

A ORIGEM DO FLÚOR NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA BACIA DO PARANÁ
ANÁLISE INTRODUTÓRIA

C.G. Fraga*, A.A. Lisboa**

*DASB - Departamento de Águas Subterrâneas, SUREHMA - Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente. Rua Santo Antônio, 239 Curitiba-PR. CEP 80.230

**DASB

RESUMO

Embora as concentrações de F^- em poços que penetraram parcial ou totalmente os aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná, tenham sido constatadas desde o início da década passada, não foi possível fundamentar e/ou desenvolver, satisfatoriamente, antes da realização dos estudos apresentados neste trabalho, nenhuma teoria a respeito dos processos geoquímicos geradores dessa mineralização. De outra forma, a carência, também, de trabalhos de detalhamentos litoestrutural e faciológico, dirigidos, na Bacia do Paraná, e, de estudos experimentais, para sua comprovação, não permitiam prever de forma inequívoca se os mecanismos de concentração do F^- eram de origem magmática ou sedimentar. Assim, os argumentos decorrentes dessa asserção, baseados mais na especulação de dados experimentais, não definitivos, contribuíram tão-somente para a precisão de hipóteses.

Hoje, em função do número crescente de informações geradas a partir do desenvolvimento de atividades hidrogeológicas realizadas na Bacia do Paraná, notadamente nos estados de São Paulo e do Paraná, já é possível apresentar modelos explicativos alternativos e concordantes com as evidências até então registradas.

Considerando que o assunto ora tratado é extremamente complexo e que são muito poucos os trabalhos de geoquímica do flúor que efetivamente têm contribuído para o esclarecimento dos mecanismos de mobilização, transporte e deposição deste elemento, os autores fundamentaram as concepções das teorias propostas, através da abordagem da seguinte linha de pesquisa: (A) Comportamento do flúor em função dos efeitos de processos intempericos, geoclimáticos e sedimentológicos (modelo da evolução dos mecanismos de concentração do flúor no sistema água-rocha); (B) Composição química geral das águas subterrâneas fluoretadas (fatores hidrogeoquímicos condicionadores do enriquecimento de flúor e tipologia dos fácies hidrogeoquímicos); e (C) Aspectos litoestratigráficos e estruturais da Bacia do Paraná (tipos de eventos e seus efeitos nos condicionamentos hidrogeoquímicos dos aquíferos).

PALAVRAS-CHAVE

Fluoreto; "sistemas" aquíferos Botucatu e Serra Geral; fácies hidrogeoquímicas; proveniência e paragénese; teorias.

INTRODUÇÃO

A ocorrência de concentrações anômalas de F^- tem comprometido, em algumas das áreas mais importantes da economia nacional, a exploração em grande escala de subunidades hidrogeológicas da Bacia do Paraná, notadamente: Botucatu e Serra Geral que, em função das amplas áreas de ocorrências e potencialidades, constituem os "sistemas" aquíferos que maiores aproveitamentos permitirão. A crescente degradação da qualidade de fontes alternativas convencionais (mananciais de superfície) estimulam e orientam o raciocínio para a captação subterrânea. Afora esta questão, a projeção de desenvolvimento dos centros urbanos destas áreas está a exigir soluções conscientes e duradouras. Por isso, a água subterrânea disponível no Paraná tem, pela invulnerabilidade que encerra, se afigurado como solução praticável, a curto prazo, técnica e economicamente.

A conotação econômica do assunto ora tratado despertou, substancialmente, o interesse dos autores em aprofundar o estudo sobre a fonte e a origem do flúor. Considera-se, também, aqui, que o aquífero Botucatu constitui-se, pelas suas características hidrodinâmicas e geométricas, num fenômeno hidrogeológico altamente diferenciado dos demais aquíferos da Bacia do Paraná. A compreensão da hidrogeoquímica do mesmo requer estudos de natureza paleoambiental, responsáveis pela gênese das formações de interesse. São estes os aspectos que tem conotação hidrogeoquímica. O alcance dos

mesmos e à sua importância permitirão integrar as informações disponíveis e redirecionar a tra-
 lho ao nível de discussão aprofundada, sobre as características dos aquíferos ocorrentes nas
 áreas onde as concentrações de F^- foram constatadas. Seja como for, o resultado do estudo ora
 em desenvolvimento faz uma breve avaliação dos dados existentes, com o propósito de fundamen-
 tar as teorias propostas mais adiante. A concepção química dos fácies hidrogeoquímicas até en-
 tão reconhecidos é também abordada e faz parte da análise e compreensão do problema, porque con-
 duz o trabalho a partir da qual devem ser obtidas as respostas finais.
 Por fim é importante ressaltar que, somente serão apresentadas, neste evento, os resultados pre-
 liminares do estudo ora em desenvolvimento. A intenção é de que sejam prevalecidas, em caráter
 de registro científico, as idéias e as concepções dos autores.

