

NOVAS HIPÓTESES SOBRE A ORIGEM DO FLÚOR NO SISTEMA AQÜÍFERO GUARANI NA DEPRESSÃO CENTRAL GAÚCHA, BRASIL

José Luiz Silvério da Silva¹; Ricardo César Aoki Hirata²; Eder Lisandro de Moraes Flores³
& Valderi Luiz Dressler⁴

Resumo Este trabalho apresenta a ocorrência de 118 poços tubulares penetrantes no SAG, que apresentaram concentrações de F⁻ nas águas subterrâneas superiores ao VMP (0,9mg/L/RS), distribuídos espacialmente na Depressão Periférica na borda da Bacia do Paraná. Cadastrou-se ocorrências de F⁻, a partir de bancos de dados pré-existentes, apoiados trabalhos científicos e coletas. Utilizou-se diversas técnicas petrográficas (microscopia óptica e MEV/ES), geoquímicas (DRX, ICP/MS). A hidropirólise detalhou a concentração de F⁻, em diversos materiais geológicos. Apresenta e discute uma série de hipóteses sobre a origem do F⁻, nas águas subterrâneas, apoiadas na mineralogia e na geoquímica. Sugere como principal fonte de F⁻ o processo de intemperização de minerais oriundos granitóides, no processo de caolinização. A abertura de minerais micáceos favoreceu a formação diagenética de argilominerais secundários do tipo ilitas, I/S e < caolinitas. Mostra uma associação de concentrações relativas de flúor mais elevadas nas frações finas das rochas sedimentares, argilosas possivelmente ligadas aos grupos OH⁻. Sugere que localmente ocorra o enriquecimento do matriz de ossos de répteis fósseis 31.261,4 ppm F⁻. Sugere que os diques básicos possam ter contribuído para a concentração relativa de F⁻ ou no semi-confinamento local do SAG, formando águas subterrâneas de elevada Força Iônica.

Abstract This paper presents the occurrence of 118 tubul水道 wells, which have had F⁻ bigger than Permissive Maximal Value (PMV) 0.9 mg/L/RS state, belonged spatially in the Paraná Basin border. Were registered F⁻ occurrences from data bank prepared, scientific works and field levy supported. Were used several petrography techniques (microscopy optical and SEM/ES), geochemistry (XRD, ICP/MS). Many geologic materials were determined by rapid Pyrohydrolytic Method to F⁻. Presents and discuss several hypothesis about the F⁻ origin to Groundwaters, supported in the mineralogy and the geochemistry. Suggests that the head F⁻ source were the weathering process of the minerals sourced from granitic rocks by matrix of sedimentary rocks

¹ Universidade Federal de Santa Maria; Departamento de Geociências; Campus Universitário Camobi, 97105-900; Santa Maria; RS; BRASIL; (xx55)220 8638; fax (xx55)220 8207; silverio@base.ufsm.br

² Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental; Rua do Lago, 562, Cidade Universitária; 05508-900, São Paulo, SP/BRASIL; fax (xx011) 210 4958; rhirata@usp.br

³ Universidade Federal de Santa Maria; Departamento de Química; Campus Universitário Camobi, 97105-900; Santa Maria; RS; BRASIL; (xx55)220 8122; fax (xx55)220 8054; Edermoraes@zipmail.com.br

⁴ Universidade Federal de Santa Maria; Departamento de Química; Campus Universitário Camobi, 97105-900; Santa Maria; Rs; Brasil; (xx55)220 8122; fax (xx55)220 8054; valdres@quimica.ufsm.br

Kaolinization. The chemistry opening of mica minerals favored the diagenetic formation of clay minerals I, I/S and <K. Presents results that the clay fraction were enriched in F⁻ with probably relationship on OH⁻. Insinuates that in some sites occurred enrichment of the matrix of fossil bones (31.261.4 ppm F⁻). Proposes that basic dikes could had contributed to the F⁻ concentrations on Groundwaters and/or to semi confined GAS in some sites.

Palavras-chave: Flúor, hidropirólise, SAG, hipóteses

INTRODUÇÃO

Na Depressão Periférica do Estado do Rio Grande do Sul na borda da Bacia do Paraná distribuem-se diversos Municípios que utilizam as águas subterrâneas explotadas do Sistema Aquífero Guarani (SAG), para seu abastecimento público urbano e rural, na indústria ou ainda sobre seus afloramentos exercem impactos, seja na disposição inadequada dos esgotos sem tratamento, seja na disposição dos resíduos sólidos, além de exercerem suas atividades econômicas como a pecuária, ou suas lavouras com uso de fertilizantes e agroquímicos, os quais podem atingir os lençóis freáticos causando modificações das condições naturais.

O presente estudo detalha as ocorrências de flúor em águas subterrâneas, obtidas em 118 poços tubulares, acima do Valor Máximo Permissível (VMP 0,9 mg/L no Estado do Rio Grande do Sul, Portaria 10/99), em 22 Municípios distribuídos ao longo de uma faixa de direção leste-oeste, de aproximadamente 320 km de extensão entre os Municípios de Toropi e Ivoti, situados em cotas altimétricas entre 30 até 85m, em afloramentos do Sistema Aquífero Guarani (SAG) ou parcialmente envelopados pelos derrames de rochas vulcânicas da Formação Serra Geral. Geomorfologicamente pertencem a Depressão Periférica e também se situam na zona da transição para o Planalto da Serra Geral, localmente denominado de Rebordo do Planalto da Serra Geral. Geologicamente fazem parte da Borda da Bacia do Paraná em litologia pertencentes ao SAG (rochas sedimentares Fm. Rosário do Sul=Fm. Sanga do Cabral Andreis et al. (1980), Fm. Santa Maria; equivalentes a Fm Pirambóia Lavina et al. (1993) e a Fm. Botucatu), aos derrames da Fm. Serra Geral, lentes de arenitos intertrapeanos e também afloram uma série de diques básicos e/ou alcalinos (?) que seccionam as rochas sedimentares, num total de 19 avaliados neste trabalho. As rochas da Fm. Santa Maria (Membro Passo das Tropas é conhecida como o melhor aquífero da região), enquanto que o M. Alemoa, um aquícludo, é reconhecido pelo seu valor científico em fósseis répteis e em calcretes, amplamente distribuídos na área do estudo. Já a Fm. Caturrita (=Arenitos Mata) pelo seu conteúdo em lenhos silicificados.

Estudos hidroquímicos sobre concentrações de flúor em águas subterrâneas e solos tem sido reportados em diversos países destacando-se Hem (1969 a,b,c), Nordstrom e Jenne (1977), Hem (1970, 1985), Gaciri e Davies (1993) EUA; Ashley e Burley (1993) África; Handa (1975); Rao (1997), Jacks e Brattacharya (1999) Índia; Ojeda e González (1998) México; Yong e Hua (1991) China; Torrez-Ruíz et al. (1994) Espanha. Em horizontes cálcicos, calcretes e solos sódicos destacam-se Chabra et al. (1980), Jacks e Sharma (1995) Índia; Barbieró e Vliet-Lanoe (1998) África; Tracy et al. (1980) Índia.

No Brasil, mais especificamente na Bacia do Paraná nos estados de São Paulo e Paraná, destacam-se estudos de Giampá e Franco Filho (1982), Gouvêa da Silva et al. (1982), Gouvêa da Silva (1983), Celligoi e Duarte, Perroni et al. (1985), Kimmelman et al. (1990), Fraga e Lisboa (1990), Fraga (1992), Araújo et al. (1995 e 1999), Sracec e Hirata (2001).

