

# CONTAMINAÇÃO DE FLÚOR DOS AQUÍFEROS DA BACIA DO PARANÁ DERIVADA DA DESGASEIFICAÇÃO DE INTRUSIVAS DA FORMAÇÃO SERRA GERAL: NOVA HIPÓTESE

*Heinrich Theodor Frank<sup>1</sup>; Márcia Elisa Boscato Gomes<sup>2</sup>; Milton Luiz Laquentinie Formoso<sup>3</sup>;  
Gustavo Gonçalves Garcia<sup>4</sup>*

**RESUMO** --- Nas seqüências sedimentares da Bacia do Paraná ocorre um enorme número de corpos intrusivos de rochas basálticas da Formação Serra Geral, individualmente com até dezenas de quilômetros quadrados de área e espessuras que ultrapassam 300 metros. Estimando a desgaseificação das rochas intrusivas através dos cálculos dos voláteis liberados por derrames subaéreos de lava basáltica e considerando as dobras e falhas geradas pela colocação dos corpos intrusivos, propõe-se a ocorrência de um evento hidrotermal de grande porte e longa duração que afetou toda a Bacia do Paraná a partir do vulcanismo Serra Geral. Um dos aspectos deste evento são os volumes de HF liberados pelas intrusivas, mesmo considerando apenas 2% de desgaseificação de HF em relação aos derrames. Enquanto a maior parte das águas subterrâneas contaminadas com flúor já abandonou a Bacia, bolsões de fluidos com flúor, retidos em armadilhas estruturais ou estratigráficas como as acumulações de petróleo e gás natural, podem ser responsáveis pelos teores anômalos de flúor encontrados em muitos pontos e em diversos aquíferos da Bacia. As águas com flúor emergem por falhamentos e ao longo dos diques da Formação Serra Geral, que constituem o caminho ascendente natural das águas contidas nos diversos sistemas aquíferos.

**ABSTRACT** --- The sedimentary sequences of Paraná Basin host innumerable intrusive basaltic sill-type bodies related to the Serra Geral Formation. These intrusive bodies may have areas of up to tens of square kilometers and thickness of over 300 meters. Applying to this geological setting the calculations of the huge volumes of volatiles released by subaerial lava flows and considering the faults and folds generated by the emplacement of the intrusive bodies, we propose the occurrence of a major and long lasting hydrothermal event related to the intrusives of Serra Geral Formation. An aspect of this hydrothermal event is the degassing of huge amounts of HF by the intrusive bodies, even considering degassing of only 2% of the same volumes of flows. Most of this fluorine has abandoned the basin, but isolated accumulations in stratigraphic and structural traps, in the same way as accumulations of oil and natural gas, may be responsible for the anomalous fluorine contents found in many places and in different aquifers of the Paraná Basin. The faults of the basin constitute the easiest way upwards of the waters of the confined aquifers. In this way, waters with high fluorine content, if present, will show at these sites.

**Palavras-chave:** Flúor, Intrusivas Serra Geral, Bacia do Paraná

<sup>1</sup> Professor IG-UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500 , 91501-970 Porto Alegre - RS. F: 51.3308.4087 Email: heinrich.frank@ufrgs.br

<sup>2</sup> Professor IG-UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500 , 91501-970 Porto Alegre - RS. F: 51.3308.7271 Email: marcia.boscato@ufrgs.br

<sup>3</sup> Professor IG-UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500 , 91501-970 Porto Alegre - RS. F: 51.3308.6370 Email: milton.formoso@ufrgs.br

<sup>4</sup> Graduando em Geologia, IG-UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre - RS. Email: mano\_1805@hotmail.com

## 1. INTRODUÇÃO

Os sistemas aquíferos da Bacia do Paraná (Machado, 2005) contém localmente elevadas concentrações de flúor, quando os valores normais de <2,0 mg/l são substituídos por concentrações mais altas, que alcançam 11,0 mg/l (e. g. Hausman, 1966, p. 207, Bittencourt, 1996, p. 119). Como o consumo humano de águas com teores elevados de flúor causa vários problemas de saúde pública (fluorose, etc.), torna-se interessante definir a origem do flúor e dos fatores que controlam sua distribuição e migração nos sistemas aquíferos. Este conhecimento pode contribuir para a prospecção de águas de boa qualidade, a direcionar a abertura de poços, diminuir os custos de abastecimento de água e os problemas causados por esta contaminação.

