

**V-019 - ESTUDO HIDROQUÍMICO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA REGIÃO DE SANTA MARIA, NO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL****José Luiz Silvério da Silva⁽¹⁾**

Geólogo- UNISINOS - São Leopoldo/RS/ Brasil/1982. Mestre em Geociências/Geoquímica pela Universidade Federal Fluminense-UFF/Rio de Janeiro/BR-1987. Especialista Gestão Recursos Hídricos/ABEAS/CREA/ Porto Alegre/ 1999. Doutorado em Ciências/Geoquímica UFRGS/ Sandwich Frankfurt am Main /1997, Brasil. Prof. Depto. Geologia UNISINOS/RS/ 1987-1989. Prof. Dep.Geociencias UFSM/1989-.

**Érico Marlon M. Flores**

Químico Industrial-CRQ 5ª Região N°05200629. Doutor em Química/ Professor pesquisador do Departamento de Química/CCNE/UFSM. Coordenador do Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais da UFSM/LAQUIA/Departamento de Química/CCNE/Campus Santa Maria.

Vicente Mariano Bertazzo

Acadêmico de Graduação do curso de Química Licenciatura Universidade Federal de Santa Maria/CCNE Acadêmico de Graduação do curso de Química Industrial de UNISC/Santa Cruz do Sul.

Endereço⁽¹⁾: Unversidade Federal de Santa Maria/ Centro de Ciências Naturais e Exatas/ Campus Universitário/Camobi/ Prédio 17 sala 1605 - Camobi - Santa Maria - RS - CEP: 97119-900 - Brasil - Tel: +55 (xx55) 220-8143 - Fax: +55 (xx55) 220-8207 - e-mail: silverio@base.ufsm.br

RESUMO

Este trabalho apresenta resultados preliminares de estudos hidrogeoquímicos de águas subterrâneas exploradas de poços tubulares distribuídos na Depressão Periférica Gaúcha, pertencentes ao Aquífero Guarani, especificamente as rochas sedimentares Gondwânicas pertencentes as Formações Sanga do Cabral, Santa Maria (Membro Passo das Tropas e Membro Alemoa), Botucatu e Caturrita, de idade Permo-Triássica, pertencentes a Bacia do Paraná no estado do Rio Grande do Sul.

Estudos hidroquímicos de águas subterrâneas prévios na Bacia do Paraná, nos estados de São Paulo, Paraná apontaram ocorrências de teores anômalos de fluoretos, acima dos Valores Máximos Permissíveis (VMP), associando-se a causas tectônicas (lienamentos) e/ou a possível ocorrência de crostas salinas. No estado do Rio Grande do Sul, pesquisas realizadas pela CORSAN, UNISC, LACEN e LAQUIA da UFSM, encontraram teores de fluoretos acima do VMP, atingindo 11,5 mg/L, distribuídos ao longo da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul em rochas sedimentares do Aquífero Guarani. Este trabalho apresenta resultados da qualidade das águas subterrâneas buscando caracterizar as possíveis fontes para inferir a possível origem dos teores de fluoretos acima do VMP nas águas. Os teores de fluoretos no Campus da UFSM, em 9 poços analisados, todos foram inferiores a 0,2 mg/L, dos 29 poços estudados na região de Santa Maria, apenas um apresentou valores acima do VMP. Mas também foram encontrados teores deste elemento acima do VMP, em diversos Municípios situados na Depressão Central do RS. Complementando os estudos da qualidade das águas, encontram-se em fase de realização estudos da composição química das rochas sedimentares, dos cimentos e da mineralogia, através de técnicas petrográficas e geoquímicas, dentre estas o ICP/MS, aberturas parciais e/ou totais (HCl, H₂SO₄, fusões alcalinas) e estudos de fluoretos com eletrodos específicos, Também estão sendo realizados estudos por Difração de Raios-x de calcretes, e de ossos fósseis de répteis, buscando-se fluorapatita, outra técnica é de reação nuclear ressonante. Os resultados de levantamentos bibliográficos e analíticos permitem dizer que estas águas são doces, moles a moderadamente duras, hipotermiais (temperatura < 25°C), predominando em sua composição os íons bicarbonatos e carbonatos. Os teores de sólidos totais dissolvidos na faixa entre 130 até 700 mg/L, indicam serem estas águas pouco mineralizadas. A grande maioria dos poços tubulares estudados encontram-se de acordo com as normas de potabilidade para consumo humano.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrogeoquímica, Águas Subterrâneas, Qualidade, Fluoretos.



