

CONSIDERAÇÕES SOBRE AS ANOMALIAS DE FLUORETO  
NO SISTEMA AQUÍFERO BOTUCATU-PIRAMBÓIA, NA BACIA DO PARANÁ

A.A. Kimmelman\*, A.C. Rebouças\*, J.C.S. Souza\*\*  
A.M. Rebouças\*\*\*, F.W. Bastos F.\*\* e C.A. Heine\*\*\*\*

\*Instituto de Geociências - CEPAS - Universidade de São Paulo  
Cx. P. 20899 - CEP 01498 - São Paulo, Brasil

\*\*SABESP - São Paulo, Brasil

\*\*\*Aluno de Graduação - IGc-USP - São Paulo  
Bolsista FAPESP (Proc. Nº 89/0131-7) - Iniciação Científica

\*\*\*\*CORSAN, Porto Alegre, Brasil

Apoio financeiro: Projeto FINEP/PADCT - CEPAS Nº 43.104200  
IAEA - Vienna - ARCAL XIII

ABSTRACT

Groundwater of a great number of deep wells dug to exploit the Botucatu-Pirambóia aquifer system in the Paraná Basin; Brazil, have high fluoride concentrations, over 1 ppm, that turns groundwater useless for human supply. These anomalies are being found mainly in the State of São Paulo, Paraná and Rio Grande do Sul.

The aim of this paper is to try a definition of the origin of the fluoride anomalies, and to establish a map of these occurrences, in order to allow a quick forecast of problematic areas.

The origin of this fluoride is highly controverted. From all the known theories, the most popular, is that fluoride is due to leaching of the Serra Geral Formation, basalts that cover the Botucatu and Pirambóia Formations. This theory is based on the lithologic factor and on the fact, that basalt waters contain also anomalous F concentrations.

Investigations being carried out at the Center for Groundwater Research (CEPAS) of the Institute of Geosciences at USP, São Paulo, indicate a relationship between fluoride concentration and groundwater age, dated with radiocarbon. The older the water is, the higher is the fluoride concentration. Beside this, due to the pattern of hydraulic potentials of confined aquifers, below the basalts, flow paths are predominantly ascensive. Thus, the continental and marine siltic-clayey and sandy paleozoic sediments, could represent an alternative fluoride source. Alkaline magmatism could also, locally and occasionally, be the source for some anomalies.

These aspects, along with hydrochemical characteristics, such as, elevated pH and alkalinity, high concentration in total dissolved solids, etc., can already be of great help to an optimum management of the groundwater resources, represented by the Botucatu Pirambóia aquifer system.

RESUMO

Em um grande número de poços que captam as águas do sistema aquífero Botucatu-Pirambóia na Bacia do Paraná (Estados de São Paulo, do Paraná e Rio Grande do Sul) tem sido detectados teores de fluoreto acima do limite de potabilidade (acima de 1,0 ppm), o que tem comprometido a utilização dessas águas para abastecimento público.

O presente trabalho visa definir as causas das anomalias de fluoreto nas águas do sistema aquífero Botucatu-Pirambóia, e estabelecer um zoneamento dessas ocorrências, para permitir uma identificação prévia das áreas com problemas. A origem desse fluoreto é muito controvertida. A hipótese mais aventada é de que ele provém da lixiviação dos basaltos da Formação Serra Geral, que cobrem as

Formações Botucatu e Pirambóia. Ela está baseada no fator litológico e na existência de anomalias semelhantes nas águas oriundas dos basaltos. As pesquisas em andamento do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS) do Instituto de Geociências da USP em São Paulo, indicam, porém, uma relação entre o teor de fluoreto e a idade das águas, datadas pelo método do carbono-14. Quanto mais antiga é a água, mais alta é a concentração de fluoreto. Além disso, o jogo dos potenciais hidráulicos dos aquíferos confinados na Bacia do Paraná, sotopostos aos basaltos, faz com que os fluxos sejam predominantemente ascendentes. Desta forma, os sedimentos continentais e marinhos silto-argilosos calcários e areníticos paleozóicos representam uma fonte alternativa de fluoreto. O magmatismo alcalino poderá, local e ocasionalmente, ser responsável por algumas anomalias. Estes aspectos, junto com as características hidroquímicas tais como pH alcalino, alta concentração em sólidos totais dissolvidos, alcalinidade elevada, etc, podem, desde já, auxiliar no planejamento do aproveitamento das águas do sistema aquífero Botucatu-Pirambóia.

#### PALAVRAS CHAVE

Água Subterrânea; Hidroquímica; Flúor; Anomalia de fluoreto; Sistema aquífero Botucatu-Pirambóia; Bacia do Paraná; Datação de águas subterrâneas.