A completa ausência de minerais com flúor (fluorita, criolita, topázio, lepidolita, apatita, etc..) nas rochas sedimentares da Bacia fez com que a origem dos teores anômalos de flúor tenha sido atribuída a três origens. Como o flúor se associa a águas muito sódicas de pH elevado (>8), sugeriu-se uma origem relacionada a processos sedimentares de ambientes desérticos das Formações Botucatu e Pirambóia (Rosa Filho et al., 1987; Fraga, 1992). Outras considerações referem-se de forma genérica a processos hidrotermais associados a lineamentos tectônicos de grande porte (Campos, 1993, Bittencourt, 1996, Marimon, 2006, Provenzano, 2006), por onde ascendem águas de aquíferos profundos que contém flúor proveniente das rochas do embasamento, seguindo parcialmente os modelos de Kim e Jeong (2005). Uma origem contemporânea aos derrames da Formação Serra Geral é aventada, sem entrar em detalhes, por Rosa Filho et al. (1987). A presente contribuição apresenta uma nova hipótese para a origem deste flúor e discute as implicações dela decorrentes.

## 2. GEOLOGIA REGIONAL

A Bacia do Paraná é uma extensa bacia intracratônica formada a partir do Ordoviciano que contém um preenchimento sedimentar com até 3.500 m de espessura (Zalán et al., 1987). Estas rochas sedimentares foram subdivididas em 5 superseqüências por Milani (1997) e representam acumulações sedimentares de ambientes tanto continentais como marinhos. Nenhuma destas seqüências contém minerais com flúor pela própria natureza de sua deposição. Ainda durante o desenrolar do ambiente desértico que depositou a Formação Botucatu, hoje caracterizada como Sistema Aquífero Guarani, a bacia foi palco de um extenso evento vulcânico que originou a segunda maior província subaérea de basaltos de platô do planeta, a Província Paraná-Etendeka, integrada pelas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral na Bacia do Paraná e pelas vulcânicas correlacionáveis em Etendeka-Namíbia (Erlank et al., 1984) e em Angola (Alberti et al., 1992).

### 3. FORMAÇÃO SERRA GERAL

Na Bacia do Paraná a Formação Serra Geral cobre atualmente pouco mais de 900.000 km<sup>2</sup>, dos quais aproximadamente 500.000 km<sup>2</sup> são aflorantes (Cabrera, 1971, p. 23), pois extensas áreas são encobertas por seqüências sedimentares posteriores (Grupo Bauru e outros). A Formação é composta por corpos magmáticos intrusivos e extrusivos. Os corpos extrusivos são derrames de lava, descritas por muitos autores como Baker (1923), Leinz (1949), Moler e Cabrera (1976) e Piccirillo e Melfi (1988). Os corpos intrusivos são formados por rochas básicas como diabásios e gabros que constituem diques, sills, lacólitos, lopólitos, bismálitos e outros, descritos por Putzer (1953), Davino et al. (1982) e Zalán et al. (1985), entre outros.

Os dados públicos disponíveis sobre a Formação Serra Geral evidenciam que toda a seqüência sedimentar da Bacia está permeada por centenas de milhares destes corpos intrusivos que podem alcançar individualmente mais de 300 metros de espessura. As relações entre diques e sills são intrincadas e a geometria individual das intrusivas pode ser muito complexa (Davino et al., 1982). Os dados sísmicos de alta resolução em 3D de intrusivas do tipo sill, disponíveis para outras bacias (Thomson, 2004), permitem imaginar a real complexidade destes corpos.

A expressão gráfica das intrusivas está no Mapa de Isópacas do Tipo Sill da porção brasileira da Bacia do Paraná de Zalán et al. (1986) (Fig. 1). As espessuras somadas de corpos intrusivos atravessados pelos furos para petróleo localmente ultrapassam 1000 metros e em torno de 70%, tanto em volume como em número de indivíduos, está intrusivo no intervalo Carbonífero-Permiano (Piccirillo et al., 1988, p. 128). O volume total de intrusões que pode ser estimado desta maneira é superior a 100.000 km<sup>3</sup> de rochas basálticas. Com a inclusão de dados ainda inéditos e daqueles relativos às porções da Bacia situadas fora do Brasil o volume pode eventualmente igualar o volume calculado para toda a Província Columbia River (Washington, USA), que possui 174.356 km<sup>3</sup> (Tolan et al., 1989, Tabela 3).

Desconsiderando processos de compactação e assimilação das rochas sedimentares encaixantes, é possível inferir uma tendência de soerguimento da superfície de toda a Bacia do Paraná somente devido às intrusões. Em média, relacionando a atual área de ocorrência da Formação Serra Geral (~900.000 km<sup>2</sup>) a este volume (100.000 km<sup>3</sup>) de intrusivas, calcula-se o soerguimento de toda a superfície da Bacia em pouco mais de 100 metros simplesmente devido aos corpos intrusivos. Como a distribuição de intrusivas é muito irregular, o potencial soerguimento igualmente é extremamente heterogêneo, com áreas sendo soerguidas apenas 50 metros e outras sendo soerguidas mais de 1000 metros.