AVALIAÇÃO DOS DADOS EXISTENTES

Embora o conhecimento científico não se deduz à acumulação de dados, mesmo que sejam estes sub-
 metidos a um exame minucioso, severo e aprofundado, deduz-se que das constatações de ordem prá-
 tica, 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
 teorias propostas adiante, parece amplamente justificável, no estágio atual de conhecimento, con-
 duzir a questão através da natureza dos dados básicos disponíveis no Estado do Paraná, onde os
 autores mais de perto têm 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 - FRAGA, 1986) permitem constatar
 que, o ânion F^- é inexistente, ou quando presente, nunca ocorre em concentrações maiores do
 que 2,4 ppm (Figura 1).

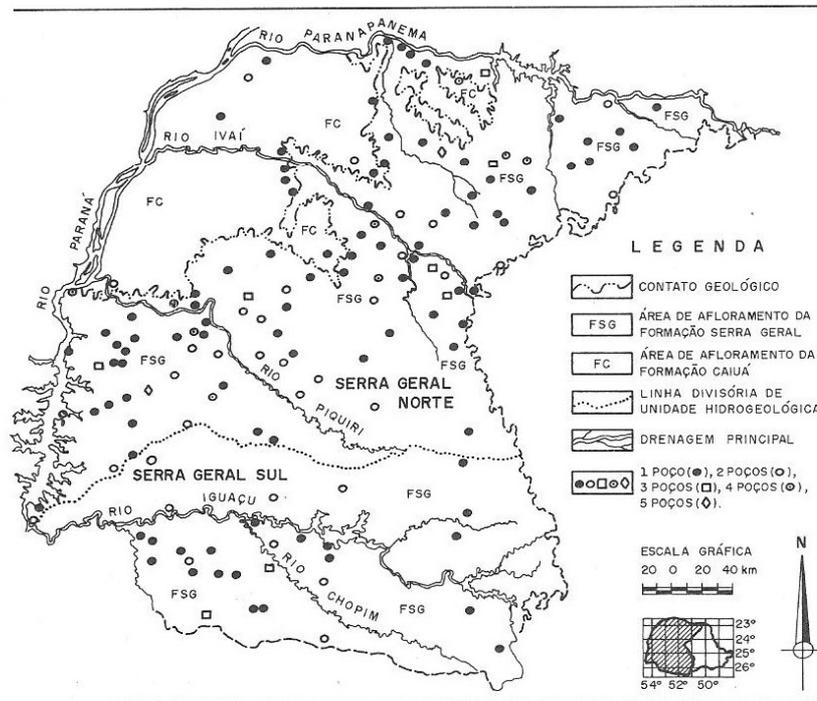


Fig.1. Densidade dos dados cadastrados nas subunidades hidrogeológicas da Formação Serra Geral (FRAGA, 1986).

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

Dos poços perfurados na área de ocorrência da Formação Serra Geral, que apresentam teores de F^- conforme o limite acima mencionado (2,4ppm), 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 das estruturas da mesma estão condicionadas a processos geotectônicos profundos, relacionáveis às estruturas do embasamento. Notadamente, estas áreas no Paraná, correspondem à região do ápice do Arco de Ponta Grossa e às zonas de fraqueza regionais, orientadas, predominantemente, na direção NW-SE, responsáveis pelo desenvolvimento dos principais traços de drenagens (Piquiri e Ivaí). Nestas áreas, os condicionamentos topográfico e estrutural da Bacia do Paraná, permitem amplas condições de interconexão hidráulica entre os aquíferos Botucatu e Serra Geral.

No caso acima, onde a concentração de F^- na água varia de 0,2 a 2,4ppm, 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, face às taxas de bombeamento a que os mesmos são submetidos e/ou porque se trata de áreas com condicionamento topográfico favorável (áreas junto ou próximas aos principais traços de drenagens).