#### INTRODUÇÃO

Em um grande número de poços tubulares profundos que captam as águas do sistema aquífero Botucatu-Pirambóia, principalmente nos Estados de São Paulo, do Paraná e Rio Grande do Sul, nas zonas que correspondem ao centro da Bacia do Paraná, tem sido detectados teores de fluoreto acima do limite de potabilidade (acima de 1 ppm). Essa anomalia tem comprometido a utilização dessas águas para abastecimento público, pondo em risco altos investimentos sob forma de poços profundos.

Acontece, que devido ao alto teor de  $F^-$ , os poços correm o risco de serem lacrados, apesar da vazão suficiente para o abastecimento planejado, partindo-se para a construção, muito mais cara, de estações de tratamento de água superficial, desacreditando-se a "lobby" defensora do abastecimento de água com água subterrânea.

A origem deste fluoreto, presente tanto no aquífero sobreposto ao Botucatu-Pirambóia, o aquífero Serra Geral, quanto no sistema sotoposto Passa Dois/Tubarão, é muito controversa, sendo aventada uma série de hipóteses, que serão discutidas neste trabalho.

As pesquisas em andamento no CEPAS-IG-USP, que contam com a valiosa colaboração dos órgãos estaduais SABESP (SP), SANEPAR (PR) e CORSAN (RS) indicam, porém, uma relação entre o teor de fluoreto e a idade das águas, datadas pelo método do carbono-14. Quanto mais antiga a água, i.e. a idade de recarga, mais alto é o teor de fluoreto, que aumenta na direção de confinamento do aquífero, o que corresponde ao centro da Bacia do Paraná.

#### OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho, que representa uma investigação em andamento, são, principalmente, os seguintes:

- A definição das causas das anomalias de fluoreto no sistema aquífero Botucatu-Pirambóia;
- O estabelecimento, depois de cadastrar todas as anomalias, de um zoneamento dessas ocorrências, para permitir uma identificação prévia das áreas com problemas;
- A formulação de uma hipótese aceitável referente à origem deste fluoreto, levando em consideração os principais aquíferos confinados da Bacia do Paraná;
- A ênfase de um estudo hidroquímico e isotópico para o entendimento do mecanismo de acúmulo de fluoreto.

## CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS E HIDROGEOLÓGICAS DA ÁREA

Do ponto de vista geológico o sistema aquífero Botucatu-Pirambóia é constituído pelas Formações Pirambóia - lamitos e arenitos finos a médios, mal selecionados, silto-argilosos, de origem eólica. Este pacote sedimentar constitui a base do Grupo São Bento. No Rio Grande do Sul a Formação Pirambóia é equivalente à Formação Rosário do Sul. As Formações Pirambóia-Botucatu são intercaladas entre as camadas permianas do Grupo Passa Dois e os derrames basálticos da Formação Serra Geral, a qual se situa no topo do Grupo São Bento.

O aquífero Botucatu é um aquífero confinado na maior parte de sua extensão, sendo livre apenas nas bordas da bacia. Sua espessura aumenta no sentido do centro da bacia, formando duas sub-bacias onde estão concentrados os maiores pacotes de sedimentos:

- no norte, entre os Estados de São Paulo e Mato Grosso do Sul, com espessuras de cerca 500m;
- no sul, entre o Estado do Rio Grande do Sul e o Uruguai com valores da ordem de 1.000m.

A superfície potênciométrica da água apresenta características de artesianismo na porção central da bacia, onde os níveis d'água são da ordem de 400m no norte, podendo atingir 1.000m no sul (REBOUÇAS, 1979). As direções de fluxo das águas subterrâneas convergem das bordas da bacia para o seu eixo central, por onde passa a resultante geral do fluxo de direção sudoeste (GILBOA et al., 1976).

Para o Estado de São Paulo a única região onde a disponibilidade de dados permitiu estudos mais detalhados, SILVA (1983) cita os seguintes valores para os parâmetros hidráulicos do Botucatu: a capacidade específica varia entre 1 e  $23m^{37}$  h/m, sendo entre 10 e  $15m^3/h/m$  os valores mais representativos; a transmissividade varia entre  $4,7 \times 10^{-4}$  e  $1,5 \times 10^{-2}m^2/s$ , a maioria dos valores sendo  $10^{-3}m^2/s$ , enquanto a permeabilidade varia entre  $2,4 \times 10^{-6}$  e  $4,5 \times 10^{-5}m/s$ ; o coeficiente de armazenamento tem valores entre  $4 \times 10^{-5}$  e  $2 \times 10^{-4}$ .