INTRODUÇÃO

Dentre os objetivos desta pesquisa foram avaliar a qualidade da água subterrânea consumida pela população urbana e rural da região de Santa Maria, incluindo-se Vila Block além dos Municípios situados na bacia Hidrográfica dos rios Vacacaí-mirim e Vacacaí, incluindo-se de Restinga Seca, Vila Nova do Sul, Arroio do Só. Também foram incluídos municípios na região de abrangência de Santa Maria, incluindo-se São Pedro do Sul, Mata até Taquari, distribuídos na Depressão Periférica do estado do Rio Grande do Sul. Salienta-se que as águas subterrâneas nesta região são utilizadas pela indústria de bebidas (03) e na agricultura irrigada do arroz na região de Santa Maria.

Como hipótese de trabalho buscou-se avaliar os teores de fluoretos nas águas subterrâneas, encontrados em teores anômalos, acima do valor máximo permissível (VMP 0,9 mg/L), confrontando-os com outras regiões sedimentares da Depressão Periférica, tais como na região de Candelária (02), Santa Cruz do Sul (26), Pantano Grande (02), Passo do Sobrado (06), Rio Pardo (01), Venâncio Aires (10) e Vera Cruz (7), resultados obtidos por pesquisadores da UNISC, Bacar (1998); juntamente com análises realizadas pela Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN). O Laboratório de Química Ambiental LAQUIA da UFSM, realizou estudos entre os anos de 1998/99, também encontrou valores acima do VMP, para fluoretos em poços artesianos (07), determinados para o estado do RS, com ênfase na região sedimentar, coberta pela Folha de Santa Maria 1: 100 000 (CPRM, 1993), Restinga Seca (Distrito de São Rafael 4,4 mg/L, Profundidade 120m); no Distrito de Três Vendas 4,9 mg/L (Profundidade 98 m) em Restinga Seca 5,00 mg/L; em Faxinal do Soturno 1,4 mg/L (Prof. 120m); em Arroio do Só 0,87 mg/L (Profundidade 15m). No Município de Santa Maria, na planície aluvial do arroio Verde 0,93 mg/L (Profundidade 98m). Para outras regiões do estado, 1,7 mg/L em Bagé (Prof. 100m), e um valor máximo de 11,5 mg/L em São Gabriel (Prof. 73m). Os resultados da CORSAN indicaram valores de fluoretos acima do VMP em Venâncio Aires, 01 em Vila Nova do Sul, 01 em Restinga Seca, 01 em São Pedro do Sul. Estas ocorrências estão em fase de estudos cadastrais e de reconhecimento geológico e hidrogeocímicos.

Diversos trabalhos anteriores, realizaram estudos hidroquímicos das águas subterrâneas nos estados do Rio Grande do Sul, inclusive com resultados de fluoretos, destacam-se Martins (1979), Abreu (1981), Lobo e Ben da Costa (1998), Bacar (1998), Menegotto e Lisbôa (1999). Na Bacia do Paraná, nos estados de São Paulo, Paraná e Mato Grosso, também apresentaram resultados de fluoretos Giampá e Franco Filho (1982), Gouvêa da Silva et al. (1982), Kimmelman et al. (1990), Fraga e Lisbôa (1990), Fraga (1992) e Araújo et al. (1995).

Este trabalho destaca os resultados da avaliação hidroquímica de 29 poços artesianos, perfurados na região de Santa Maria, estado do Rio Grande do Sul, pertencente a Bacia do Paraná, na zona de transição entre a Depressão Periférica constituída por rochas sedimentares de idades Permo-Cretáceas em contato o Planalto vulcânico (Formação Serra Geral). As rochas sedimentares clásticas apresentam diferentes constituintes minerais, incluindo cimentos carbonáticos, silicosos e também de óxidos de ferro, além de formarem concreções carbonáticas (calcretes). A composição das rochas sedimentares e calcretes foram estudados os elementos maiores, os elementos menores e os ETR, em detalhes por Silvério da Silva (1997). Acredita-se que diversos desses constituintes minerais possam ser os responsáveis pela concentração de cátions e ânions nas águas subterrâneas ou servirem como barreiras geoquímicas, podendo colocá-los em solução na forma iônica, incluindo-se os fluoretos, como resultado das flutuações do pH ao longo do tempo geológico, para condições mais ácidas, dissolvendo os calcretes e/ou reprecipitando-os secundariamente em outros locais.