O grande volume de corpos intrusivos oferece uma nova hipótese para a origem do flúor nos sistemas aquíferos da Bacia. Nesta avaliação três aspectos são fundamentais em relação às

intrusivas: (a) sua tipologia e potencial de desgaseificação, (b) as feições que geram nas rochas encaixantes e (c) o comportamento dos voláteis exsolvidos (liberados) pelas intrusivas.

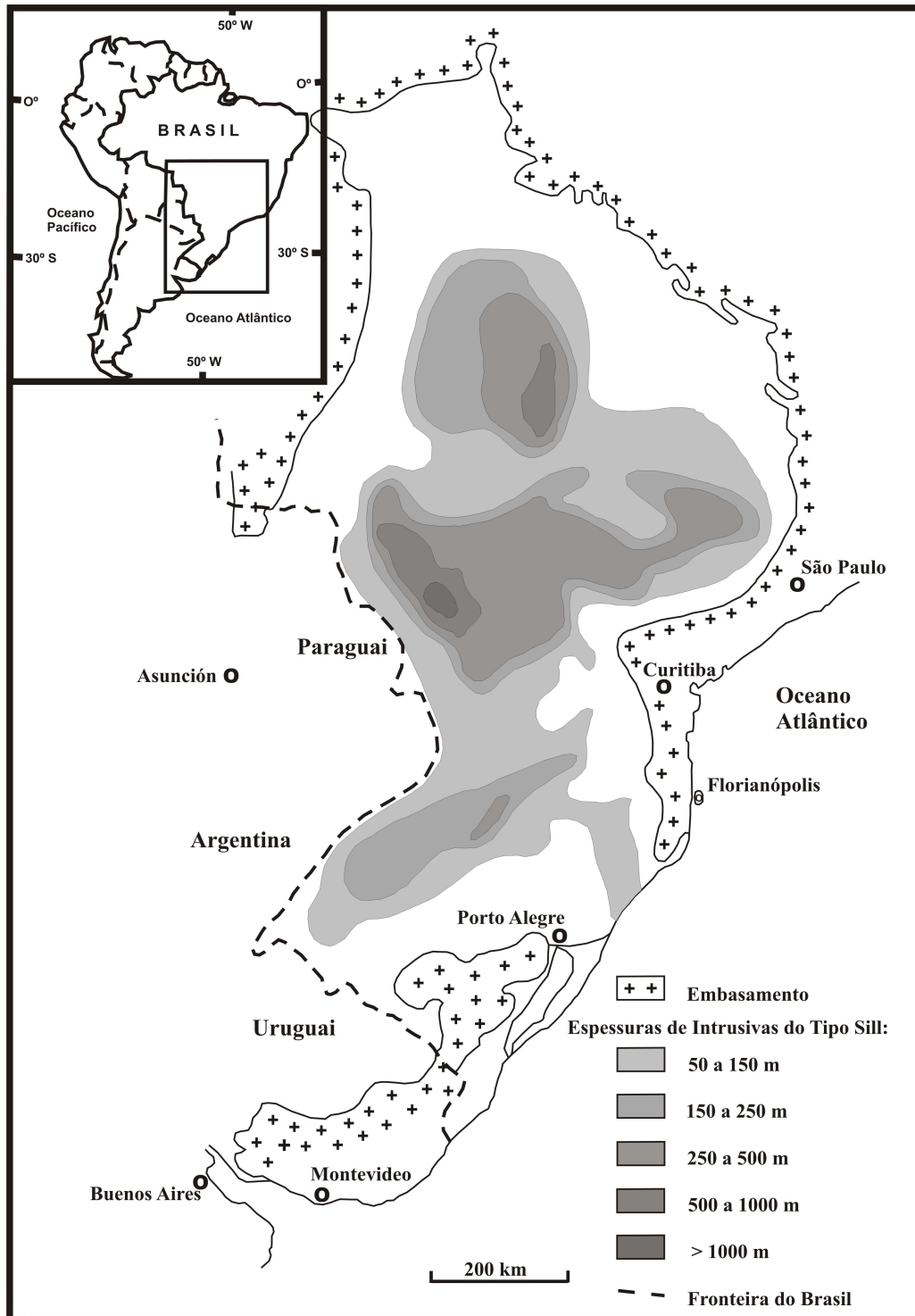


Figura 1- Mapa de localização da porção brasileira da Bacia do Paraná com as isópacas de intrusivas tipo sill da Formação Serra Geral. Modificado de Zalán et al. (1986).