No Estado do Rio Grande do Sul diversos pesquisadores estudaram fácies hidroquímicas, citando as concentrações de flúor em águas subterrâneas, dentre eles Hausman (1966), Martins (1979), Abreu (1981), Lisboa e Menegotto (1997), Lobo e Ben da Costa (1998), Baccar (1998), Bertazzo (1998), Lobo et al. (2000), Silvério da Silva et al. (2000) e Dutra (2001). Hausman e Martins (1979) buscaram interpretar as variações hidrogeoquímicas associadas à tectônica. Já Lobo e Ben da Costa (1998), Baccar (1998), Bertazzo (1998), Lobo et al. (2000) buscaram explicar as ocorrências de flúor acima do VMP, em águas subterrâneas associadas a um domo salino, hipótese não comprovada até o presente momento. Silvério da Silva et al. (2000) buscaram apoio na mineralogia, utilizando técnicas de petrografia avançada e de geoquímica para avaliarem as concentrações do flúor em poços penetrantes no Sistema Aquífero Guarani.

Na área em estudo de acordo com o censo do IBGE (2000), existem 722.813 habitantes, destes 81,6% pertencem à população urbana enquanto que 18,4% pertencem a população rural. O abastecimento público de água na área urbana é realizado principalmente pela Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), a partir de estações de tratamento de água e complementarmente por poços tubulares penetrantes no SAG. De acordo Noll e Oliveira (2000) 100% da água tratada distribuída pela CORSAN é fluoretada, e também é 10% da produzida por poços tubulares. Nesta faixa do estudo destacam-se os Municípios de Santa Maria (243.611 hab.) e Santa Cruz do Sul (107.632 hab.), todos os outros apresentam menos de 100.000 habitantes. Os Municípios de Estrela (27.401 hab.) e de São Pedro do Sul (16.989 hab.) são abastecidos completamente por poços tubulares penetrantes no SAG. De acordo com Da Silva et al. (2000) o sistema de vigilância dos teores de flúor nas águas de abastecimento público, vem sendo sistematicamente acompanhando o programa de fluoretação, desde de 1988, através de coletas de amostras de água, dos serviços de abastecimento dos diferentes municípios do estado.

Identificou-se nesta pesquisa que os maiores problemas de concentrações de flúor acima do VMP nas águas subterrâneas ocorrem nas zonas rurais, que ainda apresentam uma baixa densidade demográfica, mas que têm sua principal atividade econômica na lavoura de subsistência (arroz, soja, milho, batata, cana-de-açúcar), além do tabaco e também na pecuária de corte (bovinos), mais localmente a avicultura e suinocultura no Vale do Rio Taquari.

As rochas fosfatadas usadas como complemento animal ou como fertilizantes na agricultura, contém até 1% de F^- , enquanto que o superfosfato triplo 7% de F^- , de acordo com a Instrução Normativa Nº1/2000 do Ministério da Agricultura (Correio do Povo 21/05/2000) os quais podem contribuir para as concentrações de F^- nas águas, não sendo diretamente avaliado nesta pesquisa.

Informa-se que na área estudada a inexistência de solos alcalinos aflorantes, de acordo com Silvério da Silva (1997), os principais argilominerais são as ilitas, os interestratificados Iilita/Esmectita (I/S) e secundariamente as caolinitas, até o presente momento não foram identificadas a existência de sepiolitas e paligorskitas, diferindo da mineralogia dos solos da Índia e da Espanha. Torrez-Ruíz et al. (1994) encontraram numa sepiolita valores de 1% de F^- em equilíbrio com 2 mg/L de F^- da água subterrânea. Jacks et al. (1993) encontram teores de até 1% de F^- em calcretes e dolocretes. Para Jacks e Bhattacharia (1999) o F^- em águas subterrâneas é essencialmente derivado do intemperismo, a deposição atmosférica é comparavelmente pequena, salientam que os superfosfatos podem conter F^- mas em pequenas quantidades. Koritinig apud Wedephol (1972) estudou o intemperismo e alteração de rochas em clima úmido e concluiu que entre os argilominerais, as ilitas di-octaédricas e tri-octaédricas são especialmente importantes na captura de fluoretos, concluindo que em rochas clásticas as argilas, aproximadamente 80 a 90% do F^- está contido em muscovitas, ilitas e minerais relacionados ao grupo das micas, relatando a importância das ligações de fluoretos em ossos fósseis.

Com base nestas idéias e sabendo-se da concordância espacial das ocorrências de flúor em águas subterrâneas acima do VMP, com rochas das Formações Rosário do Sul, contendo 2 micas, Formação Santa Maria (M. Alemoa contendo calcretes e ossos de répteis fósseis), da ocorrência de ilitas e I/S nestas litologias, iniciou-se um detalhamento hidrogeoquímico de diversos materiais geológicos.

METODOLOGIA

Consulta a bancos de dados hidrogeológicos pré-existent em empresas de perfuração de poços tubulares estaduais (CORSAN-Superintendência de Recursos Hídricos e Meio Ambiente SURMA; Programa de Açudes e Poços da Secretaria de Obras Públicas do Estado do Rio Grande do Sul/PAP/SOPS); nível federal (Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais/Sistema de

Informações sobre águas subterrâneas/CPRM/SIAGAS); privadas Hidrogeo, dissertação de Mestrado da Universidade de Santa Cruz (UNISC); Laboratório de Análises Industriais e Ambientais/LAQIA da Universidade Federal de Santa Maria/UFSM, além de coletas de campo e análises no LAQIA.

Estudos da mineralogia e identificação dos tipos de cimentos na fração areia (2- 0,062mm) em lupa binocular de 80x. Estudos de lâminas delgadas impregnadas com resinas em microscopia óptica polarizante até 500x. Para identificação do cimento carbonático utilizou-se o tingimento com solução de alizarina vermelha-S. Microscopia eletrônica de Varredura/MEV de fragmentos não polidos e lâminas delgadas metalizados com ouro, realizando-se análises semi-quantitativas e obtendo-se imagens de elétrons espalhados (ES) na UFRGS. Difração de raios-X (DRX) caracterizou-se a mineralogia de diversos materiais; ossos de répteis fósseis, coprólitos, calcretes, silcretes, mineralogia da fração argila ($<2 \mu\text{m}$) de rochas sedimentares e de amostras de calha, tratamentos natural, glicolada e calcinada, faixa de varredura 2θ ($2-32^\circ$) e mineralogia total na faixa 2θ ($2-72^\circ$) tubo de Cobre, Modelo Shimadzu XD-7A na UFSM.

Determinação da concentração de fluoreto no LAQIA/UFSM de diversos materiais geológicos; a) fração argila ($<2 \mu\text{m}$ e $<1 \mu\text{m}$) obtidas por sedimentação de amostras de rochas sedimentares e de calha de poços tubulares, b) coprólitos, c) ossos modernos e fósseis, d) argila infiltrada em ossos fósseis, e) calcretes, f) lenhos silificados, g) silcretes, h) dique básico e veios associados. As amostras em pó são decompostas usando-se o Método da Pirohidrólise, o qual consiste no aquecimento ($\pm 1.000^\circ\text{C}$) da amostra na presença do pentóxido de vanádio (V_2O_5). O flúor da amostra é separado na forma de ácido fluorídrico (HF) e determinado através da técnica potenciométrica eletrodo íon seletivo (ISE). Os resultados são valores médios de duas ou três repetições Eder et al. (2001 a, b). Qualidade físico-química das águas subterrâneas através dos métodos padrões do *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. A condutividade elétrica foi obtida com condutivímetro de campo Hanna 930000 em $\mu\text{S}/\text{cm}$, a qual foi multiplicada por 0,65 para obter-se a concentração dos Sólidos Totais Dissolvidos (STD) MATHESS (1982).

As coordenadas geográficas dos pontos de coletas foram em sua maior parte localizados com o *Global Position System* (GPS), e posteriormente transformados para coordenadas UTM através do Programa CR-TPO 6.0 do Laboratório de Geomática/UFSM, utilizando-se o datum WGS 69.

Todos os resultados foram correlacionados em Matriz de Pearson.