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 acima 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 nesta área, representam, na verdade, águas do "sistema" aquífero Botucatu, subjacente (Figura 2). É possível, inclusive, através da correlação dos dados hidrogeoquímicos, definir-se, para amplas áreas, a potencimetria deste "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 3), onde se encontra o maior número de fontes estudadas pelos autores, sugere que as águas que preenchem os sistemas de fraturas do basalto e de outras litologias associadas são, na verdade, uma mistura destas 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, op.cit.). Os efeitos modificadores gerados por este condicionamento litoestructural mascararam a composição original das águas de ambos os aquíferos, tanto que as dissoluções e/ou concentrações adicionais dos elementos, podem ser aceleradas ou retardadas, ficando na dependência dos produtos de solubilidade gerados ou não pelo grau de atividade da nova superfície de contato do meio condicionante da água.

CONCEPÇÃO QUÍMICA

O enfoque da origem dos F^- através de um tratamento puramente químico não é, evidentemente, adequado para sustentar as conclusões apresentadas mais adiante. Entretanto, esta análise é útil na visualização do problema, porque conduz a trabalho experimental a partir da qual devem ser obtidas as respostas finais. É difícil, também, a compreensão de todas as variáveis geológicas envolvidas na ocorrência de 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: comportamento do flúor 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, constatam-se as seguintes observações de ordem prática:

-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 $Na^+ + K^+ / Ca^{2+}$ em função dos sólidos totais dissolvidos. Os valores desta relação são amplamente diferenciáveis, notadamente, na região central do Arco de Ponta Grossa, onde os poços apresentam distintos condicionamentos hidrogeológicos. A figura 4 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, sofredem, percentualmente, aumentos significativos. É possível, inclusive, para este último caso, conforme se observa na figura 4 (nuvem de pontos correspondente ao campo A), correlacionar-se os valores da relação $Na^+ + K^+ / Ca^{2+}$ 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 fraqueza antigas do embasamento crist

talino, que foram recorrentemente ativas durante a evolução da Bacia do Paraná.

Há uma notória correlação entre os valores anômalos dos F^- com as faixas de concentrações dos parâmetros: temperatura, Na^+ , SO_4^{2-} e Cl^- do "sistema" aquífero Botucatu. Os valores crescentes destes parâmetros, decorrentes dos fatores condicionantes da formação das fácies hidrogeoquímicas 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 a ocorrência de múltiplas fases de injeção magmática a elas associadas. Mais acentuadamente, os fatores físico-químicos, codeterminantes são: temperatura e sódio. Sabe-se que o sódio raramente é produto de eventos magmáticos; é um elemento muito solúvel e muito afetado pelas reações de troca de base. Os valores elevados da temperatura, associados com o sódio, para aquelas águas que apresentam concentrações anômalas de F^- , denotam a origem profunda das mesmas.