#### 4. TIPOLOGIA E POTENCIAL DE DESGASEIFICAÇÃO DE CORPOS INTRUSIVOS

Qualquer magma, uma vez deslocado da câmara magmática em que se gerou ou onde se acumulou, sofre acentuada perda de voláteis, representados por CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HF, HCl e outros em menores volumes. Os magmas basálticos das províncias de basaltos de platô como a Formação Serra Geral perdem voláteis em volumes tão expressivos que modificam o clima do planeta como no evento vulcânico de Laki, ocorrido em 1783 na Islândia (Sigurdsson, 1982), um episódio muito menor que a Formação Serra Geral, mas do mesmo tipo, que intoxicou com flúor os animais domésticos e a população da ilha. Este envenenamento contribuiu provavelmente para a grande mortandade de animais e habitantes registrada a partir do evento vulcânico (Stone, 2004). Neste contexto os basaltos de platô são responsabilizados por extinções em massa planetárias, já que as Províncias dos Traps Siberianos (Rússia) e do Deccan (Índia) coincidem, respectivamente, com a extinção em massa P-Tr (Permiano-Triássico) (O “Great Dying”) e a extinção em massa K-T (Cretáceo-Terciário) (Rampino e Stothers, 1988).

Não existem dados sobre a desgaseificação de corpos intrusivos basálticos pela própria complexidade do tema. A taxa de desgaseificação dependerá principalmente do conteúdo de voláteis do magma e da profundidade em que o corpo intrusivo é colocado. A perda de voláteis se materializa pela lenta expulsão de gases durante a igualmente lenta cristalização dos minerais formadores das rochas destes corpos magmáticos (plagioclásios, piroxênios, olivinas, magnetitas e ilmenitas, principalmente). O mecanismo é ilustrado pelo caso apresentado por Dutrow et al. (2001), que analisam um sill lamprofirico com 11 metros de espessura intrudido a 2,1 km de profundidade, que liberou HF suficiente para a formação de fluorita e flúor-apofilita na auréola de metamorfismo, que incluía rochas carbonáticas.

Para estimar o potencial de desgaseificação de intrusivas basálticas serão usados aqui os dados relativos ao único grande derrame de províncias de basaltos de platô bem estudado, que é o Membro Roza da Formação Wanapum da Província de Columbia River (Washington, USA). O derrame é de grande porte, com uma extensão de 40.300 km<sup>2</sup> e um volume total de ~1.300 km<sup>3</sup> (Tolan et al., 1989). Sua desgaseificação de HF (ácido fluorídrico) foi calculada em ~1.370.000 t por quilômetro cúbico de magma (Thordarson e Self, 1996). Números semelhantes foram calculados para o episódio de Laki (Thordarson et al., 1996). Pode-se admitir, dependendo das condições em que um corpo intrusivo se coloca, uma taxa de 1 a 10% sobre o equivalente da desgaseificação de um corpo extrusivo do mesmo volume. Um sill com 30 metros de espessura e um quilômetro quadrado de área, por exemplo, pode liberar até 4100 t de HF.

## 5. FEIÇÕES NAS ROCHAS ENCAIXANTES DOS CORPOS INTRUSIVOS

A colocação (“emplacement”) dos corpos intrusivos da Formação Serra Geral na Bacia do Paraná nas quantidades e nos volumes discutidos implica em profundas alterações à toda seqüência sedimentar da bacia, que teve que se ajustar a esta nova realidade através de um conjunto de dobras e falhas que não guardam nenhuma relação com a tectônica da Bacia como um todo. Cada corpo intrusivo originou nas rochas encaixantes um conjunto de dobramentos mais ou menos pronunciados e falhas com rejeitos que superam localmente 200 metros, dependendo da espessura do corpo intrusivo (Figs. 2 e 3).