RESULTADOS APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO

Foram identificados 118 poços tubulares apresentando concentrações de flúor nas suas águas subterrâneas acima do VMP (0,9 mg/L) distribuídos em 22 Municípios; sendo Agudo (1), Arroio do Meio (4), Candelária (3), Cruzeiro do Sul (1), Encantado (5), Estrela (2), Faxinal do Soturno (2), Ivoti (1), Montenegro (2), Novo Cabrais (2), Passo do Sobrado (6), Restinga Seca (3), Rio Pardo (1), Santa Cruz do Sul (35), Santa Maria (8), São João do Polêsine (2), São Pedro do Sul (1), Sérico (1), Toropi (1), Travesseiro (1), Venâncio Aires (28) e Vera Cruz (8).

A profundidade dos poços tubulares avaliados, num total de 45, pois muitos não tem esta informação cadastrada, variaram na faixa de 49 até 198m. A vazão obtida das informações de 33 poços tubulares variou entre 0,32 até 75m³/h, destes 12% apresentaram vazão <1m³/h, 55% na faixa entre 1 até 10 m³/h, 30% entre 11 até 50 m³/h e apenas 3% vazões superiores a 50m³/h. A faixa de variação do nível estático avaliado para 34 poços tubulares com informações, foi de 15% entre 0-5m de profundidade, 32% entre 5-20%, 53% entre 20-100m.

A tabela 01 ilustra a faixa de variação dos parâmetros físico-químicos obtidos a partir dos dados secundários e dos dados primários obtidos em coletas de campo.

Deve ser salientado como estes dados foram obtidos a partir de diversas fontes, não existindo uniformização quanto às análises de todos os parâmetros físico-químicos, os quais estão relacionados na coluna que trata do número de informações disponíveis.

Pela observação desta tabela percebe-se que a faixa de variação dos valores de pH foi entre 6,3 até 10,5 indicando uma maior ocorrência em águas alcalinas com pH variando entre 8,1 até 9,0, enquanto que muito pequena porcentagem referiu-se a águas com pH ácido, apenas 3,5% entre 6,3 até 7,0. Esta evidencia mostra que não existe uma correlação direta entre a distribuição de flúor com águas alcalinas.

Pela observação da faixa de dureza das águas, nota-se uma ampla faixa de variação entre Zero até 614 mg/L de CaCO₃. Usando-se a classificação das águas segundo Custódio & Llamas, 1983 apud CPRM (1997), pode-se dizer que 68% das águas são brandas, 21% são pouco duras, em 7% são duras e apenas 4% mostraram caráter muito duras, todas aquelas com concentração superior a 500mg/L são impróprias para o consumo humano Portaria 1.469.

A faixa de variação do ânion CO₃⁻² foi de Zero até 790,0 mg/L, pode-se dizer que mais de 65% das amostras sua concentração foi inferior a 20 mg/L. Com base na CPRM (1997) a quantidade relativa de íons carbonato é função do pH e do conteúdo de gás carbônico na água. Em águas naturais doces, a quantidade de carbonatos será muito baixa em comparação com a de bicarbonatos. De acordo com Longman (1965 apud CPRM 1997), o carbonato somente excederá o bicarbonato quando o pH da água for igual ou superior a 10. De acordo com os resultados obtidos, em três amostras a concentração do ânion carbonato excedeu a de bicarbonatos em pH inferior a 10

(Vera Cruz CO_3^{2-} 36,9 e HCO_3^- 6,7 mg/L, com pH 8,1; Sério CO_3^{2-} 70 e HCO_3^- 18 mg/L, com pH 9,8 e Travesseiro CO_3^{2-} 56 e HCO_3^- 17 mg/L, com pH 9,6. Também observou-se que somente a partir do pH 8,1 foi possível mensurar a concentração do ânion carbonato.

Em relação ao bicarbonato, este ânion apresentou uma ampla faixa de variação entre 6,7 até 461,2 mg/L, e pode-se dizer que em 74% das amostras apresentaram concentrações superiores a 100 mg/L. De acordo com CPRM (1997) este ânion não se oxida nem se reduz nas águas naturais, porém pode precipitar com muita facilidade como bicarbonato de cálcio, sendo a faixa de variação nas águas doces de 50 até 350 mg/L, podendo atingir 800 mg/L.

Tabela 1- Faixa de variação dos parâmetros físico-químicos avaliados nas águas subterrâneas do SAG na Depressão Periférica do RS. As concentrações estão expressas em (mg/L), exceto o pH.

Par.	Nº infor.	Faixa	Faixa	Faixa	Faixa	Faixa	Faixa
pH	116	6,3 – 10,5	6,3 – 7,0	7,1 – 8,0	8,1 – 9,0	9,1 – 10,5	
pH (%)			3,5	21,6	62,1	9	
Dureza	115	0 – 614	<50	50 - 100	100 – 200	>200	
Dur (%)			67,8	20,9	7,0	4,3	
CO_3^{2-}	82	0,0 – 70,0	0 - 10	11- 20	21- 30	>30	
CO_3^{2-} (%)			42,7	22,0	10,9	24,4	
HCO_3^-	109	6,7 – 461,2	<50	50 - 100	101 – 200	>200	
HCO_3^- (%)			7,3	19,3	53,2	20,2	
Cl^-	112	1,1 – 1.066	<200	200 - 400	401 – 600	601 - 800	>800
Cl^- (%)			79,	14,3	0,9	0,9	4,5
SO_4^{2-}	43	1,6 – 595,2	<200	201 - 300	301 – 400	401 - 500	501 – 600
SO_4^{2-} (%)			69,8	18,6	4,7	2,2	4,7
F^-	118	0,90 – 10,8	<2	2 - 4	4,1 – 6	6,1 - 8	>8
F^- (%)			50,9	28,0	14,4	4,2	2,5
Na^+	47	0,5 – 1.085	<200	200 - 400	401 – 600	>600	
Na^+ (%)			63,8	17,0	12,8	6,4	
K^+	52	0,3 - 4	<1	1 - 2	2,1 – 3	3,1 – 4	
K^+ (%)			33,3	47,6	9,6	9,6	
Ca^{+2}	52	1,2 – 188	<10	10 – 30	31- 60	>60	
Ca^{+2} (%)			46,2	28,9	21,2	3,7	
Mg^{+2}	52	0,0 – 35,1	0 – 1,9	2 - 3	3,1 – 4	>4	
Mg^{+2} (%)			65,4	9,6	3,8	21,2	
STD	98	44 – 7.605	<500	500 – 1.000	1.001 – 2.000	2.001 - 3.000	>3.000
STD (%)			62,2	21,4	8,2	3,1	5,1

Fonte CORSAN, PAP/SOPS/CORSAN, LAQIA/UFSM, Coletas de campo do autor e Bacar, 1998, (UNISC/RS), atualizado em 25/05/2002, 118 poços tubulares com Flúor acima do VMP (0,9 mg/L) Portaria 10/99 da Séc. Saúde do Estado do RS.

Em relação ao Cloreto, este ânion apresentou uma faixa de variação muito ampla entre 1,1 até 1.066 mg/L. De acordo com a CPRM (1997) este ânion esta presente em todas as águas naturais, com valores entre 10 até 250 mg/L, sua alta solubilidade e o lento movimento das águas do aquífero vão provocando aumentos gradativos e constantes nos teores de cloretos em águas subterrâneas na direção do fluxo. As águas subterrâneas apresentam, geralmente, teores de cloretos inferiores a 100

mg/L. A partir da tabela 1, pode-se dizer que cerca de 79% das amostras apresentaram concentrações de cloretos inferiores a 200mg/L, 14% entre 200 até 400 mg/L e somente 7% das águas estudadas apresentaram concentrações de cloretos superiores a 401 mg/L. Uma vez que a Portaria 1.469 estipula como VMP 250 mg/L mais de 7% das águas seriam impróprias para consumo humano.

Em relação ao ânion Sulfato, este foi avaliado em apenas 43 amostras, e apresentou uma faixa de variação ampla entre 1,6 até 595,2 mg/L. De acordo com a CPRM (1997) a concentração dos sulfatos nas águas subterrâneas apresentam normalmente, teores inferiores a 100 mg/L. A partir da tabela 1, nota-se que 70% das amostras apresentaram concentração de sulfatos inferiores a 200 mg/L, e em apenas 6% das amostras excederam 400 mg/L, salienta-se que 11% das amostras estariam acima do VMP de 250 mg/L, Portaria 1.469 para consumo humano.