METODOLOGIA

A base cartográfica teve início no levantamento geológico regional de campo iniciado em 1990 pelo Departamento de Geociências da UFSM em cooperação técnica com Universidades alemãs de Kiel e Frankfurt, utilizando-se cartas topográficas nas escalas de 1: 50 000 e 1: 25 000. Mapa Hidrogeológico da CPRM (1994) em escala 1: 100 000. Localização das coordenadas com o *Global Position System* (GPS).

Estudo geoquímico e mineralógico das rochas sedimentares detalhadas na tese de doutoramento de um dos autores, utilizando técnicas de petrografia óptica, MEV, difração de raios-X, isótopos de oxigênio e carbono, estudos por ICP/MS dos elementos maiores, traços e ETR. Estudos dos calcretes e siltitos por digestão com ácidos concentrados e análises dos teores de fluoretos em eletrodos seletivos. Comparação dos resultados de



concentração dos fluoretos por análises de fragmentos de 3 mm em calcretes e siltitos por reação nuclear ressonante.

Estudos de qualidade das águas foram coletadas 29 amostras de águas de poços artesianos, durante o ano de 1999, localizados em sua maior parte na região metropolitana de Santa Maria (09) e, zona de expansão urbana (16), e em menor proporção na rural (04) proximidades da Vila Block. As análises físico-químicas foram executadas no Laboratório de análises de águas da Universidade Santa Cruz do Sul (UNISC) de acordo com as normas estabelecidas pelo *American Public Health Association (1992)*, buscando-se avaliar a qualidade da água utilizada por uma parcela da população, enfatizando-se estudos sobre fluoretos. Cada ponto de coleta de águas foi localizado pelo uso do *Global Position System (GPS) Garmin 12 XL, personal navigator*. Nestes pontos foram avaliadas as características litológicas e faciológicas de cada unidade, bem como presença de concreções carbonáticas ou silicosas. Vinte e cinco amostras foram analisados os principais parâmetros físico-químicos de classificação de águas (alcalinidade por bicarbonatos, alcalinidade por carbonatos, alcalinidade por hidróxidos, a condutividade elétrica, o pH, a dureza total, os cloretos, o teor de ferro, de fluoretos, de alumínio, nitratos, nitritos e a turbidez. Em 04 amostras, distribuídas na zona rural, foram realizadas medições de condutividade elétrica com Condutivímetro Hanna HI 930000, e teor de fluoretos por potenciometria analisados na UNISC.

Resultados preliminares de 09 poços tubulares foram obtidos no Laboratório de Análises Ambientais da UFSM LAQUIA, pelos autores, serão brevemente apresentados e discutidos.

Os resultados analíticos das águas de poços artesianos foram dispostas em mapa 1: 25 000 SH.22-V.C/1-SE, MI-2965/1-SE de coordenadas 53° 45' 00" até 53° 52' 30" e latitudes 29° 37' 30" e 29° 45' 00". O mapa dos pontos dos poços artesianos foi apresentado em coordenadas UTM, 6 709 000 até 6 715 250 e de 226 250 até 220 250. Utilizou-se a carta de unidades geotécnicas de Santa Maria, na mesma escala 1: 25 000 Maciel Filho (1990) para as avaliações geológicas, além de campanhas geológicas de campo.

O Total de Sais Dissolvidos (TSD), foi obtido pelo valor de condutividade elétrica expresso em $\mu\text{S}/\text{cm}$ multiplicado por uma constante 0,65; expressando-se em (mg/L) CPRM (1994), a classificação utilizada para a qualidade de águas é a adotada no *United States Geological Survey Water paper 2220 (1983)*. Esta classificação foi adotada para outros parâmetros como na avaliação da dureza em equivalentes de CaCO_3 em (mg/L).

Levantamento bibliográfico dos cadastros técnicos da Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN) e da Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais (CPRM) Projeto (SIAGAS) para avaliação dos perfis de poços, vazões e outros parâmetros analisados e cadastrados, para as diversas regiões do estado.

RESULTADOS

Os resultados obtidos em relação aos 29 poços tubulares estudados na região de Santa Maria são apresentados nas tabelas 1 e 2.