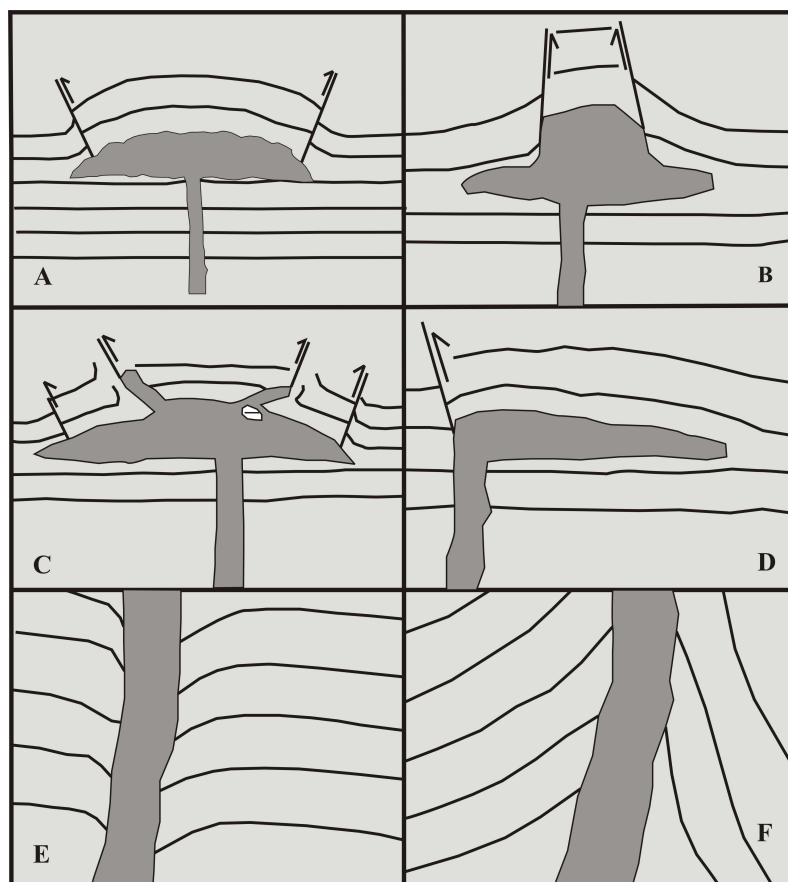


Figura 2 - Esquema sem escala de algumas das feições geradas por corpos intrusivos (mais escuros) em encaixantes sedimentares (mais claras). (A) Sill soerguendo o teto da intrusão; (B) Bismálito com horst associado; (C) Lacólito com apófises, erguendo o teto e incorporando grandes xenólitos das encaixantes (Fig. 3); (D) Sill criando espessamento de camada; (E) Dique com estrutura gaivota (F) Dique criando dobras nas encaixantes. Modificado de Zalán et al. (1985) e Putzer (1953).

Este tipo de dobras e falhas, ilustrado por Zalán et al. (1985) e Putzer (1953, p. 70), rompe o envoltório de rochas encaixantes que sofreu o metamorfismo de contato decorrente da intrusão, de fácies Sanidinito (Barbosa, 2004), oferecendo múltiplos caminhos para o escape de voláteis que não

foram incorporados aos minerais formadores da rocha do corpo intrusivo. As falhas formadas podem constituir tanto condutos de soluções ou barreiras à circulação de águas profundas (Antonellini e Aydin, 1994). Situação diversa ocorreu quando a intrusão se colocou em sedimentos inconsolidados, como o foram as Formações Botucatu e Pirambóia por ocasião do evento Serra Geral. Neste caso grandes pacotes de sedimentos foram soerguidos sem a geração de dobras e falhas, inclusive preservando suas estruturas primárias (Davino et al., 1982, p. 1740).



Figura 3 - Dobra em rochas encaixantes no topo de um sill de diabásio. O teto do sill, situado aos pés do observador, foi rompido neste ponto pelo magma, originando nas encaixantes sedimentares (à esquerda) uma dobra. Pedreira desativada em Santo Amaro do Sul, General Câmara - RS (29° 56' 05,80'' S, 51° 54' 17,61'' W).

## 6. COMPORTAMENTO DOS VOLÁTEIS EXSOLVIDOS POR CORPOS INTRUSIVOS

Voláteis exsolvidos por câmaras magmáticas situadas a baixas profundidades em edifícios vulcânicos podem surgir em superfície como as bolhas de CO<sub>2</sub> no Lago de Laach (Alemanha) e outros exemplos discutidos por Giggenbach et al. (1991). No caso de corpos intrusivos em seqüências sedimentares os voláteis incorporam-se aos aquíferos profundos. Uma extensa e detalhada bibliografia a respeito do comportamento de voláteis em subsuperfície surgiu com o advento da discussão do armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> para combater o aquecimento global (Baines e Worden, 2004).

Uma vez incorporado aos aquíferos profundos, o HF dos corpos intrusivos pode ser fixado através da formação de minerais (aprisionamento geoquímico). Caso contrário, pode migrar a

velocidades da ordem de cm/ano e emergir na superfície em tempos geológicos (milhões de anos), acompanhando as direções dos sistemas de fluxo dos geofluidos contidos nas rochas.

Uma segunda possibilidade é o aprisionamento hidrogeológico dos fluidos em armadilhas (“traps”) estruturais ou estratigráficos (Gunter et al., 2004). Estes fluidos podem formar, a priori, acumulações retidas nas seqüências sedimentares por tempos geológicos, a exemplo das acumulações de petróleo e gás natural.

Como discutido acima, a colocação dos corpos intrusivos na Bacia do Paraná implicou em inúmeros falhamentos e dobramentos de estratos sedimentares, justapondo aquíferos, aquíferos e aquícludes. A este conjunto de falhas e dobras ainda superpõem-se feições das tectônicas regional e geral da Bacia, o que gerou infinitas possibilidades de armadilhas, que podem ter retido, em parte, o HF exsolvido pelas intrusivas Serra Geral.