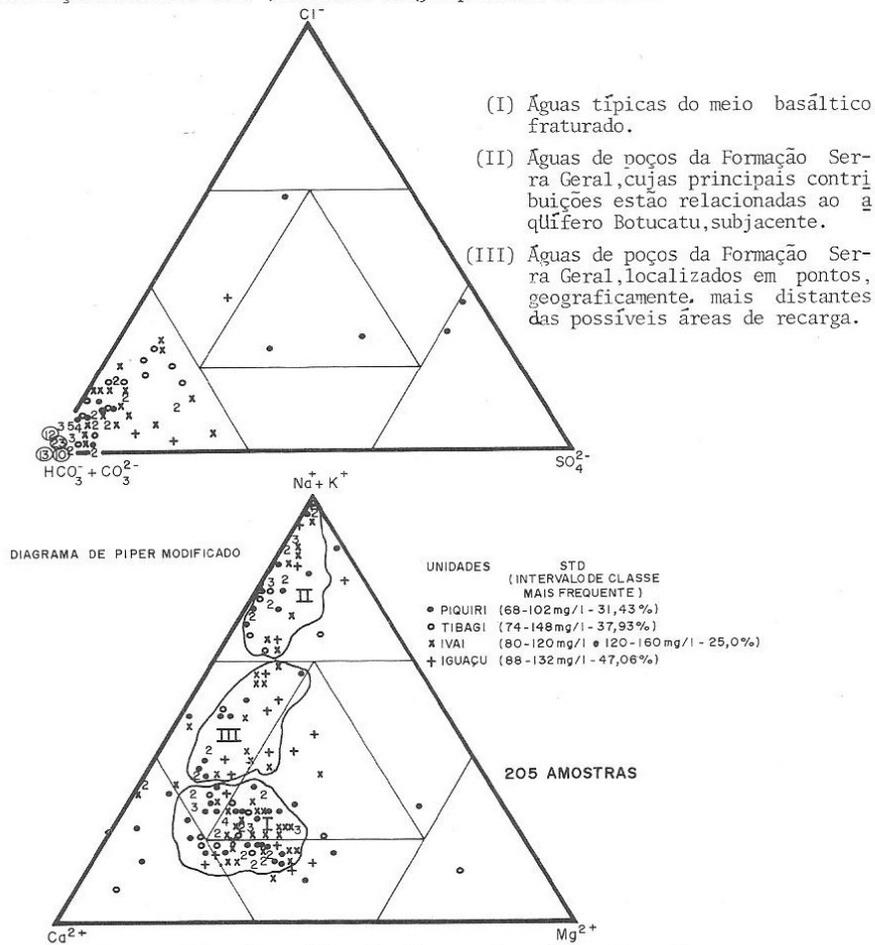


Fig. 2. Classificação química das águas subterrâneas do aquífero Serra Geral no Estado do Paraná (FRAGA - 1986).

-As maiores concentrações de F^- em águas subterrâneas, se referem àquelas que possuem elevado pH. Esta condição, segundo HEM (1959) é necessária para a adsorção e substituição de ânions por F^- nas superfícies dos minerais. De conformidade com HEM op. cit., concentrações muito altas de F^- foram verificadas apenas em soluções que não são consideradas como potáveis. Os da

dos disponíveis no Estado do Paraná fundamentam esta questão, porque as altas concentrações de F^- tem sido observadas pelos autores, 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.

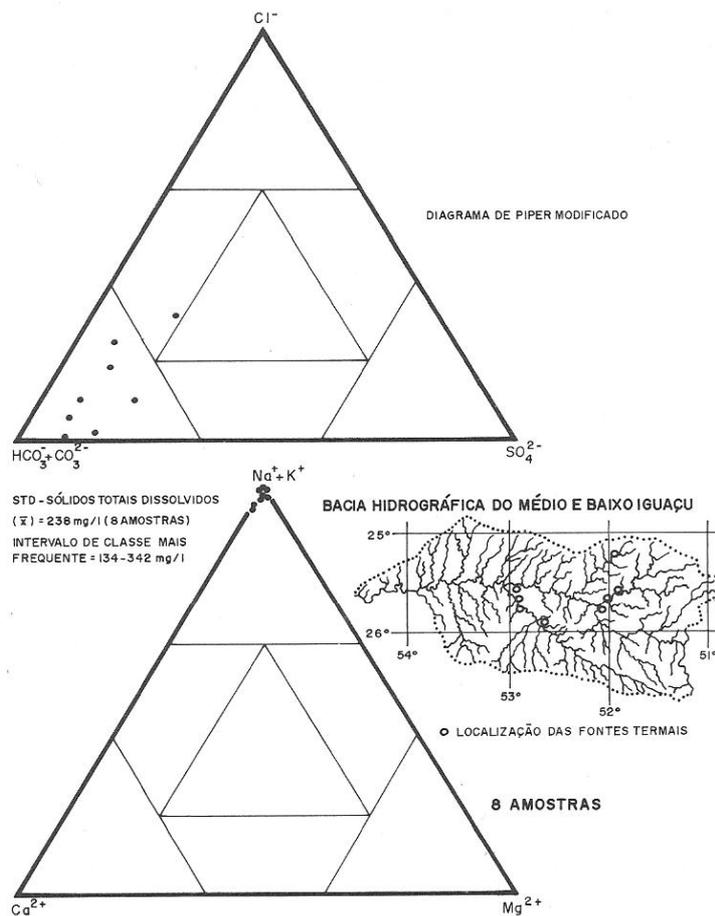


Fig. 3. Classificação química das fontes termais da bacia hidrográfica do médio e baixo Iguazu (FRAGA - 1986).

