENNEDY, R. - 1978 - "Activated alumina: rediscovered 'adsorbant' for fluoride, humic acids and silica". *Ind. Wat. Eng.* (16):6.
- CORRENS, C.W. - 1956 - "The geochemistry of the halogens". *Phys. Chem. Earth.*, v.(1):181-33.
- CULP, R.L. & STOLTENBERG, H.A. - 1958 - "Fluoride reduction at La Crosse, Kansas". *Jour. A.W.W.A.*; 50(3):423.
- CUSTÓDIO, E. & LLAMAS, M.R. - 1976 - "Hidrologia subterrânea". *Ediciones Omega S.A. Barcelona*, v. I e II, 2359 p.
- DAEE - DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA - 1979 - Estudo de águas subterrâneas, regiões administrativas 10 e 11: Presidente Prudente e Marília, *Publicação DAEE*, São Paulo, 3v.
- DAEE - DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA - 1983 - Estudo de águas subterrâneas, região administrativa 4: Sorocaba, *Publicação DAEE*, São Paulo, 2v.
- DENBIGH, K.G. & TURNER, J.C.R. - 1971 - "Chemical reactor theory". *Cambridge University Press*. 77 p.

- DINGWELL, D.B.; SCARTE, C.M.; CRONIN, D.J. - 1984 - "The effect of fluorine on viscosities in Na₂O - Al₂O₃ - SiO₂". *Amer. Mineral.* (in press).
- DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL - 1974 - Carta geológica do Brasil ao milionésimo; Folha Asunción - SG.21, Folha Curitiba - SG.22, por Oniro Augusto Monaco et. al. Brasília 81 p. (texto explicativo).
- EDMOND, C.R. - 1969 - "Direct determination of fluoride in phosphate rock samples using the specific ion electrode". *Anal. Chemistry*, **41**(10):1327-328.
- FERREIRA, F.J.F.; MORAES, R.A.V.; FERRARI, M.P.; VIANNA, R.B. - 1981 - Contribuição ao estudo do lineamento estrutural de Guapiara. *Anais do 3º Simpósio Regional de Geologia, SBG - Sociedade Brasileira de Geologia*, v(1):226-40. Curitiba - PR.
- FERREIRA, F.J.F. - 1982 - Integração de dados aeromagnéticos e geológicos: configuração e evolução do arco de Ponta Grossa. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 170 p. (circulação restritiva).
- FICKLIN, W.H. - 1970 - "A rapid method for the determination of fluoride in rocks and soils, using an ion-selective electrode". *U.S. Geol. Survey Prof. Paper*; (700C): 186-88.
- FRAGA, C.G. & LISBOA, A.A. - 1978 - Relatório conclusivo do poço tubular profundo - Borrazópolis 1. *ARH - Administração de Recursos Hídricos*, Curitiba - PR, 19 p.
- FRAGA, C.G. & LISBOA, A.A. - 1980 - Relatório conclusivo subprojeto Botucatu. *SUREHMA - Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente*, Curitiba - PR, 69 p.
- FRAGA, C.G. - 1986 - Introdução ao zoneamento do sistema aquífero Serra Geral no Estado do Paraná. *Dissertação de Mestrado*. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 125 p. (circulação restritiva).
- FRAGA, C.G. & LISBOA, A.A. - 1990 - A origem do flúor nas águas subterrâneas da bacia do Paraná. *Anais do VI Congr. Brasil. de Águas Subterrâneas*, v1. 98-106. Porto Alegre - RS.