Na tabela 01 são apresentados os resultados de 25 análises de águas de poços subterrâneos. Observa-se que a profundidade dos poços variou entre 80 e 170m. A alcalinidade por carbonatos, variou entre 47,9 até 209,7 mg/L, portanto abaixo do Valor máximo permissível (VMP), de acordo com a legislação federal. A alcalinidade por carbonatos variou entre 0,0 até 32,0 mg/L, portanto todos os valores abaixo do VMP. A alcalinidade por hidróxidos foi ausente, todas amostras apresentaram valor zero, por isto não foram apresentadas. A concentração de Al foi variável entre 0,00 até 0,040 mg/L, todas amostras abaixo do VMP. A dureza total expressa em equivalentes de CaCO_3 , apresentou 17 amostras de águas subterrâneas consideradas moles, e 8 amostras consideradas moderadamente duras. O TSD variou entre 130 até 446 mg/L, considerando-se todas as amostras de águas doces. Os teores de cloretos variaram entre 0,5 a 38,61 mg/L, sendo considerados todos abaixo do VMP. Os teores de Fe total, variaram entre 0,0 até 1,48 mg/L, destes 24 amostras ficaram abaixo do VMP e apenas uma com Fe total acima do VMP, esta amostra também indicou valores elevados de turbidez. Os valores de turbidez, variaram entre 0,00 até 19,50 UNT indicando valores de 20 amostras abaixo do VMP, três na faixa considerada aceitável VMP e duas amostras apresentaram valores acima do VMP. Os valores de concentração de nitratos variaram entre 0,12 até 11,30 mg/L, destes 24



amostras apresentaram valores abaixo do VMP e apenas uma acima do VMP. O potencial hidrogeniônico variou entre um mínimo de 5,8 até 8,5, sendo que 10 amostras foram consideradas ácidas, uma neutra e 14 foram alcalinas.

O potencial hidrogeniônico (pH) variou entre um mínimo de 5,8 até 8,5, sendo que 10 amostras foram consideradas ácidas, uma neutra e 14 foram alcalinas. De acordo com a resolução 20 do CONAMA, considera-se como águas doces, moles, potáveis.

Os teores de fluoretos apresentaram baixa concentração e em apenas uma amostra foi superior ao valor máximo permitido, pela legislação do estado do Rio Grande do Sul de 0,9 mg/L de F⁻ (Portaria N° 10/99 de 27/08/99).

Os resultados referentes a 04 poços artesianos, situados na zona rural do Município de Santa Maria, distribuídos na Bacia Hidrográfica do rio Vacacaí, podem ser visualizados na tabela 2.

Tabela 1- Resultados físico-químicos de análises de águas de 25 poços subterrâneas da Folha de Santa Maria.

N°	Coo22J/ UTM	Prof. (m)	Alc.B mg/L	Alc.C mg/L	pH	TSD(mg/L	F ⁻ mg/L	Cl ⁻ mg/L	Durez mg/L	Ferro mg/L	Nitrat mg/L	Turb. UNT	Al mg/L
1	0227193 6715003	110	209,7	0,0	7,7	319	0,1	5,9	88,3	1,48	0,42	19,50	0,000
2	0226485 6714077	80	136,6	10,6	8,3	226	0,0	3,6	7,3	0,00	0,30	0,40	0,000
3	0226536 6712992	95	137,7	10,6	8,4	246	0,2	6,4	3,9	0,00	0,30	0,72	0,000
4	0226463 6712262	128	137,6	6,4	8,1	237	0,1	6,4	4,7	0,00	0,30	0,82	0,000
5	0226463 6710764	90	128,1	0,0	7,9	224	0,1	5,5	4,6	0,00	0,33	0,69	0,040
6	0227830 6710658	82	109,1	0,0	7,6	161	0,0	1,4	21,8	0,00	0,12	0,19	0,000
7	0228259 6712346	115	134,5	0,0	7,5	298	0,0	21,8	84,9	0,03	3,70	1,14	0,000
8	0228851 6711002	84	104,8	0,0	7,7	155	0,0	0,9	1,3	0,00	0,21	0,00	0,013
9	0228961 6712379	110	58,3	0,0	6,0	243	0,0	19,5	72,1	0,13	11,30	0,27	0,029
10	0228355 6714048	95	89,0	0,0	6,6	175	0,0	8,6	50,3	0,00	2,10	0,03	0,000
11	0228773 6713711	85	61,4	0,0	6,8	215	0,0	22,7	31,0	0,00	7,8	1,29	0,000
12	0228637 6713125	108	58,6	0,0	6,0	246	0,2	28,1	81,7	0,01	5,67	1,19	0,018
13	0230102 6712054	140	86,3	0,0	6,4	130	0,2	0,9	9,7	0,01	1,09	0,00	0,007
14	0228083 6712864	120	98,0	0,0	6,8	225	0,2	13,6	76,3	0,00	4,72	0,00	0,007
15	0228621 6712704	130	88,4	0,0	7,0	240	0,2	23,6	85,0	0,00	5,11	0,32	0,013
16	0228480 6711747	110	142,8	10,6	8,2	243	0,3	7,7	4,4	0,00	0,50	0,00	0,007
17	0227705 6711126	95	123,0	6,4	8,00	200	0,3	3,0	6,4	0,00	0,76	0,00	0,007
18	0226987 6710049	85	122,5	0,0	7,3	166	0,2	0,5	38,6	0,00	0,24	0,00	0,007
19	0227278 6709587	98	158,7	0,0	7,4	326	0,4	29,5	11,4	0,01	0,33	0,15	0,002
20	0228710 6712791	105	85,2	0,0	5,8	281	0,2	28,1	92,4	0,00	5,67	0,00	0,028
21	0227399 6712823	170	217,2	32,0	8,5	446	1,0	38,61	4,5	0,00	0,38	0,13	0,000
22	0228281 6712990	100	82,0	0,0	6,5	241	0,2	19,1	79,2	0,02	5,32	0,25	0,013
23	0227780 6712457	112	66,0	0,0	6,8	170	0,2	15,9	45,9	0,01	5,32	0,00	0,007
24	0227396 6711801	110	143,8	0,0	7,8	264	0,2	12,3	57,7	0,01	1,13	0,34	0,002
25	0228235 6712054	115	47,9	0,0	6,5	162	0,2	6,8	50,8	0,11	5,67	5,02	0,028