## 7. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A maior fonte de flúor na natureza são os minerais de flúor, que ocorrem principalmente associados a rochas graníticas. Quando estes minerais se decompõem lentamente durante os processos intempéricos, o flúor é transportado como íon fluoreto ( $F^-$ ) e associa-se, na maior parte, a argilominerais (Fraga, 1992). Em relação às rochas basálticas, os tholeiítos continentais contém até ~540 ppm de flúor, derivado provavelmente da fusão de flogopitas ( $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(F,OH)_2$ ) do manto superior (Aoki et al., 1981). Durante os processos de cristalização fracionada, a formação de minerais anidros sem  $K_2O$  como olivinas, plagioclásios cálcicos e piroxênios concentra o flúor até a formação de minerais com flúor como hornblenda, mica (biotita) e apatita. Também é provável a adição de flúor por contaminação do magma pela fusão de rochas encaixantes crustais das câmaras magmáticas e das fissuras alimentadoras (Sigvaldson e Óskarsson, 1986).

Durante a desgaseificação do episódio vulcânico, a rocha basáltica retém o flúor em 63% (Thordarson e Self, 1996) ou em mais de 80% (Aoki et al., 1981). As perdas diferenciais de flúor entre extrusivas e intrusivas Serra Geral poderiam ser investigadas comparando as composições químicas de ambas, mas esta comparação não é possível porque o flúor não foi medido por ocasião das análises de rocha total efetuadas nestas vulcânicas (Piccirillo e Melfi, 1989).

As intrusivas Serra Geral como um todo, assumindo um volume de rochas subestimado de  $100.000 \text{ km}^3$  e um valor conservativo de 2% de perda de voláteis sobre a desgaseificação de um volume equivalente de extrusivas, tem o potencial de liberar mais de 2 Gt de HF para dentro dos aquíferos da Bacia do Paraná, constituindo-se em fontes localmente poderosas de flúor, com a possibilidade de contaminar todos os aquíferos da Bacia.



Este volume de HF e demais voláteis liberados pelas intrusivas Serra Geral permitem propor um evento hidrotermal de grande porte e longa duração (10 Ma, Turner et al., 1994) em nível de Bacia do Paraná. A maior parte dos fluidos com flúor derivado do evento Serra Geral já aflorou na superfície da Bacia e foi drenada para o Rio Paraná através dos fluxos dos aquíferos. Volumes menores e localizados, entretanto, podem ter sido retidos ou serem liberados tão lentamente que ainda nos dias de hoje causam contaminação de aquíferos. Estes fluidos emergem por falhamentos ou ao longo dos diques da Formação Serra Geral, que são os caminhos verticais naturais da Bacia, conectando os aquíferos profundos confinados e sobrepresurizados aos aquíferos superiores (Serra Geral, Botucatu e Pirambóia).

Por este modelo de origem de pelo menos parte do flúor nos aquíferos da Bacia do Paraná não é possível prever os caminhos da contaminação por flúor pelo grande número de variáveis envolvidas que tornam sua distribuição na Bacia absolutamente caótica. As grandes variações dos volumes e das formas dos corpos intrusivos, as muitas possibilidades de falhas e dobras causadas pelas intrusões, a sobreposição da tectônica geral da Bacia à situação gerada pelas intrusivas, entre outros, não permitem oferecer padrões de contaminação e meios de evitar estas águas contaminadas. Continua válida a associação do flúor aos grandes lineamentos tectônicos, à medida que estes são os caminhos naturais de circulação vertical de águas na Bacia do Paraná, mas a origem do flúor pode estar relacionada à desgaseificação de intrusivas da Formação Serra Geral.

### **Agradecimentos**

Somos gratos a Luiz César da Silva pela ajuda prestada no desenrolar deste trabalho.

### **BIBLIOGRAFIA**

ALBERTI, A.; PICCIRILLO, E.M.; BELLINI, G.; CIVETTA, L.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MORAIS, E.A.A. (1992). "*Mesozoic acid volcanics from Southern Angola: petrology, Sr-Nd isotope characteristics and correlation with the acid stratoid volcanic suites of the Paraná basin (south-eastern Brazil)*". European Journal of Mineralogy 4, pp. 597-604.

ANTONELLINI, M.; AYDIN, A. (1994). "*Effect of Faulting on Fluid Flow in Porous Sandstones: Petrophysical Properties*". AAPG Bulletin 78(3), pp. 355-377.

AOKI, K.; ISHIWAKA, K.; KANISAWA, S. (1981). "*Fluorine Geochemistry of Basaltic Rocks from Continental and Oceanic Regions and Petrogenetic Application*". Contributions of Mineralogy and Petrology, 76, pp. 53-59.