- FRANK, G.J. & LINDSAY, F.K. - 1936 - "Activated alumina for removing fluorides from drinking water". *Ind. Eng. Chem.* 28.
- FRANT, M.S. & ROSS JR, J.W. - 1968 - "Use of total ionic strength adjustment buffer for electrode determination of fluoride in water supplies". *Anal. Chem.* (40):1169.
- FÚLFARO, V.J. & SUGUIO, K. - 1967 - Campos de diques de diabásio da bacia do Paraná. *Bol. SBG - Sociedade Brasileira de Geologia, São Paulo*, 16(2):23-28.
- FÚLFARO, V.J. - 1971 - A evolução tectônica e paleogeográfica da bacia sedimentar do Paraná pelo 'trend surface analysis'. *Bol. Esc. Eng. São Paulo, Universidade de São Paulo, Geol n° 14*, 112 p.
- FÚLFARO, V.J.; GAMA JR, E.; SOARES, P.C. - 1980 - Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. *Relatório Paulipetro - BP 008/80. Consórcio CESP/IPT.*
- GALLO, G. - 1977 - "Utilization complémentaire de l'hydrochimie et de la géochimie isotopique en hydrogéologie: application eaux souterraines de la région de Ribeirão Preto, État de São Paulo, Brésil". *These Douteur de 3ème Cycle - Univ. Claude Bernard, Lyon*, 206 p.
- GALLO, G. & SINELLI, O. - 1980 - Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas de Ribeirão Preto, SP. *Rev. Bras. Geol.*, 10(2):129-40.
- GAVRILIN, R.D.; AGAFONNIKOVA, L.S.; SAVINOVA, E.N. - 1972 - "Povedenye ftora v nachal'noy stadii granitizatsii - Behavior of Fluorine in the initial stage of granitization". *Geokhimiya*, n° 3.
- GIAMPÁ, C.E.Q. & FRANCO Fº, F.W.B. - 1982 - Modo de ocorrência dos fluoretos nas águas subterrâneas da Formação Serra Geral - Constatação em Santa Albertina - São Paulo. *Anais do II Congr. Brasil. de Águas Subterrâneas*, v(1):299-304. Salvador - BA.
- GILBOA, Y.; MERO, F. & MARIANO, I.B. - 1976 - "The Botucatu aquifer of South America, model of an untapped continental aquifer." *Journal of Hydrology, Amsterdam*, 29 (1/12):165-180.

- GODOY, H. & CORRÊA, A.R. - 1974 - Carta climática do Estado do Paraná: preliminar, s.1., *Departamento da Produção Vegetal/Divisão de Meteorologia*, s.d. (Escala 1:1000.000).
- GUIDICINI, G. & CAMPOS, J. de O. - 1968 - Notas sobre a morfogênese dos derrames basálticos, *Bol. Soc. Bras. de Geol.* SP, **17** (1) :15-28.
- GUNOW, A.J.; LUDINGTON, S.; MUNOZ, J.L. - 1980 - "Fluorine in micas from the Henderson Molybdena Deposit, Colorado". *Economic Geology. Bulletin of the Society of Economic Geologists*, dez. (8):1127-137.
- HARDS, N. - 1978 - "Distribution of elements between the fluid phase and silicate melt phase of granites and nepheline syenites". *NERC. Prog. Exptl. Pet.* (iv):88-90.
- HARWOOD, J.E. - 1969 - "The use of an ion-selective electrode for routine analysis of water samples". *Water Res.* (3):273.
- HELGESON, H.C. - 1969 - "Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures". *Amer.J.Sci.* (267): 729-04.
- HEM, J.D. - 1970 - "Study and interpretation of chemical characteristics of natural water". *U.S. Geol. Survey Water* - supply paper, nº 1473, U.S. Govern, 2ª Ed. Printing Office, Washington, 363 p.
- HINGSTON, F.J.; POSNER, A.M.; QUIRN, J.P. - 1972 - "Anion Adsorption by geothite and gibbsite: I. The role of the portion in determining adsorption envelopes". *Soil. Sci.* **23** (2):177.
- HOFMANN, U.; WEISS, A.; KOCH, G.; MEHLER, A.; SCHOLZ, A. - 1956 - "Intraceystalline swelling cation exchange, and anion exchange of minerals of the montmorillonite group and of kaolinite": *In Proceedings of the Fourth National Conference on Clays and Clays Minerals.* (Edited by Swineford, A.), *Pub.* (456): 273-87. National Academy of Sciences National Research Council, Washington, D.C.
- HOLLAND, F.A. & CHAPMAN, F.S. - 1966 - "Liquid mixing and processing in stirred tanks". New York: *Reinhold Publishing Company*.