Obs. Alcalinidade por bicarbonatos (Alc. B), alcalinidade por carbonatos (Alc. C), Al alumínio, Cl⁻ cloretos, Dureza total (Dur.), Ferro, F⁻ (fluoretos), nitratos (nitrat.), pH, turbidez (UNT) e Total de Sólidos Dissolvidos (TSD), Coordenadas UTM dos poços.

Os resultados referentes aos 04 poços tubulares situados na zona rural do Município de Santa Maria, Vila Block, podem ser visualizados na tabela2.

Pela observação destes resultados, conclui-se que a água do poço n°26, localizado na Vila Block, em terrenos da Formação Estrada Nova, apresenta água com características doces, menor do que 1000 mg/L. Todos os resultados de concentração do íon F⁻ foram abaixo da faixa considerada como padrão de potabilidade, isto é abaixo do VMP, Portaria 10/99, devendo àqueles usuários de águas subterrâneas tomarem medidas para equilibrar esta deficiência natural, principalmente no consumo de águas pelas crianças.

Da avaliação destes resultados pode-se concluir que as águas subterrâneas coletadas em profundidades entre (80 a 170m) são classificadas como potáveis, hipotermiais (<25° C), moles, sendo cátion Cálcio o mais importante, secundariamente ocorrem Na⁺, K⁺ e Mg²⁺. O ânion bicarbonato apresentou maior concentração e secundariamente o carbonato. Os teores de sais totais dissolvidos (TSD) oscilaram entre 130 a 446 mg/L na região de Santa Maria, atingindo um máximo de 700 mg/L na Vila Block (município de Formigueiro), onde afloram concreções carbonáticas (calcretes) pertencentes a Formação Estrada Nova.

Tabela 2- Resultado obtidos de 4 poços tubulares na zona rural, situados na Vila Block.

Nº poço	Coordenada UTM	F ⁻ (mg/L)	TSD (mg/L)	Formação	Litologia	Profundidade (m)
26	241 084 6 677 785	0,1	700	Estrada Nova	Calcretes, diques diabásio	80
27	236 331 6 687 215	0,1		Estrada Nova	Ar.Finos + Calcretes, diques diabásio	80
28	241 033 6 678 477	0,4		Sanga do Cabral	Arenito fino c/Cimento calcítico	36
29	229 813 6 705 927	0,0		Santa Maria (M. Passo das Tropas)	Arenitos grossos	81

Informa-se que nem todas as residências unifamiliares da Vila Block, são servidas por água da CORSAN, que naquela localidade abastece o núcleo central, com águas de poços tubulares. O TDS avaliado na água servida pela CORSAN, foi de 600 mg/L, portanto doces. Salienta-se que alguns moradores da região, abastecidos por poços tubulares de suas propriedades, reclamam não raramente, sofrerem choques elétricos durante o banho de Chuveiro, outros reclamam de problemas laxativos. Algumas donas de casa acham que as panelas de alumínio não ficam bem lavadas. Há formação de crostas carbonáticas nas resistências dos chuveiros. Neste local ocorrem concreções carbonáticas na Formação Estrada Nova aflorante naquela região. Algumas águas apresentam gosto levemente salgado. Os calcretes encontram-se em fase de laminação e descrição petrográfica de seus constituintes minerais, e de estudos por DRX.