BAKER, C.L. (1923). "*The lava field of the Paraná Basin, South America*". Journal of Geology, 31, pp. 66-79.

BAINES, S.J.; WORDEN, R.H. (eds) (2004). "*Geological Storage of Carbon Dioxide*". Geological Society, London, Special Publication, 233.

- BARBOSA, M. (2004). *"Influência termal dos sills de Reserva, Prudentópolis e Irati nas rochas encaixantes da Formação Irati no Estado do Paraná"*. Dissertação (Mestrado), 110 f., Universidade Federal do Paraná.
- BITTENCOURT, A.V.L. (1996). *"Sobre o Controle do Quimismo de Águas Termais da Bacia do Paraná"*. Boletim Paranaense de Geociências, 44, pp. 117-129.
- CABRERA, J.G. (1971). *"Geological and Engineering Properties of Basaltic Flows and Interbeds throughout the Upper Paraná Basin, Brazil"*. Tese (Doutorado), 208 f., Faculty of the Graduate School of Cornell University. Ann Arbor, Michigan.
- CAMPOS, H.C.N.S. (1993). *"Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo"*. Tese (Doutorado), 177 f., Universidade de São Paulo.
- DAVINO, A.; SINELLI, O.; SOUZA, A.; CORREIA, C.T. (1982). *"Diabásios na Região Nordeste da Bacia do Paraná"*. in Anais do XXXII Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador. 1982, 4, pp. 1736-1744.
- DUTROW, B.L.; TRAVIS, B.J.; GABLE, C.W.; HENRY, D.J. (2001). *"Coupled heat and silica transport associated with dike intrusion into sedimentary rock: Effects on isotherm location and permeability evolution"*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(21), pp. 3749-3767.
- ERLANK, A.J.; MARSH, J.S.; DUNCAN, A.R.; MILLER, R. McG.; HAWKESWORTH, C.J.; BETTON, P.J.; REX, D.C. (1984). *"Geochemistry and petrogenesis of the Etendeka volcanic rocks from SWA/Namibia"*. Geological Society of South Africa, Special Publication, 13, pp.195-246.
- FRAGA, C.G. (1992). *"Origem do Fluoreto em Águas Subterrâneas dos Sistemas Aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná"*. Tese (Doutorado), 178 p., Universidade de São Paulo.
- GIGGENBACH, W.F.; SANO, Y.; SCHMINCKE, H.U. (1991). *"CO<sub>2</sub>-rich gases from Lakes Nyos and Monoun, Cameroon; Laacher See, Germany; Dieng, Indonesia, and Mt. Gambier, Australia - variations on a common theme"*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 45, pp. 311-323.
- GUNTER, W.D.; BACHU, S.; BENSON, S. (2004). *"The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage of carbon dioxide"*. In *"Geological Storage of Carbon Dioxide"*. Org. por Baines, S.J.; Worden, R. H. Geological Society, London, Special Publication, 233, pp. 129-145.
- HAUSMAN, A. (1966). *"Comportamento do freático nas áreas basálticas do Rio Grande do Sul"*. Boletim Paranaense de Geografia, 18-20, pp. 177-214.
- KIM, K.; JEONG, G.Y. (2005). *"Factors influencing natural occurrence of fluoride-rich groundwaters: a case study in the southeastern part of the Korean Peninsula"*. Chemosphere, 58, pp. 1399-1408.
- LEINZ, V. (1949). *"Contribuição à geologia dos derrames basálticos do Sul do Brasil"*. Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, 103, (Geol. 5), pp.1-61.