- HOLTZ, A.C.T. - 1966 - Postos com mais de 10 anos de observação, In: *Bol. Pluviométrico do Estado do Paraná*, Curitiba, (24):1-5.
- HOLTZ, A.C.T. - 1966 - Isoietas mensais, trimestrais e anuais, In: *Bol. Pluviométrico do Estado do Paraná*, Curitiba, (24):1-10.
- IAPAR - INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ - 1978 - Cartas climáticas básicas do Estado do Paraná. *Public. da Fundação Instituto Agrônomo do Paraná*, Londrina - PR, 41 p.
- IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - 1980 - Tectônica da Bacia do Paraná no Brasil: *Relatório da Paulipetro*, São Paulo - SP, nº 14091, 187 p.
- IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - 1986 - Estudo dos teores anômalos de fluoretos em águas dos aquíferos Botucatu e Serra Geral no Estado de São Paulo. Primeira etapa de trabalho: Análise dos dados disponíveis. *Relatório do IPT*, nº 24123, v. 1 e 2.
- ISSLER, R.S. & KAUL, P.F.T. - 1983 - Sobre a gênese dos depósitos de fluorita de Santa Catarina: modelo alternativo. *Mineral Metal.*, Rio de Janeiro, **46** (443):20-24.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. - 1985 - "Trace elements in soils and plants". *Boca Raton*, Florida. CRC Press, 315 p.
- KAY, M. - 1951 - "North-American geosynclines". *Geol. Soc. Amer.*, Mem., New York, (48):1-143.
- KAYANO, T.M.; KOUSKY, V.E.; STUDZINSKI, C.D.; DIAS, P.L.S. - 1990 - As variações intra-zonais da precipitação no Brasil durante o verão de 1989/1990, In: *Climanálise Bol. de Monitoramento e Análise Climática do CPTEC - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (MCT/INPE)*, São José dos Campos - SP, (4):40-50.
- KIMMELMANN, A.A.; SILVA, R.B.G.; REBOUÇAS, A.C. & SANTIAGO, M.M.F. - 1986 - Hidrologia isotópica e química do aquífero Botucatu - Bacia do Paraná - Brasil. *Anais do IV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas 1V*:1-25. Brasília.

- KIMMELMANN, A.A.; REBOUÇAS, A.C.; SOUZA, J.C.S.; REBOUÇAS, A.M.; BASTOS Fº, F.W.; HEINE, C.A. - 1990 - Considerações sobre as anomalias de fluoreto no sistema aquífero Botucatu - Pirambóia, na Bacia do Paraná. *Anais do VI Congr. Bras. de Águas Subterrâneas*, v1:107-11. Porto Alegre - RS.
- KIRCHNER, C.A. - 1989 - Reavaliação de dados pedogeoquímicos no distrito fluorítico de Santa Catarina. In: *Anais do 2º Congr. Bras. Geoquímica*, v1. p. 139-47. Rio de Janeiro - RJ.
- KRAYNOV, S.R.; PETROVA, N.G.; ROVMAN, G.P.; ELENBOGEN, A.M.; BATURINSKAVA, V.I. - 1978b - "Geological conditions of formation of Molavian fluorine-containing waters". *Internat. Geology Rev.*, v.21 (9):1093-105.
- LEINZ, V. - 1949 - Contribuição à geologia dos derrames basálticos do sul do Brasil, *Bol. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, USP*, 103 (Geol. 5).
- LEVINSON, A.A. - 1980 - "Introduction to exploration geochemistry and supplement". Wilmette. Illinois. *Applied Publishing Ltda.* 924 p.
- LIVINGSTONE, D.A. - 1963 - "Chemical composition of rivers and lakes". *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 440-G, 64 p.
- MAACK, R. - 1968 - Geografia física do Estado do Paraná. *Publicação da Universidade Federal do Paraná*. Curitiba, 347 p.
- MAIER, F.J. - 1953 - "Defluoridation of municipal water supplies". *Jour. A.W.W.A.*, (45): 881-87.
- MANNING, D.A.C. - 1981 - "The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1kb". *Contrib. Mineral. Petrol.*, (76):26-215.
- MELFI, A.J. - 1967 - "Potassium - Argon ages for core samples of basaltic rocks from southern Brazil", *Geoch. et Cosmoch. Acta*. p. 1079-89.
- MELO JR, G. - 1986 - A variabilidade granulométrica da fração 80 mesh de sedimentos de corrente e sua influência na prospecção geoquímica. In: Simpósio Geol. Nordeste, 12, João Pessoa. *Anais Soc. Bras. Geol.; Núcleo Nordeste, Bol.* (10) : 540-53.