-O equilíbrio dos íons, em solução depende das condições físico-químicas e dos efeitos da competitividade dos elementos maiores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+). Entre estes, 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, observa-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 paragenese 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 com pensar os efeitos das reações de troca de base. Com respeito à tipologia e origem dos fácies hidrogeoquímicas do aquífero Serra Geral, os dados ora disponíveis indicam, em termos de evolução hidrogeoquímica regional do aquífero, que as águas bicarbonatadas calciomagnesianas deste apresentam um grau de mineralização mais acentuado, e os poços dos quais as amostras são procedentes estão localizados em pontos, geograficamente, mais distantes das possíveis áreas de recarga (FRAGA, 1986).

PROVINÊNCIA E PARAGÊNESE 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 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 contêm flúor). No primeiro caso 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. Já, a última fase de mineralização, associa-se ao magmatismo basáltico, que ocorreu predominantemente, na Bacia do Paraná, sob a forma de extensos derrames, cujos principais condutos alimentadores correspondem às zonas axiais de estruturas tectonicamente positivas de tão prolongado efeitos na história da bacia.

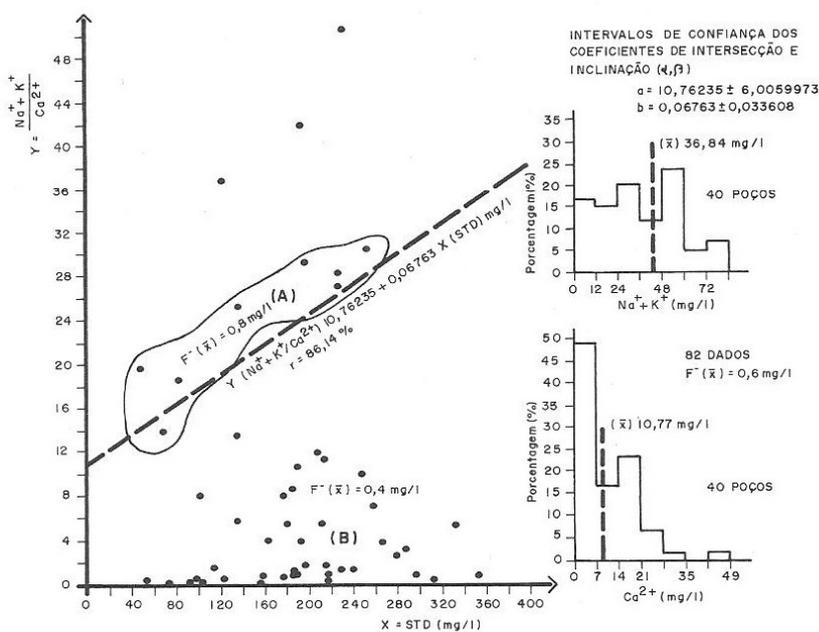


Fig. 4. Valor da relação $Na^+ + K^+/Ca^{2+}$ em função dos sólidos totais dissolvidos para os poços perfurados na Formação Serra Geral, com distintos condicionamentos hidrogeológicos (região central do Arco de Ponta Grossa).

Litoestratigráfica e estruturalmente, os mecanismos de ocorrência dos fenômenos magmáticos que afetaram o Brasil no mesozóico, podem ser referenciados em três fases a saber: (A) Magmatismo precoce, sob a forma de diques e "sills" de diabásio, de idade Jurássico Superior (145. 10^6 anos); (B) Vulcanismo fissural, predominantemente basáltico, cujos focos de extravazamento correspondem às áreas que sofreram um acentuado controle tectônico, tendo o clímax desta atividade ocorrido no cretáceo (115 - 135. 10^6 anos); e (C) Vulcanismo tardio, do tipo predominantemente alcalino, de idade terciária (23. 10^6 anos). Na verdade as ocorrências de rochas alcalinas no interi

or da Bacia do Paraná, em diversas áreas dos estados do Paraná e de São Paulo estão associadas às áreas de tectonismo marcante e, temporalmente, às manifestações vulcânicas basálticas e pós-basálticas. Reconhece-se, através dos estudos até então efetuados, três fases distintas, atribuindo-se às duas últimas (Aptiano e Eoceno) aos períodos de desenvolvimentos máximos.