Em relação ao ânion F^- , apresentou uma pequena faixa de variação entre 0,93 até 10,9 mg/L, considerando-se como VMP no Estado do Rio Grande do Sul 0,9mg/L, Portaria 10/99 da Secretaria de Estado e avaliada pela vigilância sanitária estadual Da Silva et. al (2000), enquanto a Portaria 1.469 de 29/12/2000 do Ministério da Saúde, estabeleceu um VMP de 1,5 mg/L para o F^- , em águas para consumo humano. A partir da tabela 1, nota-se que cerca de 51% das águas apresentaram com flúor acima 0,90 e menor 2mg/L, 28% entre 2 até 4 mg/L e 21% das águas apresentaram valores superiores a 4,1mg/L. De acordo com a CPRM (1997) os fluoretos freqüentemente são encontrados em pequenas concentrações nas águas subterrâneas. A principal fonte de fluoreto em rochas ígneas é a fluorita. O ânion F^- possui solubilidade limitada e pouco contribui para a alcalinidade da água, pois se hidroliza rapidamente. Freqüentemente ocorre com concentrações entre 0,1 até 1,5 mg/L nas águas naturais, podendo chegar, às vezes até 10 mg/L e, raramente, a 50 mg/L em águas muito sódicas com pouco cálcio. Em regiões áridas, os fluoretos podem aparecer com quantidades elevadas. A presença do cálcio limita a concentração do flúor. O flúor, em baixas concentrações até 1,5 mg/L é benéfico à saúde na prevenção de cáries dentárias em crianças em fase de crescimento, acima deste teor é prejudicial, causando manchas nos dentes (fluorose dental) e deformação nos ossos. De acordo com Hem (1970 e 1985) a faixa de concentração de flúor na maioria das águas naturais, as quais apresentam um conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) inferior a 1000 mg/L, é menor do que 1 mg/L, concentrações tão elevadas quanto 50 mg/L tem sido relatadas. O referido autor sugere que o efeito da força iônica e de outros complexos de flúor, presentes na solução possam aumentar de alguma maneira sua solubilidade, salienta que as concentrações mais elevadas de flúor observadas em águas naturais, geralmente estão presentes em águas contendo baixa concentração relativa de cálcio. A concentração de flúor mais elevada em águas subterrâneas relatadas por aquele autor foi 32 mg/L nos EUA, já Asheley e Burley (1995) relataram 26mg/L de F^- em fontes quentes no *Rift Vale* da Etiópia. De acordo com Gouvêa da Silva o aquífero Botucatu

em São Paulo apresentou 13,30 mg/L de F com temperatura das águas de 63,00°C em Presidente Prudente/SP e 12,00 mg/L em temperatura de 48,00°C em Londrina/PR.

Informa-se que a temperatura média dos poços tubulares avaliados no SAG na Depressão Periférica do Estado do RS, variaram entre 19 e 21°C, o que pode afetar a sua solubilidade nas águas subterrâneas. Durante os trabalhos de campo de coletas de águas subterrâneas constatou-se problemas de fluorose dentária em crianças no Município de Venâncio Aires, em um Loteamento Sol Nascente.

A concentração do cátion Na^+ obtido em apenas 47 amostras, variou amplamente entre 0,5 até 1.085 mg/L. De acordo com a tabela 1, pode-se dizer que 63,8 % das amostras apresentaram concentração de sódio inferiores a 200 mg/L, e em apenas 6,4 % das amostras, esta foi superior a 600 mg/L. Supõem-se que não haja uma relação direta nas fácies avaliadas entre flúor e concentrações de Na^+ superiores a 200mg/L, considerando-se a faixa estudada, em poços penetrantes no SAG em profundidades avaliadas (40 até 198m). De acordo com a CPRM (1997) o Na^+ é um dos metais alcalinos mais abundantes nas águas subterrâneas, está presente em todas as águas predominando em algumas, devido as suas características, sua concentração varia, em geral, entre 0,1 até 100mg/L nas águas subterrâneas, e entre 1 a 150 mg/L em águas naturais doces.

A partir da tabela 1, nota-se que 63,8% das amostras avaliadas apresentaram concentrações de sódio inferiores a 200mg/L, o que estaria coincidindo com a faixa apresentada por Gouvêa da Silva (1983) para Na^+ de Zero até 225 mg/L, mas deve ser considerado que em mais de 36% das águas estudadas na Depressão Periférica do RS apresentam valores de Na^+ bem superiores a 200 mg/L, logo estariam fora das normas da Portaria 1.469 para consumo humano.

A faixa de variação do cátion K^+ foi bastante reduzida 0,3 até 4,0 mg/L, em 52 amostras avaliadas, sendo 33% concentrações < 1mg/L e apenas 20% apresentaram valores superiores a 2 mg/L.

A faixa de variação do cátion Ca^{2+} , de 52 amostras analisadas foi de 1,2 até 188mg/L, sendo que 46% das amostras apresentaram valores de concentração inferiores a 10 mg/L, 29% entre 10 até 30 mg/L, 21% entre 31 até 60 mg/L e somente 4% das amostras apresentaram concentração superior à 60mg/L. De acordo com resultados de Gouvêa da Silva (1983) os teores de Ca^{2+} encontrados no aquífero Botucatu eram em geral baixos, inferiores a 50,4 mg/L, havendo apenas cerca de 4% das águas do SAG no RS superiores a 60mg/L, sugerindo contribuições locais.

A faixa de variação do cátion Mg^{2+} foi de Zero até 35,1 mg/L, e de acordo com a tabela 1 pode-se inferir que 65% apresentaram concentração até 1,9 mg/L, 10% entre 2,0 e 3,0 mg/L, 4% entre 3,1 até 4 e em 21% das amostras apresentaram concentração superiores a 4 mg/L. Gouvêa da Silva encontrou uma faixa de variação de Mg^{2+} bem mais reduzida, entre Zero até 13,7 mg/L. De acordo com CPRM (1997) as águas subterrâneas apresentam teores mais freqüentes de magnésio no

intervalo entre 1 até 40 mg/L, coincidindo com os resultados obtidos nesta pesquisa entre Zero até 35,1 mg/L.

Em relação a faixa de variação dos Sólidos Totais Dissolvidos (STD) de 98 amostras variou de 44 até 7.605 mg/L, e a partir da tabela 1, nota-se que 62% das amostras apresentaram concentração menor do que 500mg/L, atingindo 84% das amostras foram inferiores a 1.000mg/L, indicando que são doces e provavelmente próprias para consumo humano de acordo com o VMP de 1.000mg/L estipulado na Portaria 1.469. Nota-se que 16% das amostras apresentaram STD superiores a 1.000mg/L sendo classificadas como salobras de acordo com Resolução N°20 do CONAMA. Apenas 5% das amostras apresentaram relação entre concentração de Flúor acima do VMP e salinidade elevada, superiores a 3.000 mg/L, atingindo um valor máximo de 7.605 mg/L, com concentração em Na^+ de 867mg/L.

Hem (1985) relatou que os efeitos de troca iônica na concentração de flúor trazida por vários minerais e solos foi estudada por Bower e Hatcher (1967), e que a quantidade de adsorção foi mostrada ser maior na gibbsita, na caolinita e na halloisita, e especialmente nas espécies com o precipitado $\text{Al}(\text{OH})_3$ “fresco”, salienta que embora os autores tenham insinuado que a adsorção de flúor foi favorecida por baixo pH, a dependência do pH no efeito não foi quantitativamente determinada. Estas observações tornam-se importantes uma vez que nas análises de hidropirólise os valores mais elevados de fluoretos encontraram-se associados a veios marrons, cortando a Fm. Santa Maria (M. Alemoa). Estudos por DRX destes materiais indicaram preliminarmente ocorrências de imogolita e alofana, onde a relação de sílica para alumina é elevada. Estas amostras serão testadas em espectrometria de infravermelho para serem confirmadas, uma vez que no MEV não apresentaram morfologias diagnósticas. Também deve ser considerado que as maiores concentrações de flúor ocorreram associadas a matriz das rochas sedimentares em suas frações argilas ($<2\mu\text{m}$), indicando uma possível associação do flúor com os grupamentos hidroxila dos argilominerais ilita, I/S e secundariamente caolinitas. Também deve ser salientado que as razões iônicas de $r\text{Ca}^{2+}/r\text{Mg}^{2+}$ evidenciam a baixa disponibilidade de Mg^{2+} nestas águas subterrâneas, o que pode ser importante para evidenciar porque não se formam sepiolitas e paligorskitas nas rochas estudadas.