- MEYER, C. & HEMLEY, J.J. - 1967 - "Wall rock alteration". In: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 1st. edn. (ed. H.L. BARNES), p. 166-235. Holt, Rinehart and Winston.
- MILLER, D.G. - 1974 - "Fluoride precipitation in metal finishing waste effluent". *AIChE Symp. Series-Water: Ind. Wastewater Treat.* (70):144-39.
- MORGENTAL, A. - 1984 - Projeto fluorita no sudeste de Santa Catarina. *Relatório do DNPM/CPRM*. Relatório preliminar, etapa 5 - avaliação do distrito. DNPM/CPRM. Porto Alegre, v1, 66 p. (inédito).
- MÜHLMANN, H.; SCHNEIDER, R.L.; TOMMASI, F.; MEDEIROS, R.A.; DAEMON, R.F. & NOGUEIRA, A.A. - 1974 - Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. Ponta Grossa. Depto. Exploração Sul (DESUL), Petrobrás, *Relatório DESUL* 444.186.
- MUN, A.I.; BAZILEVICH, Z.A.; BUDEYEVA, K.P. - 1966 - "Geochemical behavior of fluorine in the bottom sediment of continental basins". *Geochem. Int.* v.3, p. 698-03.
- MURATOV, V. - 1972 - "Principal types of basins of ancient plateaus and the problem of their origin". *Intern. Geol. Rev.*, 16(2):125-32.
- NORSTROM, D.K. & JENINE, E.A. - 1977 - Fluoride solubility equilibria in selected geothermal waters". *Geochim. Cosmochim. Acta*, (41):175.
- NORTHFLEET, A.A.; MEDEIROS, R.A.; MÜHLMANN, H. - 1969 - Reavaliação dos dados geológicos da bacia do Paraná. *Bol. Técnico Petrobrás*, 12, (3):291-346.
- OEA - ORGANIZAÇÃO DOS ESTADOS AMERICANOS - 1969 - Bacia do rio da Prata; estudo para sua planificação e desenvolvimento. Inventário de dados hidrológicos e climatológicos. Departamento de Assuntos Econômicos - Unidade de Recursos Naturais. Washington, *Secretaria Geral da Organização dos Estados Americanos*.
- ORSATTI, W. - 1978 - Disjunções colunares e direções de corridas de lava, IG, USP *Dissertação de Mestrado*. 68 p. (circulação restrita).
- PAVLENKO, A.S. - 1973 - "Granitoidny e formatsii Tsentral'no-Aziatskoy skladchatoy oblasti-granitoids of the central Asia folded region". *Avtoreferat, Inst. Geokhim. i analit.* Khimii Akad. Nauk SSSR, Moscow.