Esta configuração hidrogeológica condiciona nesta área aumentos da temperatura de 22° a 70°C, do pH (de 5,40 a 9,30) e dos sólidos totais dissolvidos (de 31 a 650 mg/l) destas águas no sentido sudoeste, das bordas da bacia para a parte mais confinada do aquífero. Nas zonas de afloramento as águas são atuais, bicarbonatadas magnesianas ou calco-magnesianas, com uma evolução gradativa para bicarbonatadas sódicas e clorosulfatadas sódicas, nas regiões onde o aquífero é confinado, podendo atingir idades superiores a 30.000 anos.

Os resultados isotópicos e hidroquímicos obtidos por SILVA (1983), KIMMELMANN et al. (1986, 1989a, 1989b) indicam que as águas subterrâneas são originárias principalmente da infiltração nas zonas de afloramento do aquífero e que sua evolução química é determinada pelo grau de confinamento, pelas direções do fluxo e pelo tempo de residência da água.

Devido à excelente qualidade da água e às altas vazões, cresce o número de poços perfurados neste sistema aquífero, aumentando assim as informações referentes aos parâmetros hidráulicos e hidrogeoquímicos das águas subterrâneas da Bacia do Paraná.

## CONSIDERAÇÕES GERAIS REFERENTES AO FLUORETO

Neste capítulo serão apresentadas brevemente considerações sobre a geoquímica do flúor, a legislação e origem do fluoreto.

A Geoquímica do Flúor. O flúor é o elemento mais leve do grupo dos halogênios, o mais eletronegativo e quimicamente reativo entre os elementos conhecidos, e é monovalente. Suas reações são estáveis com um grande número de elementos.

Na litosfera é o 14º elemento mais abundante, participando da composição de todos os tipos de rochas. Ele atinge as maiores concentrações (3%) em rochas máficas ricas em sílica e álcalis. Em rochas sedimentares a concentração do flúor depende muito da presença de minerais micáceos e fosfáteis.

Na hidrosfera o flúor está presente principalmente na forma iônica,  $F^-$ , fluoreto.

Os teores de  $Ca^{+2}$  e  $Na^+$  são os principais fatores que controlam as concentrações de fluoreto em águas naturais, sendo que a presença do  $Ca^{2+}$  inibe, ao passo que a presença de  $Na^+$  facilita uma maior concentração de fluoreto. Os principais processos pelos quais a água adquire o teor de flúor são:

- A dissolução/precipitação de fluoreto  $CaF_2$  ou apatita  $Ca_5(PO_4)_3(F, OH)^-$  ou
- através de troca de ânions em sedimentos argilosos ou ricos em matéria orgânica (LAHERMO, 1987).

Aspectos Legislativos e Econômicos. A Portaria 56 do Ministério da Saúde estabelece limites de concentração de fluoreto nas águas subterrâneas de acordo com a variação da média de temperatura máxima do ar no local - de 0,6 a 1,7 mg/l para temperaturas variando entre 32,5 e 10°C.

Assim, como a falta de fluoreto nas águas destinadas ao consumo humano levam a doenças, fazendo necessários gastos altos para evitá-las, a fluoretação da água em excesso, pode causar à população infantil graves problemas de fluorose dentária.

Em geral, tanto as águas superficiais quanto as subterrâneas, usadas para abastecimento, não contém fluoreto, sendo necessário o acréscimo de em média 0,50 mg/l de  $H^-$ , para tornar a água potável. Este fluoreto é em geral importado, aumentando assim a conta de água do consumidor. Quando encontrado em excesso, os poços onde o fluoreto encontra-se em excesso são infelizmente lacrados. Existem exceções, como em Presidente Prudente, SP, onde a água subterrânea com 12 mg/l de  $F^-$  está sendo misturada com água superficial, e essa mistura, mais barata abastece a cidade.

Hipóteses Ligadas à Origem do Fluoreto. Tendo em vista de que o problema das anomalias de flúor é essencialmente econômico, existem vários estudos relativos à origem deste nas águas do sistema aquífero Botucatu-Pirambóia.

Os estudos se iniciaram com investigações do IPT e DAEE (PERRONI et al., 1985) sobre gênese das mineralizações de flúor próximos à área de estudo, as ocorrências de flúor no domínio do afloramento das rochas pré-cambrianas que circundam a Bacia do Paraná a leste. São reconhecidas na área duas épocas distintas de mineralização de flúor, uma proterozóica e outra mesozóica.

Devido ao escopo do presente estudo, apresenta maior interesse a última fase de mineralização associada à reativação Wealdeniana.