A seguir apresenta-se uma série de hipóteses sobre a origem sedimentar do F^- nas águas subterrâneas, a partir da transformação intempérica das micas, oriundas do Escudo Uruguaio- Sul-Riograndense, da Fm. Sanga do Cabral, principalmente as fácies fluviais. De acordo com datações (K/Ar) realizadas por Böger e Kowalczyk (1993) em micas pretas e brancas, pertencentes à Fm. Sanga do Cabral são de origem detríticas, os resultados estão ilustrados na tabela 2. Sartori, Silvério da Silva e Kawashita (1995), confirmaram os resultados através de radiométricas K/Ar de minerais separados micas, dos arenitos da Fm. Sanga do Cabral apresentados na tabela 3.

Os arenitos da Formação Sanga do Cabral nas fácies fluviais contém além de duas micas, intraclastos argilosos e cimento calcífero disperso no arenito, às vezes formando concreções elipsoidais ou arredondadas, podem formar cristais de calcita romboédricos de até 3cm de comprimento. A fração granulométrica mais importante constitui-se de areia fina (30,98%). As frações granulométricas são compostas de areias 54,02%, siltes 36,39% e argilas 9,69%, da fácies fluvial amostrada para análises das micas. Análises por difração de raios-X indicaram que na muscovita os politipos são 1M e 2M, já as micas negras biotitas/flogopitas, as de reflexões basais em 060, sugeriram a ocorrência de dois ou mais minerais em fases mistas. Em amostras de mão, observações em lupa 80X mostraram que localmente algumas micas mostram sinais de abertura química, passando a apresentar aspectos de micas amareladas vermiculitas. Os resultados das idades radiométricas K/Ar das micas (biotitas e muscovitas) indicam como fonte as rochas granitóides pertencentes ao Escudo Uruguaio Sul-Riograndense, correspondendo a estágios de resfriamento regional.

Silvério da Silva (1997), Silvério da Silva e Menegotto (2002) verificaram na matriz de arenitos da Formação Santa Maria (M. Passo das Tropas) pertencente ao Mesozóico, Período Triássico, na região de Cachoeira do Sul, a ocorrência de argilominerais interestratificados I/S, fibrosos; formados pelo intemperismo de micas pretas, evidenciados pelo uso da técnica MEV/ES. Estes arenitos são de coloração esbranquiçada indicando formação através do processo de caolinização, confirmada por DRX e MEV/ES, evidenciado-se a ocorrência de caolinitas diagenéticas, com microfábrica neoformada em acordeão.

Tabela 2- Datação K/Ar de micas da Formação Sanga do Cabral, Göttingen na Alemanha, (Milhões de anos (Ma)).

Identificação da amostra	Idade estimada (Ma)	Mineral
121091/3/8	418 ± 8 Ma	Muscovita
091091/1	423,5 ± 9,7 Ma	Muscovita
121091/3/8 e 091091/1	350 Ma	Biotita

Tabela 3- Datação K/Ar de micas da Formação Sanga do Cabral, USP São Paulo no Brasil.

Identificação da amostra	Idade estimada (Ma)	Mineral
PMT- 1	397± 18 Ma	Muscovita
PMT- 2	322 ± 8 Ma	Biotita

Estudos de campo da Fm. Sanga do Cabral indicaram que as fácies fluviais apresentavam diferentes graus de intemperização dos minerais originais, sua cor original é marrom-avermelhada pálida (10R5/4), localmente apresentam aspectos mosqueados indicando modificação da mineralogia original, também são observados afloramentos de tons esbranquiçados indicativos de

um processo de intemperismo mais efetivo, indicando uma caolinização, parcial ou completamente branco, como na Região do Município de Restinga Seca. Sugere-se que a abertura química dos minerais alteráveis (micas, feldspatos, outros), foi mais efetiva, localmente, liberando o flúor para as águas subterrâneas do SAG, numa escala de tempo geológico.

Com base nos resultados de variação do pH das fácies hidroquímicas estudadas, onde caracterizou-se 118 poços tubulares da Depressão Periférica, pertencentes ao SAG, contendo flúor acima do VMP, o pH variou na faixa entre 6,3 até 10,5, indicando que somente 3,5% dos mesmos apresentaram águas caráter ácido. Acredita-se que com a evolução da paisagem, ao longo do tempo geológico juntamente com as flutuações climáticas e possíveis variações do nível hidrostático, possa ter havido alteração físico-química dos minerais pertencentes a rochas sedimentares Permo-Triássicas, principalmente pela dissolução de calcita nos cimentos ou nos calcretes parcialmente silicificados, e abertura das micas negras, liberando o flúor para o ciclo hidrogeoquímico das águas subterrâneas e/ou superficiais, possivelmente sofrendo difusão com os ânions hidroxila e/ou bicarbonato, aumentando sua concentração relativa localmente em função de características do meio.

De acordo com Alman e Koritinig (apud Wedephol 1972) o conteúdo de flúor em minerais formadores de rochas ígneas e/ou metamórficas é ilustrada na tabela 4.

Tabela 4-Minerais de flúor em rochas granitóides.

Mineral	Conteúdo mínimo de F ⁻ em (%) peso	Conteúdo máximo de F ⁻ em (%) peso
Biotita	0,06	3,99
Flogopita	0,05	6,74
Muscovita	0,04	2,06
Plagioclásio	0,069	0,089
Microclínio		0,03
Anfibólio (hornblenda)	0,01	0,53

De acordo com os mesmos autores os minerais de rochas sedimentares mais importantes como fonte de flúor são ilustrados na tabela 5.

Tabela 5- Minerais de flúor em rochas sedimentares.

Mineral	Conteúdo mínimo de F ⁻ em (%) peso	Conteúdo máximo de F ⁻ em (%) peso
Muscovita (arenitos)		0,454
Caolinita	0,026	0,15

Ainda de acordo com os autores o conteúdo médio de flúor em rochas ígneas foi estimado, de acordo com as faixas apresentadas na tabela 6.

Koritinig (apud Wedhephol, 1972) estudou o intemperismo e alteração de rochas em clima úmido e concluiu que entre os argilominerais, as ilitas dioctaédricas e as trioctaédricas são especialmente importantes. Em ambientes ácidos a decomposição química e a ação de troca-desorção atuam em direções opostas. A desorção do flúor prevalece na faixa de águas ácidas, enquanto que no ambiente alcalino o flúor é desorvido. Cita como fatores importantes durante o intemperismo os íons solventes acompanhantes, os valores de pH, a complexa formação e as propriedades estruturais especiais dos argilominerais. Relatou que a flúorapatita é a menos solúvel das apatitas, e que em ossos fósseis contendo hidroxiapatita, os íons hidroxila podem ser lentamente substituídos por flúor formando as flúorapatitas, a partir de águas subterrâneas contendo flúor em solução.

De acordo com Alman e Koritinig (apud Wedephol 1972) pode-se distinguir dois tipos de minerais contendo flúor, em um tipo o conteúdo de flúor está relacionado com a posição da hidroxila (OH^-), no segundo tipo como um constituinte acessório de minerais formadores de rochas, tais como o topázio e a fluorita, que apresentam o íon flúor, como um constituinte essencial da fórmula peso. Como um constituinte de minerais secundários, cristais mistos, variando na proporção de (OH^-) no mineral, apresentando um raio iônico 1,40 Å passando para membros finais puros, mais enriquecidos em flúor o qual tem raio iônico 1,33 Å, através de uma substituição isomorfa, e mais raramente ligado com o O^{2-} , que tem raio iônico 1,32 Å, presente nas micas e nos anfibólios.