TEORIAS SOBRE A ORIGEM E MODO DE OCORRÊNCIA DAS ÁGUAS FLUORETADAS

Embora as concentrações de flúor na água subterrânea tenham sido constatadas, no Paraná, desde a década passada, não foi possível fundamentar e/ou desenvolver, satisfatoriamente, antes da realização dos estudos apresentados neste trabalho, nenhuma teoria a respeito da sua origem. A natureza básica de alguns dados isolados não era suficiente para especular sobre os prováveis mecanismos condicionadores das águas fluoretadas. De outra forma, a carência, também, de trabalhos de campo detalhados e de estudos experimentais para sua comprovação não permitiam prever de forma inequívoca se os mecanismos de concentração eram aleatórios e/ou previsíveis. Hoje, em função do número crescente de informações geradas a partir do desenvolvimento efetivo de atividades hidrogeológicas e hidrogeoquímicas na Bacia do Paraná, notadamente no Paraná e 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.

ORIGEM SEDIMENTAR

Embora os conhecimentos atuais sejam ainda incompletos para uma exata compreensão de todas as variáveis condicionantes dos mecanismos de concentração do F⁻ no "sistema" aquífero Botucatu, os estudos até então efetuados pelos autores deste trabalho, 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 hipóteses ou modelos que explicam melhor a origem das águas fluoretadas.

Regionalmente, considerando o Botucatu como um todo, a tipologia da água é a mesma sob condições de confinamento (águas sulfatadas-cloreto-sódicas). 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, SO₄²⁻, 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 regional 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 químicos 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 referem-se a este período, indicam que a passagem da sedimentação de origem continental fluvial, 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 a presença de íons especialmente ativos, como OH⁻ e H⁺ são fatores e/ou propriedades dos argilominerais que controlam ou influem marcadamente no enriquecimento de substâncias na água de saturação do meio.

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 acumulação 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 climáx da sedimentação eólica interrompeu ou estagnou o fluxo superficial, propiciando à formação de corpos d'água isolados.

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.

De conformidade com as idéias expostas aqui, excluindo a questão da paragênese mineral, ora em estudo, os autores concluem que a fonte de flúor é neoproterozóica, tendo sido, contudo, ressolubilizada no quaternário, a partir da lixiviação de precipitados químicos, originados no tempo compreendido entre o Triássico Superior e o Jurássico Inferior.

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 destes 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 tenha-se 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 fluoretos 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 sofridos também os efeitos das intrusões básicas e alcalinas, não apresentam teores anômalos de F⁻? Inclui-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 eólicas 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, deveria 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 bicarbonatadas cálcicas, 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.

CONCLUSÕES

A análise severa e aprofundada dos dados hidrogeoquímicos disponíveis no Estado do Paraná permite, no momento, afirmar que a origem das mineralizações de flúor, ocorrentes em poços que penetraram parcial ou totalmente os aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná é de origem sedimentar. As concentrações anômalas de F⁻ foram constatadas somente, em termos de procedência, em águas alcalinas, típicas do aquífero Botucatu sob condições de grande confinamento. Neste caso, conforme se comprova, a atuação de um processo geoquímico de amplitude regional, sob forte influência morfoclimática é responsável pela ressolubilização, no quaternário, de precipi

tados químicos, portadores de flúor, originados no período compreendido entre o Triássico Superior e o Jurássico Inferior. Entretanto, a origem primária do flúor (área-fonte) é de idade neo-proterozóica, relacionável à presença de fluidos residuais - pós-magmáticos - oriundos dos magmatismos ácido e alcalino granítico, instalado ao longo de fraturas de tração no fim da orogênese brasileira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANGEIRAS, A.G., TEIXEIRA, C.A.S. (1965). Nota sobre a gênese da fluorita em Morro da Fumaça. Rev. Eng. Met. Min. 42(252):252-259.
- FRAGA, C.G., LISBOA, A.A. (1978). Relatório conclusivo do poço tubular profundo Borrazópolis - 1. ARH - Administração de Recursos Hídricos, Curitiba-PR, 19p.
- FRAGA, C.G., LISBOA, A.A. (1980). Relatório conclusivo do subprojeto Botucatu. SUREHMA - Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente, Curitiba-PR, 69p.
- FRAGA, C.G. (1986). Introdução ao zoneamento do sistema aquífero Serra Geral no Estado do Paraná, São Paulo, 127p. (Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo), circulação restrita.
- HEM, J.D. (1959). Study and interpretation of chemical characteristics of natural water, Geol. Survey Water-Supply Paper 1473, U.S. Govern. Printing Office, Washington p.176-178; e 287-309.
- ISSLER, R.S., KAUL, P.F.T. (1983). Sobre a gênese dos depósitos de fluorita de Santa Catarina: modelo alternativo. Miner. Metal., Rio de Janeiro, 46(443):20-24.