- MACHADO, J.L.F., (2005). “*Compartimentação e Arcabouço Hidroestratigráfico do Sistema Aqüífero Guarani no Rio Grande do Sul*”. Tese (Doutorado), 237 f., Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, Brasil.
- MARIMON, M.P.C. (2006). “*O Flúor nas Águas Subterrâneas da Formação Santa Maria, na Região de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, Brasil*”. Tese (Doutorado), 246 f., Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- MILANI, E.J. (1997). “*Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental*”. Tese (Doutorado), 2 vol., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- MOLER, W.A.; CABRERA, J.G. (1976). “*Características de Fundações sobre Rochas Basálticas*” in Anais do I Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia, Rio de Janeiro, 1976, 2, pp. 197-216.
- PICCIRILLO, E.M.; MELFI, A.J. (eds.) (1988). “*The Mesozoic flood volcanism of the Paraná basin: petrogenetic and geophysical aspects*”. São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo.
- PICCIRILLO, E.M.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MELFI, A.J.; STOLFA, D. ; BELLINI, G.; MARQUES, L.S., GIARETTA, A.; NARDY, A.J.R.; PINESE, J.P.P., RAPOSO, M.I.B.; ROISENBERG, A. (1988). “*Petrochemistry of Continental Flood Basalt Rhyolite Suites and Related Intrusives from the Paraná Basin (Brazil)*”. In: “*The Mesozoic flood volcanism of the Paraná basin: petrogenetic and geophysical aspects*”. Org. por Piccirillo, E. M.; Melfi, A.J.. São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, pp. 107-156.
- PUTZER, H. (1953). “*Diastrofismo "Germanótipo" e sua relação com o vulcanismo basáltico na parte meridional de Santa Catarina*”. Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia, 2(1), pp. 37-74.
- PROVENZANO, C.A.S. (2006). “*Caracterização hidrogeoquímica com ênfase nos elevados teores de flúor da água subterrânea na localidade de Santo Amaro do Sul, Município de General Câmara, RS*”. Trabalho de Conclusão de Curso. 97 f., Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- RAMPINO, M.R.; STOTHERS, R.B. (1988). “*Flood Basalt Volcanism during the past 250 million years*”. Science, 241, pp. 663-668.
- ROSA FILHO, E.F.; SALAMUNI, R.; BITTENCOURT, A.V.L. (1987). “*Contribuição ao Estudo das Águas Subterrâneas nos Basaltos no Estado do Paraná*”. Boletim Paranaense de Geociências, 37, pp. 22-41.
- SIGURDSSON, H. (1982). “*Volcanic Pollution and Climate: The 1783 Laki Eruption*”. EOS Transactions, American Geophysical Union, 63(32), pp. 601-603.
- SIGVALDSON, G.E.; ÓSKARSSON, N. (1986). “*Fluorine in basalts from Iceland*”. Contributions to Mineralogy and Petrology, 94(3), pp. 263-271.
- SILVA, J.L.S.; HIRATA, R.C.A.; FLORES, E.L.M.; DRESSLER, V.L. (2002). “*Novas hipóteses sobre a origem do flúor no Sistema Aqüífero Guarani na Depressão Central Gaúcha, Brasil*”. In Anais do XXII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Florianópolis, 1 CD-ROM.

STONE, R. (2004). "Iceland's Doomsday Scenario?". Science, 306, pp. 1278-1281.

THORDARSON, TH.; SELF, S.; ÓSKARSSON, N.; HULSEBOSCH, T. (1996). "Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the 1783-84 AD Laki (Skaftár Fires) eruption in Iceland". Bulletin of Volcanology, 58(2-3), pp. 205-225.

THORDARSON, TH.; SELF, S. (1996). "Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the Roza eruption, Columbia River Basalt Group, Washington, USA". Journal of Volcanology and Geothermal Research, 74, pp. 49-73.

TOLAN, T.L.; REIDEL, S.P.; BEESON, M.H.; ANDERSON, J.L.; FECHT, K.R.; SWANSON, D.A. (1989). "Revisions to the estimates of the areal extent and volume of the Columbia River Basalt Group", in "Volcanism and Tectonism in the Columbia River Flood-Basalt Province. Boulder, Colorado". Org. por Reidel S. P. e Hooper, P. R.. Geological Society of America, Special Paper, 239, pp. 1-20.

THOMSON, K. (2004). "Sill complex geometry and internal architecture: a 3D seismic perspective", in "Physical Geology of High-Level Magmatic Systems". Org. por Breikreuz, C.; Petford, N. Geological Society, London, Special Publications, 234, pp. 229-232.

TURNER, S.; REGELOUS, M.; KELLEY, S.; HAWKESWORTH, C.J.; MANTOVANI, M.S.M. (1994). "Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: high precision  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  geochronology". Earth and Planetary Science Letters, 121, pp.333-348.

ZALÁN, P.V.; CONCEIÇÃO, J.C., ASTOLFI, M.A.M.; APPI, V.T.; WOLFF, S.; VIEIRA, I.S.; MARQUES, A. (1985). "Estilos Estruturais Relacionados a Intrusões Magmáticas Básicas em Rochas Sedimentares". Boletim Técnico da Petrobrás, 28(4), pp. 221-230.

ZALÁN, P.V.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; WOLFF, S.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; APPI, V.T.; NETO, E.V.S.; CERQUEIRA, J.R.; ZANOTTO, O.A. , PAUMER, M.L.; MARQUES, A. (1986). "Análise da Bacia do Paraná". Relatório Interno da Petrobrás. Depex/Cenpes nº 1035-5765, Rio de Janeiro, 5 volumes.

ZALÁN, P.V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; APPI, V.T.; ZANOTTO, O.A. (1987). "Tectônica e Sedimentação da Bacia do Paraná". in Anais do III Simpósio Sul Brasileiro de Geologia, Curitiba, 1987, 1, pp. 441-477.