Tabela 6- Faixa de concentração de flúor em rochas ígneas em ppm.

Teor em SiO_2	Ácidas	Intermediárias	Básicas	Ultrabásicas
Valor médio em (ppm)	800	400	420	100
Litotipos	Riólitos 260 - 1.080	Andesitos 210 - 505	Basaltos 180 - 540	

Discussão sobre as hipóteses da origem Sedimentar do F^- nas águas subterrâneas do SAG na Depressão Periférica/RS:

a) abertura de micas pretas presentes nas Fm. Rosário do Sul e Fm. Santa Maria (M. Passo das Tropas) durante o intemperismo transformando-as em argilominerais secundários do tipo I/S (fibrosos) e/ou caolinitas; a fração arenosa fina da Fm. Rosário do Sul, contendo biotitas e muscovitas, apresentou por hidropirólise, uma faixa de variação de 237,0 até 567,0 ppm de F^- . Acredita-se que nestas fácies ainda não tenha ocorrido o processo de abertura das micas, isto é o processo de caolinização foi parcial, as cores das rochas sedimentares são originais marrons-avermelhadas pálidas, e as concentrações de flúor nestas rochas são baixas;

b) fragmentação mecânica e abertura de micas brancas muscovitas, durante os processos de transporte e deposição, transformando-se secundariamente por diagênese em argilominerais do tipo illitas e I/S;

c) em fácies hidroquímicas de águas alcalinas $\text{pH} > 8,1$, as quais ocorreram em 74% das amostras (tabela 1), o cimento calcítico poderia adsorver o flúor dissolvido nas águas subterrâneas e translocá-lo para outras posições no SAG, em face a flutuações de condições alcalinas para ácidas, sugerida pelo estudos da mineralogia dos silcretos e calcretos parcialmente silicificados Silvério da Silva (1997). O cimento silicoso secundário substitui parte da calcita da matriz dos calcretos, liberando para as águas subterrâneas Ca^{2+} e HCO_3^- crescendo a força iônica;

d) contribuição pontual de carbonato-apatita presente em ossos de répteis fósseis da Fm. Santa Maria (M. Alemoa) em função do processo de substituição, durante a cimentação calcítica secundária, por substituição, não houve concentração de flúor, obtendo-se valores desde 55,86 ppm de F^- . Por outro lado no processo de substituição da hidroxiapatita, presente no tecido original, enriquecendo-se relativamente em F^- , formou a flúorapatita (31.261,4 ppm F^-), confirmada pelo DRX e MEV/ES. Em 4 amostras dos calcretos obteve-se uma faixa de variação de 48,6 até 204,2 ppm de F^- e no coprólito 125,75ppm; não concentraram F^- , diferindo amplamente dos valores de Jacks (1975) para Índia, que obteve 1% em calcretos e dolocretes, associados a águas subterrâneas com elevada concentração de flúor. Sugere-se ampliar o número de amostras destes materiais na faixa de estudos, pois pode haver um controle local na precipitação de sais. Silvério da Silva (1997) identificou com MEV/ES, microcristais de sais de $\pm 1 \mu\text{m}$ (NaCl e KCl em calcretos da Fm. Santa Maria, M. Alemoa) no Município de Santa Cruz do Sul. Deve ser salientado que neste Município ocorreram 35 poços tubulares com F^- acima do VMP. Esta observação relacionada aos calcretos não silicificados, um tipo de paleossolo, apresenta a existência de microcristais de sais, sem a formação de lentes ou camadas salinas.

e) participação efetiva da fração argilosa das rochas sedimentares no processo de adsorção de F^- , podendo concentrar-se neste elemento a partir de águas subterrâneas, exemplificado pelo Poço Tubular da Linha Araçá (2,4 mg/L de F^- na água subterrânea, enquanto nos sedimentos avaliados por hidropirólise, variou de 105,2 até 473,8 ppm F^- , sem separação de frações. Na fração $< 1 \mu\text{m}$ de 505,5 até 850,8 F^- e também na fração $< 2 \mu\text{m}$ variou de 405,3 até 775,1 ppm F^- . Estes resultados sugerem que houve um enriquecimento relativo nas frações argilosas $< 2 \mu\text{m}$, possivelmente associado aos grupos hidroxila Almann e Koritinig apud Wedephol (1972), a partir de águas subterrâneas onde o flúor estivesse disponível a partir do intemperismo de minerais micáceos, anfíbios e piroxênios na interface rocha-água e/ou diagênese por transformação de argilominerais;

f) a partir das forças iônicas das águas subterrâneas observadas com valores na faixa de $(3,879 \text{ até } 46,490 \times 10^{-3})$, notou-se que 47% das amostras avaliadas apresentaram $> 10 \times 10^{-3}$, sugerindo que estas águas apresentam elevada Força Iônica, o que poderia afetar a solubilidade do F^- e servirem de agente efetivo de intemperização no pacote sedimentar (micas, anfibólios e piroxênios). A faixa de concentração de Ca^{2+} 1,2 até 188 mg/L nas águas subterrâneas, sugere que este elemento esteve presente em baixas concentrações, possivelmente insaturadas com relação a CaF_2 ou este encontra-se em muito pequenas concentrações não sendo detectados pelo DRX nem pelo MEV/ES.

g) as razões iônicas entre rMg^{2+}/rCa^{2+} (em meq/L) em 43 amostras avaliadas, variou de 0,037 até 8,24, sendo que em 93% das amostras a concentração do ânion Ca^{2+} superou a de Mg^{2+} , o que concorda com resultados de DRX, pois não detectaram presença de sepiolitas $Mg_2Si_3O_8 \cdot 2H_2O$ e paligorskitas $(Mg,Al)(Si, Al)O(OH) \cdot 8H_2O$ nas rochas sedimentares estudadas, diferindo do processo que concentrou F^- em rochas da Espanha Torrez- Ruíz et al. (1994) e Jacks et al (1975) para a Índia.

h) as concentrações de F^- obtidas por hidropirólise nos resíduos silicosos do SAG, na área do estudo, apresentaram concentrações muito baixas, em 2 silcretos da Fm. Santa Maria, obteve-se 27,2 até 46,2 ppm de F^- , enquanto numa amostra de lenho fóssil da Fm. Caturrita obteve-se apenas 13,3 ppm de F^- .

i) fração argila infiltrada em osso réptil, obteve-se por hidropirólise 607,6 ppm de F^- , enquanto que na matriz de substituição calcítica obteve-se somente 55,86 ppm de F^- , reforçando a hipótese de uma maior concentração relativa nas frações argila, provavelmente associado aos grupos OH.

De outra parte também existe uma contribuição de rochas ígneas vulcânicas em relação ao flúor para as águas subterrâneas associadas espacialmente e geneticamente às ocorrências de enxames de diques básicos (19 mapeados nesta faixa). E também de um dique de composição ainda pouco conhecida, identificado em DRX, como misturas de fases imogolita e alofana (que apresentaram por hidropirólise, dique marrom 1.403,9 ppm de F^- enquanto nos veios brancos associados (595,85 ppm de F^-), seccionando a Fm. Santa Maria, M. Alemoa (Município de Venâncio Aires). Já as amostras silto-argilosas desta formação, distando 0,10m do dique marrom, apresentou 1.083,0 ppm e à 10m deste 487,7 ppm de F^-). Estes resultados reforçam a hipótese da origem do F^- a partir de injeção do veio marrom, neste ponto apresentou valores bem acima da média das frações argilosas obtidas no Poço da Linha Araçá (505,5 até 850,8 ppm de F^- na fração $<1\mu m$ e 405,3 até 775,1 ppm de F^- na fração $<2\mu m$). A extensão aflorante deste dique é pequena, em torno de 100m, com 2,5m de largura, não sendo conhecida sua profundidade. Moore e Reynolds (1989) relacionam as ocorrências de alofano e imogolita a solos formados por cinza vulcânica, embora em condições climáticas tropicais úmidas tenham sido encontrados estes minerais em solos derivados de basaltos. Em cinza vulcânicas ou camadas de púmice a imogolita é tipicamente encontrada como películas em géis, enquanto que o alofano é encontrado no interior dos grãos.