Resultados preliminares obtidos pelo LAQUIA, durante o ano 2000, de análises de 09 poços tubulares no Campus da UFSM, em rochas sedimentares do Aquífero Guarani (Formação Santa Maria), em profundidades entre 43 e 128 m, pode-se dizer que: todos os poços apresentaram valores muito baixos de fluoretos, < 0,2 F⁻ mg/L, a faixa de pH oscilou entre 5,9 até 9,0 sendo que sete águas de poços tubulares, foram ácidas e apenas duas foram alcalinas. O índice de cor variou entre zero até 2,5 Pt/L. A turbidez variou entre 0,36 até 8,1 UNT. Os cloretos variaram entre 1,4 até 5,9 mg/L. A dureza total expressa em CaCO₃ 3,8 até 37,4 mg/L portanto moles. Os teores de Cálcio variaram entre 1,3 até 13 mg/L. Os teores de Magnésio variaram entre 0,10 até 1,51 mg/L. Os teores de Ferro variaram entre 0,08 até 0,10 mg/L. Os teores de oxigênio oxidável na forma de matéria orgânica (DQO- KMnO₄), variaram entre zero até 0,9mgO₂/L. De acordo com a Legislação Portaria 36 do Ministério da Saúde, a maior parte das amostras encontram-se de acordo com os padrões de potabilidade.



Buscando-se inferir a fonte de fluoretos que apresentaram valores acima do VMP, foram realizados estudos de digestão de calcretes e de siltitos da Formação Santa Maria, amplamente distribuídos na Depressão Periférica do Estado do Rio Grande do Sul. Os calcretes foram tratados com HCl_{conc} a frio, os quais forneceram valores de fluoretos muito baixos, inferiores a 0,2 mg/L. Novos testes estão sendo executados com digestão com $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{conc}}$ a quente em sistema de destilação até 180°C. Também foram encaminhadas amostras para análises de fluoretos em calcretes e siltitos por reação nuclear ressonante na UFRGS/ Porto Alegre.

Através dos resultados obtidos na CORSAN para as cidades de São Pedro do Sul e Mata, abastecidas por poços tubulares que extraem águas do Aquífero Guarani, os valores de fluoretos estavam quase todos abaixo da faixa recomendável 0,6-0,9 mg/L pela portaria 10/99, apenas um acima do VMP. Em São Pedro do Sul, dos sete poços tubulares estudados, a faixa de concentração variou de zero até 0,5 mg/L, um deles apresentou 10mg/L (Poço G261), enquanto que na cidade da Mata, em quatro poços tubulares, o fluoreto variou entre zero até 0,3 mg/L. Já na região de Vila Nova do Sul, dos sete poços perfurados por esta companhia, 5 foram secos, um com fluoreto 2,8 mg/L (Poço VNS 3, Prof. 106 m), e noutro o fluoreto não foi avaliado. Os poços tubulares citados distribuem-se na Depressão Periférica do estado do Rio Grande do Sul.

CONTINUIDADE DOS TRABALHOS

Pretende-se realizar estudos da concentração de fluoretos em águas superficiais de rios e arroios da região, para obter-se um valor médio das águas de superfície, que circulam nos diferentes tipos rochosos (vulcânicos e/ou sedimentares, com ou sem cimento carbonático). Avaliar-se a concentração de F^- em concreções carbonáticas (calcretes), em rochas sedimentares contendo argilominerais (ilitas) da Formação Santa Maria, em fase de execução. Estudos de Difração de raios-X (DRX) em ossos fósseis de répteis, muito comuns nas rochas sedimentares argilosas, para testar a ocorrência de hidroxiapatita, formada durante o processo de substituição do tecido ósseo original, e de ocorrência ainda desconhecida na Depressão Periférica Gaúcha, inclusive nas áreas estudada pela UNISC, com teores elevados de fluoretos em águas subterrâneas. Avaliar a concentração de fluoretos em diques vulcânicos, que cortam discordantemente, outras rochas da Bacia do Paraná, lançando-se mão das técnicas de sensoriamento remoto para avaliar a real potencialidade das lineações participarem de alguma maneira nas concentrações de fluoretos em águas, conforme ocorre em São Paulo, Paraná e Mato Grosso.