- PEARSON, E.S. & HARTLEY, H.O. - 1976 - "Biometrika tables for statisticians", *Biometrika Trust*, v.1.
- PETRI, S. & FÚLFARO, V.J. - 1983 - Geologia do Brasil fanerozóico, *T.A. Queiróz, Editor Ltda.* Editora da Universidade de São Paulo. 631 p.
- PETROBRÁS - PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - 1986 - Análise da bacia do Paraná. *Relatório do DEPEX-CENPES, GT-OS-009/85*, Rio de Janeiro - RJ, 186 p.
- PINTO, H.S. & ALFONSI, R.R. - 1974 - Estimativa das temperaturas médias e mínimas mensais no Estado do Paraná, em função de altitude e latitude. *Caderno de Ciências da Terra*, (52):1-8.
- PIPER, A.M. - 1944 - "A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analysis. *Trans. Am. Geophysical Union*, (25):914-23.
- RAO, K.V.; PURUSHOTTAM, D.; VAIDYANADHAM, D. - 1975 - "Uptake of fluoride by serpentine". *Geochim. Cosmochim. Acta*, (39):1403.
- REBOUÇAS, A.C. - 1976 - Recursos hídricos subterrâneos da bacia do Paraná - análise de pré-viabilidade, São Paulo, *Tese de Livre Docência* apresentada ao Instituto de Geociências - USP, 143 p. (circulação restrita).
- REBOUÇAS, A.C. - 1988 - "Groundwater in Brazil". *Episodes*, **11**, September. (3):209-14.
- REBOUÇAS, A.C. & FRAGA, C.G. - 1988 - Hidrogeologia das rochas vulcânicas do Brasil. *Rev. Águas Subterrâneas. (ABAS)* agosto (12):29-55.
- RONOV, A.B.; GIRIN, P.Yu.; ERMISHKINA, A.I.; MIGDISON, A.A.; KAZAKOV, G.A.; MARKOVNIKOVA, M.B. - 1974 - "Geochemistry of fluorine in the sedimentary cycle". Published by the American Geological Institute, *Geochemistry International*, v.11 (6): 1107-132.
- ROSE, A.W.; HAWKES, H.E.; WEBB, J.S. - 1979 - "Geochemistry in mineral exploration". 2nd. ed. *London, Academic Press*, 657 p.

- RÜEGG, N.R. - 1975 - Modelos de variações químicas na província basáltica do Brasil meridional: características do teor, distribuição geográfica e diferenciação, IG. USP - Universidade de São Paulo, *Tese de Livre Docência*, 215 p.
- SANCHIS, J.M. - 1934 - "Determination of fluorides in natural waters". *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (6):134.
- SARTORI, P.L.P.; MACIEL F^o, C.L. & MENEGOTTO, E. - 1975 - Contribuição ao estudo das rochas vulcânicas da Bacia do Paraná na região de Santa Maria, RS. *Rev. Bras. Geoc.*, 5:141-59.
- SARTORI, P.L.P. & MACIEL F^o, C.L. - 1976 - Petrologia da seqüência vulcânica da Formação Serra Geral no rebordo ocidental do planalto meridional - RS, *Anais XIX Congr. Bras. Geol.*, v.1, p. 297.
- SARTORI, P.L.P. & GOMES, C.B. - 1980 - Composição químico-mineralógica das últimas manifestações vulcânicas na região de Santa Maria, RS. *An. Acad. Bras. Ciênc.*, Rio de Janeiro, 52 (1):125-133.
- SATYAMURTY, P. & ETCHICHURY, P.C. - 1989 - Seca de 1988/89 no extremo sul do Brasil, In: *Climanálise Bol. de Monitoramento e Análise Climática do CPTEC - Centro de Previsão de Tempo e Estudo Climático (MCT/INPE)*, São José dos Campos - SP, (4):31-8.
- SAVINELLI, E.A. & BLACK, A.P. - 1958 - "Defluoridation of water with activated alumina", *Jour. A.W.W.A.*, (50):33-44.
- SCHOELLER, H. - 1962 - "Lex eaux souterraines", *Ed. Masson*, Paris, 429 p.
- SCHOEMAN, J.J. - 1981 - "Fluoride removal - A Literature Survey". *Internal Report*. (restricted). National Institute for Water Research, CSIR.
- SCHOEMAN, J.J. - 1985 - "An investigation of the performance of newly installed de fluoridation plants at Rooiberg Tin (Ltd) 'A' and 'C' mines". *Contract Report* (restricted). National Institute for Water Research, CSIR.