Alman e Koritinig (apud Wedephol, 1972) associaram as fases vulcânicas residuais como as fumarólas com elevados teores de flúor. Hem (1985) salientou que o flúor é comumente relacionado com fases vulcânicas ou fumarólas, e em certas áreas eles podem ser importantes fontes de flúor para as águas naturais.

A importância dos diques como contribuintes de F^- foi confirmada em dois pontos, um no Município de Venâncio Aires, sobre rochas vulcânicas obteve-se 4,8 mg/L de flúor nas águas subterrâneas, outro no Município de Restinga Seca, Distrito de São Rafael, o poço tubular foi perfurado sobre um dique básico e as águas subterrâneas apresentaram concentração de flúor de 2,6 mg/L.

Estudos preliminares realizados em MEV/ES em equipamento JEOL na UFRGS, obteve-se em três pontos avaliados no veio branco, uma porcentagem de F^- (em peso no ponto avaliado) Zero; 0,68 e 1,80%, enquanto que no dique marrom em 6 pontos obteve-se (Zero, 0,54; 1,09; 1,88; 2,76 até 3,39%). A composição deste material será confirmada por espectrometria de infravermelho. Estes resultados indicam que estes material apresentam uma variada concentração de flúor, mas que pode ser elevada.

CONCLUSÕES

A partir da espacialização das ocorrências de F^- em águas subterrâneas acima do VMP, na área estudada, notou-se uma sobreposição com rochas sedimentares pertencentes ao SAG.

Que no processo de caolinização da matriz das rochas sedimentares contendo minerais alteráveis micáceos, feldspatos, anfibólios e piroxênios, possam ter servido de fonte primária para explicar, concentrações mais elevadas de F^- nas águas subterrâneas. A partir da transformação destes minerais por efeito da diagênese para minerais argilosos secundários dos tipos I, I/S e <K. Também a substituição local, de hidroxiapatitas por flúorapatitas atestam que houve circulação de águas subterrâneas no pacote sedimentar contendo F^- numa forma disponível.

Hipóteses baseadas na mineralogia e na geoquímica de resíduos sólidos silicosos (silcretes, concreções silicosas), nos calcretes e calcretes parcialmente silicificados, atestam a existência de um mecanismo que teve ação das águas subterrâneas na sua precipitação ou dissolução-reprecipitação, em função de mudanças climáticas, variações do pH do meio ora alcalino para meios mais ácidos.

Que as baixas razões iônicas encontradas nas águas subterrâneas estudadas entre rMg^{2+}/rCa^{2+} são indicativas da pequena disponibilidade de Mg^{2+} na interface rocha com a água, não havendo formação de sepiolitas e paligorskitas nas rochas sedimentares.

A ocorrência de diques básicos e/ou alcalinos (?) relacionados a eventos magmáticos tardios da Fm. Serra Geral, devem ter contribuído com F^- para as rochas sedimentares seccionadas ou ainda

atuarem como limitantes na circulação das águas subterrâneas. Este semiconfinamento do SAG em algumas de suas fácies poderia gerar águas mais mineralizadas, apresentando um maior conteúdo de cátions e ânions, logo com uma maior Força Iônica e assim agindo como um agente do intemperismo próximo da superfície ou na diagênese em pacotes sedimentares mais profundos, libertando o F⁻ para circulação.

A técnica de hidropirólise, mostrou ser rápida na obtenção dos resultados das análises e precisa.

As correlações mais significantes no Teste de Pearson foram $p < 0,05000$ ente Força Iônica X STD 0,83; entre Na⁺ X Força Iônica 0,85; entre SO₄²⁻ X Força Iônica 0,71; entre Cl⁻ X STD 0,85 e entre Cl⁻ X Força Iônica 0,60.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, I.B. 1981 Estudo hidrogeoquímico das águas subterrâneas do estado do Rio Grande do Sul. Dissertação de mestrado, IPH, UFRGS, Porto Alegre, 69p.
- ARAÚJO, L. M.; FRANÇA, A. B.; POTTER, P. E. 1995 Arcabouço hidrogeológico do aquífero Gigante do Mercosul (Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai): Fm Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Misiones e Tacuarembó. 9º Encontro de perfurados de poços. Curitiba, 1995, p. 110-120.
- ARAÚJO, L. M.; FRANÇA, A. B.; POTTER, P. E. 1999 Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná Basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer System, USA, *Hydrogeology Journal* (1999) 7; 317-336.
- ASHELEY, R.P. and BURLEY, M.J. 1995 Controls on the occurrence of fluoride in groundwater in the Rift Valley of Ethiopia. In; Nash, H. *Groundwater Quality 17th Special Report*, p.45-54.
- BACAR, N. M. 1998 Estudo da qualidade da água de poços artesianos da região do Vale do Rio Pardo, com destaque para a concentração de fluoretos, RS, Brasil. Santa Cruz do Sul, UNISC, 130f, il.
- BARBIERÓ, L.; VLIET-LANOE, V.B. 1998 The alkali soils of the middle Niger valley: Origins, formation and presente evolution. *Geoderma* 84; 323-343..
- BERTAZZO, V. M. 1999 Estudo da qualidade da água de poços utilizados como fontes de abastecimento no Município de Santa Maria, RS. Monografia de Graduação UNISC, 81p.
- BÖGER, H. & KOWALCZYK, G. 1993. Stratigraphische, Sedimentologische und Paläoökologische Untersuchungen Im Mesozoikum Der Depressão Periférica in Rio Grande do Sul, Brasilien, **Berichte-Reports, Geol.-Paläont. Inst. Univ. Kiel**. Nr. 63, S. 72., 4 Abb., 9 Tab., Kiel, (Juli).

- CELLIGOI, A. & DUARTE, U. Aspectos hidrogeoquímicos da Formação Serra Geral em Londrina- PR. Anais do 7º Congresso Brasileiro de águas subterrâneas, ABAS. p.425-433.
- CHABRA, R.; SING, A. and ABROL, I.P. 1980 Fluorine in sodic soils, Soil SCI.SOC. AM. J.V.44, 1980,33-36.
- CORREIO DO POVO Quantidade de flúor no sal mineral é questionada. Jornal de 21/05/2000, p.14.
- CPRM (1997) HIDROGEOLOGIA, Conceitos e Aplicações, Coordenação FEITOSA, F. A.C. e MANOEL FILHO, J. Laboratório de Hidrogeologia da UFPE, Fortaleza; CPRM, 412p: ilustrado.
- DA SILVA, J. C.; FERREIRA, R.M.D.; SANTOS SILVA, A. L.M.; LEIPELT, E. V. A. 2000 Panorama do abastecimento público no estado do RS, traçado a partir de dados do setor de vigilância da qualidade da água para consumo humano. In: Anais do XXVII Cong. Int. Eng. San. Y Amb. ABES, CD-ROM, VII-012, 6p.
- DIÁRIO OFICIAL DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL, PORTARIA Nº 10/99 27/08/99
- FLORES, E. L. M.; KAERCHER, L. E.; ROSSI, R.C.; PANIZ, N.J.G. e DRESSLER, V.L.(a) Determinação de F⁻ em calcário por ISE. 24º Reunião Anual SBQ, Poços de Caldas, MG, 2001, p. 002.
- FLORES, E. L. M.; SAIDELLES, A. P. F.; PANIZ, N.J.G.; POZEBON, D.; DRESSLER, V.L. (b) Determinação de F⁻ em carvão mineral. 11º Enc. Nac. de Quim. Anal. Campinas, SP. 2001, p. TA-17.
- FRAGA, C. G. & LIBOA, A. A. 1990 A origem do flúor em água subterrâneas da Bacia do Paraná análise introdutória. 6º Congresso Brasileiro de águas subterrâneas, Porto Alegre, RS, Anais ABAS, 1, Nº16, p. 98-106.
- GACIRI, S.J. and DAVIES, T.C. 1993 The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters fo Kenya. Journal of Hydrology, 143 (1993): 395-412.
- GIAMPÁ, C. E. Q. & FRANCO FILHO, F.W.B. 1982 Modo de ocorrência dos fluoretos nas águas subterrâneas da Fm. Serra Geral- Constatação em Santa Albertina-SP, Anais do 2º Cong. Brás. ABAS, Salvador, p.299-304.
- GOUVÊA DA SILVA, R.B. 1983 Estudo hidrogeoquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu no estado de São Paulo, Tese. Instituto de Geociências, USP, 133p, 9 pranchas.