Os efeitos dos diversos eventos tectônicos desta reativação deram origem a concentrações de flúor já conhecidas, nas seguintes condições:

- a.) rochas originadas de intrusões de magmas basálticos e alcalinos por vezes ricos em flúor;
- b.) depósitos hidrotermais por soluções ricas em flúor de origem residual do magma ou por remobilização do flúor disseminado nas rochas percoladas.

Através destes processos teriam sido formadas diversas mineralizações conhecidas na área de domínio das rochas pré-cambrianas nos Estados de São Paulo, do Paraná e Santa Catarina.

Partindo dessas conclusões, heis as hipóteses sobre a origem do fluoreto apresentados nos trabalhos do IPT (PERRONI et al., 1985):

- As diversas fases de magmatismo, associadas à reativação Wealdeniana teriam propiciado a ação de fontes de flúor, através de perfurações tectônicas e circulação de fluidos que teriam remobilizado o flúor contido nos sedimentos paleozóicos. Durante o fluxo ascendente destes fluidos, através de fraturas, os sedimentos mesozóicos e os próprios basaltos teriam sofrido mineralizações que poderiam ser considerados filoneas epitermais;
- Embora se repute como fonte original de flúor os sedimentos paleozóicos, seja em concentrações ou disseminados nos sedimentos pré-existentes, poderiam tam

bém ter existido, principalmente junto à depressão periférica, fluidos originalmente ricos em flúor, derivados, por exemplo, de magmatismo alcalino.

FRAGA (1989) tem uma série de teorias, aplicadas principalmente ao Estado do Paraná, rejeitando a origem do fluoreto como subproduto da lixiviação dos basaltos e aceitando uma origem sedimentar deste.

#### CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Tendo em vista as opiniões divididas referentes à origem do fluoreto e a certa urgência de esclarecimentos desta, os autores deste trabalho estão empenhados na pesquisa em andamento (1989-1992) utilizando além dos métodos hidroquímicos, também modernos métodos isotópicos e de datação de águas subterrâneas.

Estas técnicas são aplicadas em poços com teores anômalos de  $F^-$  seja em funcionamento, seja recém perfurados.

A proposta apresentada é de um estudo integrado de ocorrências de anomalias de  $F^-$  na inteira Bacia do Paraná nos principais aquíferos, o que levará a um maior intercâmbio dos dados, resultados e equipes atuantes.

#### BIBLIOGRAFIA

- Fraga (1989). Comunicação oral.
- Gilboa, Y.; Mero, F. & Mariano, I.B. (1976). The Botucatu Aquifer of South America, Model of Untapped Continental Aquifer. *Journal of Hydrology*. Amsterdam, 29 (1/12): pp. 165-180.
- Kimmelman e Silva, A.A.; Silva, R.B.da; Rebouças, A.C. & Santiago, M.M.F.(1986). Hidrologia isotópica e química do aquífero Botucatu - Bacia do Paraná - Brasil. *Anais do 4º Congr. Bras. Ag. Subt.*, Brasília, 25.
- Kimmelman e Silva, A.A.; Rebouças, A.C.; Santiago, M.M.F. & Silva, R.B.G. da (1989a). Isotopic Study of Aquifer System in the Brazilian Portion of Parana Basin. *Isotope Hydrology Investigation in Latin America. Proceeding of a regional seminar for Latin america on the use of isotope techniques in hydrology*; Salazar, Mexico, 28 september - 2 october 1987. A Technical Document issued by the International Energy Agency, Vienna, pp. 51-71.
- Kimmelman e Silva, A.A.; Rebouças, A.C. & Santiago, M.M.F. (1989b). 14C Analyses of Groundwater from Botucatu Aquifer System in Brazil, *Radiocarbon*, 31(3).
- Lahermo, P. (1987). The occurrence and pathways of abnormally high fluoride concentrations in the environment and their impact on human health in northern Tanzania. Page 30-43 in *Elements in Health and Disease. Proc. on the first Int. Cont. on Elements*.
- Perroni, J.C.A.; Silva, R.B.G.; Hirata, R.C.A. & Dozzi, L.F.S. (1985). Ocorrências de Fluoreto nos Aquíferos da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo. *Atas 5º Simp. Reg. Geol., SBG/SP*, v. 2, pp. 503-514. São Paulo.
- Rebouças, A.C. (1986). Recursos hídricos subterrâneos da Bacia do Paraná. *Análise de previabilidade. Tese de Livre-Docência*, U.S.P., São Paulo, 143p..
- Silva, R.B.G.da (1983). Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu no Estado de São Paulo. *Tese Dout.*, Univ. de São Paulo, 133p..