- SCHOEMAN, J.J. & LEACH, G.W. - 1987 - "An investigation of the performance of two newly installed defluoridation plants in South Africa and some factors affecting their performance". *Wat. Sci. Tech.*, (19):953-65.
- SERAPHIM, R.H. - 1951 - "Some aspects of the geochemistry of fluorine". PhD. Dissertation, *Massachusetts Institute of Technology*, 96 p.
- SHATSKIY, N.S. - 1940 - "The synclises of A.V. Paulov". *Obstrch. Ispytateley Prirody Byull.*, Moscov, otd. geol., **19** (3/4):39-52.
- SILLÉN, L.G. & MARTELL, A.E. - 1964 - "Stability constants of metal - ion complexes" . *Chem. Soc. (London) Spec. Publ.* (17):754 p.
- SILVA, R.B.G.; DIOGO, A. & FRAIHA JR., S. - 1982 - Características hidroquímicas do aquífero Botucatu no Estado de São Paulo. *Anais II Congr. Bras. de Águas Subterrâneas (ABAS)*, v.(1):411-20. Salvador - BA.
- SILVA, R.B.G. - 1983 - Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu no Estado de São Paulo. *Tese de Doutorado*, USP - São Paulo, Instituto de Geociências, 133 p.
- SKRIPACH, T. - 1971 - "The removal of fluorine and arsenic from the wastewater of the rare-earth industry". Proc. 5th. *Intern. Conf. Water Pollution Res.* v.2, Pergamon Press. Elmsford. N.Y.
- SMITH, J.V.; DELANEY, J.S.; HERVIG, R.L.; DAWSON, J.B. - 1981 - "Storage of F and Cl in the upper mantle: geochemical implications". *Lithos.* (14):133-47.
- SOARES, P.C. - 1973 - O mesozóico gondwânico no Estado de São Paulo. *Tese de Doutorado*, UNESP, Rio Claro.
- SOARES, P.C. - 1975 - Divisão estratigráfica do mesozóico no Estado de São Paulo, *Rev. Bras. Geocienc.* São Paulo, **5**(4):229-51.
- SOARES, P.C.; BARCELLOS, P.E.; CSORDAS, S.M.; MATTOS de, J.T.; BALIEIRO, M.G.; MENESES, P.R. - 1982 - Lineamentos em imagens de LANSAT e radar e suas implicações no conhecimento tectônico da bacia do Paraná. In: *II Simpósio*

Brasileiro de Sensoramento Remoto: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Instituto de Pesquisas Especiais, Brasília.

STAEBLER, C.J. - 1974 - "Treatment and recovery of fluoride industrial wastes". EPA - 660/273-024. *The Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.*

STANLEY, W.D.; SAAD, A.R.; OHOFUGI, W. - 1985 - "Regional magnetotelluric surveys in hydrocarbon exploration, Paraná Basin, Brazil". *AAPG Bull.*, v.(69): 346-60.

STILLE, H. - 1936 - "Wege und Ergebnisse der Geologische Tektonischen Forschung". *25 Jahr. Kaiser Wilhelm Ges.*, (2):77-97.

STRAHLER, A.N. - 1975 - "Classification of global climates". In: *Physical Geography*. 4ed. New York, John Wiley. Parte 3, cap. 14, p. 243-45.

SUREHMA - SUPERINTENDÊNCIA DOS RECURSOS HÍDRICOS E MEIO AMBIENTE - 1982 - Relatório plurianual de dados hidrológicos das bacias Iguaçu, Piquiri e Ivaí. *Convênio SUREHMA/COPEL.*

SUREHMA - SUPERINTENDÊNCIA DOS RECURSOS HÍDRICOS E MEIO AMBIENTE - 1986 - Relatório rede pluviométrica emergencial do Estado do Paraná. *Public. do Serviço Águas Superficiais da SUREHMA*, 22 p.

SURSAN - SUPERINTENDÊNCIA DE URBANIZAÇÃO E SANEAMENTO - 1970 - Concentrações desejáveis de íon flúor in: *Manual de técnicas de fluoretação no abastecimento de água*, cap. V. Rio de Janeiro - RJ.