- GOUVÊA DA SILVA, R.B.; DIOGO, A.; FRAIHA JUNIOR, S. 1982 Características hidrogeoquímicas do aquífero Botucatu no Estado de SP, Anais do 2º Congresso Brasileiro ABAS, Salvador, setembro, p.411-419.
- HANDA, B.K. 1975 Geochemistry and Genesis of Fluoride-Containing Ground waters in Índia. GROUND WATER, vol.13, Nº3, May-June 1975, p. 275-281.
- HAUSMAN, A. 1960 Estudos das possibilidades de água subterrânea no RS Bol. Soc. Brás. Geol. RJ 9(1)29-42.
- HEM, J. D. and ROBERSON, C.E. 1969 (a) Solubility of Al in the Presence of Hydroxide Fluoride, and sulfate. Geological Survey water supply paper 1827-C.C1-C37.
- HEM, J. D. and ROBERSON, C.E. 1969 (b) Chemical Interactions of Al with aqueous silica at 25°C. USGS, Paper 1827-E, E1- E57.
- HEM, J. D. (1969 c) Graphical Methods for studies of Aqueous Al Hidroxide, F, and sulfate. USGS, paper1827-B. B1-B33.
- HEM, J.D. 1970 Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. USGS Paper 1473.
- HEM, J.D. 1985 Study and Interpretation of Chemical Characteristics of Natural Water, USGS 2254.
- JACKS, G. and BHATTACHARYA, P. 1999 High-fluoride groundwaters in India. Symposium Keynote address at SCRAP Conference New Delhi, 2p.
- JACKS, G.; RAJAGOPALAN, K.; ALVETEG, T.; JÖNSSON, M.1993 Genesis of high-F groundwaters, southern India. Applied Geochemistry, Suppl. Issue. No.2, pp.241-244, 1993.
- JACKS, G and SHARMA, V. P.1995 Geochemistry of calcic horizons in relation to hillslope processes, southern India. Geoderma 67; 203-214.
- KIMMELMANN; A. A.; REBOUÇAS, A. C.; SOUZA, J.C.S.; REBOUÇAS; A. M.; BASTOS, F.W.; HEINE, C. A. 1990 Considerações sobre as anomalias de F⁻ no sistema aquífero Botucatu-Pirambóia, na Bacia do Paraná. 6º Cong. Brás. de águas subterrâneas ABAS, POA, RS, Anais ABAS, 1, Nº53, p.107-111.
- LAVINA, E. L. C.; FACCINI, U. F.; RIBEIRO, H. J. P. S. 1993. A Formação Pirambóia (Permo-Triássico) no Estado do Rio Grande do Sul. **Acta Geologica Leopoldensia**. n. 38, v. XVI, p. 179-197.

- LISBOA, N. A. e MENEGOTTO, E. 1997 Condicionantes geoquímicos do sistema aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul, Brasil. Anais do V, SBGq, Salvador, p.134-136.
- LOBO, E. e BEM DA COSTA 1998 Análise descritiva da concentração de íons fluoretos em poços artesianos da Região do Vale do Rio Pardo e Rio Taquari, RS, BR. Revista. Tecnológica, vol.2 nº2: UNISC, jul/dez.
- MARTINS, J. C. S. 1979 Pesquisa sobre o aquífero Basáltico da Região sudoeste do estado do Rio Grande do Sul. IPH, UFRGS, PORTO ALEGRE, p. 98.
- MATHESS, G. 1982. The properties of Groundwater. 1ed. USA: John Wiley & Sons, 406p.
- NOLL, R. e OLIVEIRA, I. L. 2000 Fluoretação da águas de abastecimento público no âmbito da CORSAN. XXVII Cong. Inter. Ingenieria Sanitaria Y Ambiental, POA, RS, Anais ABES VII-017, CD-ROM 4p.
- OJEDA, C. G e GONZÁLEZ, C. E. 1998 Origen y evolución del F⁻ en el aquífero aluvial del valle de Aguascalientes, México. In: Anais 4º Cong. Lat. de Hid. Subterrânea, ALHSUD, Vol. 3, p.1229-1245
- PERRONI, J.C.A.; GOUVÊA DA SILVA, R.B.; HIRATA, R.C.A 1985 Ocorrência de F⁻ nos aquíferos da Bacia do Paraná no Estado SP. Atas 5º Simpósio Regional de Geologia –SP, 1985, v.2, p. 503-514.
- Portaria 1.469/Gm de 29 de dezembro de 2000 Aprova norma de qualidade de água para consumo humano.p.19.
- SARTORI, P .L. P.; SILVÉRIO DA SILVA, J. L. & KAWASHITA, K. 1995. Idades radiométricas K-Ar e indicações sobre a área fonte das micas dos arenitos fluviais da Formação Sanga do Cabral. In: Simpósio sobre cronoestratigrafia da Bacia do Paraná, (2º), UFRGS, POA, Boletim. p. 111-113.
- SILVÉRIO DA SILVA, J. L. & MENEGOTTO, E. 1997. Geoquímica de um Perfil de Silcretos Pedogenéticos da Formação Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, (VI) UFBA, Salvador. Resumo Expandido. Anais v. 2, p.583-586, Outubro.
- SILVÉRIO DA SILVA, J. L. & MENEGOTTO, E. 1997. Observações em *MEV* de Silcretos Pedogenéticos da Formação Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, (VI) UFBA. Salvador. Resumo Expandido. Anais v. 2, p.599-602, Outubro.

- SILVÉRIO DA SILVA, J. L. 1997. Estudo dos processos de silicificação e calcificação em rochas sedimentares Mesozóicas do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, Curso de Pós-Graduação em Geociências, UFRGS, Tese de doutorado em Geociências. p. 156, XLVI pranchas e 107 figuras.
- SILVÉRIO DA SILVA, J. L.; FLORES, E. M.M. e BERTAZZO, V. M. 2000 Estudo hidroquímico das águas subterrâneas da Região de Santa Maria, no RS. XXVII Cong. Int. Eng. San. Y Amb., CD-ROM, V-019, p.10.
- SRACEK, O. and HIRATA, R. A. Geochemical and stable isotopic evolution of the Guarani Aquifer System in the State of São Paulo, submetido ao Hydrogeology Journal em 15/09/2001, p.18.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER / prepared and published jointly by American Public Health Association, 19th edition, 1995. [1071] p.: il., tabs.
- TORRES-RUIZ, J.; LOPEZ-GALINDO, A; GONZALEZ-LOPEZ, J. M.; DELGADO, A 1994 Geochemistry of Spanish sepiolite-palygroskiete deposits: Genetic considerations based on trace elements and isotopes. Chem. Geol. 112 (3-4): 221-245.
- WEDEPOHL, K. W.; CORRENS, C. W.; SHAW, D. M.; TUREKIAN, K. K. & ZEMANN, J. 1972. **Handbook of Geochemistry**. Springer-Verlag Berlin, p. 56-9-A to 9-O-3, Chapter 9 Fluorine.
- YONG, L. and HUA, Z.W. Environmental Characteristics of Regional Groundwater in Relation to Fluoride Poisoning in North China. Environ. Geol. Water Sci. Vol. 18, No1, 3-10.