Ampliar os resultados de estudos hidroquímicos em águas subterrâneas para confeccionar um banco de dados e um cadastro dos poços. Estudos de monitoramento estão já em fase inicial, no Campus da Universidade Federal de Santa Maria, abastecida por 19 poços artesianos, bem como na bacia hidrográfica dos rios Vacacaí e Vacacaí-mirim, abrangendo 13 Municípios. Análises da CORSAN indicaram valores de fluoretos acima do VMP nos Municípios de Vila Nova do Sul (transição entre rochas sedimentares para rochas graníticas), Restinga Seca (rochas sedimentares), Venâncio Aires, Vera Cruz, todos pertencentes ao Aquífero Guarani, a serem pesquisados futuramente.

CONCLUSÕES

A composição química das águas subterrâneas esta diretamente relacionada as variáveis físico-químicas, as pressões parciais dos gases, a composição das rochas, a mineralogia, ao grau de cimentação e ao tipo de cimento, calcítico ou silicoso, das taxas de porosidade e de permeabilidade, bem como também as atividades da vegetação, raízes, dos paleossolos, formados num tempo não atual, numa escala de tempo geológico, capazes de fornecerem elementos para formarem concreções carbonáticas ou silcretos nos solos.

Os resultados de fluoretos obtidos em poços tubulares, encontraram-se em sua maior parcela abaixo da faixa recomendável pelo estado do Rio Grande do Sul 0,6-0,9 mg/L, indicando que devem ser realizados complementos com este elemento nas águas de abastecimento público.

Hipóteses sobre a origem das concentrações de fluoretos em águas subterrâneas do Aquífero Guarani na Região da Bacia Hidrográfica do Rio Vacacaí e Vacacaí-Mirim, no Estado do Rio Grande do Sul:



Os calcretes existentes em certas fácies da Formação Santa Maria (Membro Alemoa) de ampla distribuição na Depressão Periférica Gaúcha, as quais poderiam servir de Barreiras Geoquímicas para o íon fluoreto, tornar-se uma fase complexada aos minerais calcícticos descritos. Em função das flutuações do pH das águas subterrâneas em seus fluxos no aquífero, na faixa de acidez dissolveriam parte dos calcetes liberando o fluoreto para as águas. Dos nove poços tubulares estudados no CAMPUS da UFSM, 07 foram de águas levemente ácidas (pH 5,9-6,5) e somente duas alcalinas. Trabalhos de Jacks et al 1993 apud (Jacks, Battacharya & Singh, 1999) reportaram valores de até 1% do íon fluoreto em calcetes da Índia.

Existência de micas pretas (flogopitas e/ou biotitas) em rochas sedimentares da Formação Rosário do Sul e/ou Sanga do Cabral poderiam ao serem alteradas, liberar os fluoretos contidos na sua estrutura cristalina, para as águas subterrâneas. Trabalho inicial de Sartori, Silvério da Silva e Kawashita (1995) estudaram isotopicamente estas micas, as quais estão em fase inicial de estudos por Difração de raios-X no Departamento de Geociências da UFSM. Informa-se que esta formação tem ampla distribuição na Depressão Periférica do estado do Rio Grande do Sul.

Extensas ocorrências de ossos fósseis de répteis Triássicos da Formação Santa Maria (M. Alemoa) podem conter fluorapatita, de acordo com Klement 1935 apud Wedephol (1972). Os ossos de fósseis répteis Triássicos, distribuem-se na Depressão Periférica do estado do Rio Grande do Sul, numa linha aproximadamente de rirreção leste-oeste, entre os Municípios de Taquari até Mata. Estes materiais encontram-se em fase de estudos por DRX/UFSM. Podem ser estudados futuramente em lâminas delgadas por microsonda eletrônica para serem avaliados os teores fluoretos nas várias fases minerais constituintes.

Existência de um magmatismo tardio na forma de diques vulcânicos que recortam diversas unidades sedimentares do Aquífero Guarani. Não foi identificada até o momento fluorita em escala de afloramentos, mas necessita-se de maiores estudos mineralógicos destes corpos. Estudos em lâminas delgadas em microsonda eletrônica são sugeridos. Também análises químicas totais para fluoretos e/ou estudos por reação nuclear ressonante (UFRGS) em amostras sólidas. A situação tectônica do aquífero na Borda da Bacia do Paraná, na Depressão Periférica Gaúcha. Salienta-se que no Uruguai existe magmatismo Jurássico contendo fluoritas.