SZIKSZAY, M.; TEISSEDRE, J.M.; BARNER, U.; MATSUI, E. - 1981 - "Geochemical and isotopic characteristics of springs and groundwater in the state of São Paulo, Brazil". *Jour. of Hydrology*, (54):823-32.

SZUBERT, E.C.; KIRCHNER, C.A.; SHINTAKU, I. - 1978 - Vulcanismo ácido no planalto meridional do Rio Grande do Sul, *Anais XXX Congr. Bras. Geol.*, v(3): 1350-356.

- TAHAL GEOPESQUISADORA BRASILEIRA - 1972 - Estudo de águas subterrâneas, Estado de São Paulo. *Public. do DAEE*.
- TARAS, M.J.; CISCO, H.D.; GARNELL, M. - 1950 - "Interferences in alizarin method of fluoride determination". *J. Amer. Water Works Ass.*, (42):583 p.
- TEISSEDRE, J.M. & BARNER, U. - 1981 - Comportamento geotérmico e geoquímico das águas do aquífero Botucatu no Estado de São Paulo. *Rev. Águas Subterrâneas (ABAS)*, (4):85-95.
- TEISSEDRE, J.M.; SANCHES, J.L.; LOPES, M.F.C. - 1982 - Geometria e condições de exploração do aquífero Botucatu no Estado de São Paulo. *Anais II Congr. Bras. de Águas Subterrâneas*, v(1):53-63. Salvador - BA.
- THOMAS JR., J.; GLASS, H.D.; WHITE, A.W.; TRANDEL, R.M. - 1977 - "Fluoride content of clay minerals and argillaceous earth materials". Pergamon Press. Printed in Great Britain. *Clays and Clay Minerals*, v.(25):278-84.
- THORNTON, C.W. & MATHER, J.R. - 1955 - "The water balance". Centerton, Laboratory of Climatology. *Publications in Climatology*, v.8, nº 1.
- VALLEY, J.W.; PETERSEN, E.U.; ESSENE, E.J.; BOWMAN, J.R. - 1982 - "Fluorophlogopite and fluortremolite in Adirondack marbles and calculated C-O-H-F fluids compositions". *Amer. Mineral.*, (67):545-57.
- VAN LOON, J.C. - 1968 - "The rapid determination of fluoride in mineral fluorides using a specific ion electrode". *Anal. Letters*, v.1(6):393-18.
- VIEIRA, A.J. - 1973 - Geologia de centro e nordeste do Paraná e centro-sul de São Paulo. In: XXVII *Anais SBG Congr. Bras. de Geol.*, v.3:259-77.
- WALAS, S.M. - 1959 - "Reaction kinetics for chemical engineers". New York: *Mc Graw-Hill*.
- WASHBURNE, C.W. - 1930 - "Petroleum geology of the state of São Paulo, Brazil". *Bol. Com. Geol.*

WATSON, M.R. - 1973 - "Fluoride removal from water". *Pollution Technology Review*, NDC - Noges Dato Corporation.

WHITE, W.H.; BOOKSTROM, A.A.; KAMILLI, R.J.; GANSTER, M.W.; SMITH, R.P.; RANTA, D.E.; STEININGER, R.C. - 1981 - "Character and origin of climax-type molybdenum deposits". *Econo. Geol.* (75th ann.vol.) 270-16.

WU YEUN, C. & ASCE, M. - 1978 - "Activated alumina removes fluoride ions from water". *Water & Sewage Works*, (125):76-82.

YANSHIN, A.L.; GARETSKIY, R.G.; SHLEZINGER, A.Y.E. - 1974 - "Role of the theory of plataforms, and some present aspects of this theory". *Geotectonics*, (3):127-36.

ZABBAN, W. & JEWETT, H.W. - 1967 - "The treatment of fluoride wastes". 22nd. *Produe Industrial Waste Conference*, p. 796-16.

ZHU, C. & SVERJENSKY, D.A. - 1991 - "Partitioning of F-Cl-OH between minerals and hydrothermal fluids". *Geochimica et. Cosmochimica Acta*, v.(55):1837-858. Copyright 1991. Pergamon Press. plc. Printed in USA.