Os argilominerais dos tipos ilitas e I/S são predominantes nos siltitos e argilitos da Formação Santa Maria (M. Alemoa) e também fazem parte de outras seqüências sedimentares. De acordo com Allmann & Koritnig apud (Wedephol, 1972) os argilominerais especialmente as ilitas di e tri-octaédricos, são especialmente importantes. Minerais hidratados, como os argilominerais contendo hidroxilas podem ser substituídas pelos íons fluoreto de raios iônicos compatíveis, F^- tem raio iônico 1,33 Å e o íon OH 1,40 Å. Citam trabalhos de Hübner 1969 b que relacionou as reações de troca e adsorção que ocorrem durante o intemperismo são sobrepostas pelos processos de decomposição química dos silicatos em camadas. Em ambientes ácidos, a decomposição química e a troca-adsorção agem em direções opostas. A adsorção do fluoreto prevalece em águas ácidas, enquanto que em ambientes alcalinos é favorecida a adsorção do fluoreto. Ainda não são conhecidos valores de fluoretos em solos, rochas sedimentares, rochas ígneas, águas superficiais no Brasil.

Os estudos de concentração de fluoretos nos solos ou siltitos estão em fase inicial em Santa Maria e na UFRGS. Os baixos valores encontrados de fluoretos <0,2 mg/L nos siltitos e calcetes, pode ser devido a uma digestão parcial com HCl concentrado à frio não ter sido efetiva. Estuda-se a abertura com ácido sulfúrico concentrado à quente (180° C) em sistema fechado por destilação. Outro fator pode relacionar-se a interferência do Alumínio presente nestas amostras em concentrações superiores a 1%. De acordo com Drever (1982) "cálculos envolvendo Al dissolvido são complicados pelo fato do Al formar fortes complexos com o íon fluoreto e matéria orgânica dissolvida, além dos complexos de sulfato também poderem ser significativos. Metodologias tem sido desenvolvidas para avaliar os complexos organicamente complexados de Al de complexação inorgânica (e.x. Driscoll, 1982; Johnson et al., 1981; LaZerte, 1984; Seipet et al. 1984) e que acuradas mensurações de fluoretos dissolvido são necessárias para avaliar a complexação do íon fluoreto. As concentrações de íon fluoretos bem menores do que 1 mg/L são importantes para a especiação do Al. A especiação do Al torna-se importante para os cálculos químicos e nos estudos de toxidez". Por outro lado salienta-se que estudos preliminares de Al nas águas indicaram desde concentração zero, na maioria das amostras até 0,040 mg/L, isto é, teores muito baixos deste elemento.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABREU, I.B. 1981 Estudo hidrogeoquímico das águas subterrâneas do estado do Rio Grande do Sul. Dissertação de mestrado, IPH, UFRGS, Porto Alegre, 69p.
2. ADELANTADO, G. J. V. , MARTINEZ, V. P., MORENO, A C., REIG, F. B. Spectrophotometric determination of fluoride in fluoride-bearing minerals after decomposition by fusion with sodium hydroxide. *Talanta*, vol. 32, Nº3,, pp.224-226, 1986.
3. ARAÚJO, L. M.; FRANÇA, A. B.; POTTER, P. E. 1995 Arcabouço hidrogeológico do aquífero Gigante do Mercosul (Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai): Formações Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Misiones e Tacuarembó. 9º Encontro de perfurados de poços. Curitiba, 1995, p. 110-120.
4. 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).
5. 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.-006903.
6. 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.
7. CELLIGOI, A. & DUARTE, U. Aspectos hidrogeoquímicos da Formação Serra Geral em Londrina-PR. Anais do 7º Congresso Brasileiro de águas subterrâneas. p .425-433.
8. CLEMENTS, R. L., SEEGEANT, G. A. and WEBB, P. J. The determination of fluoride in rocks and minerals by a Pyrohydrolytic Method. *Analyst*, Januari, 1971, vol. 96, pp. 51-54.
9. COMPANHIA DE PESQUISAS E RECURSO MINERAIS/CPRM 1997 Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações Fortaleza: CPRM, LABHID-UFPE, 412p: il. .
10. COMPANHIA DE PESQUISAS E RECURSO MINERAIS/CPRM/ PROGRAMA DE LEVANTAMENTO GEOLÓGICOS BÁSICOS DO BRASIL, Mapa Hidrogeológico, escala
11. DIÁRIO OFICIAL DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL, PORTARIA Nº 10/99 27/08/99
12. FABBRI, B. and DONATI, F. Sample fusion at low temperature for the Potentiometric Determination of fluorine in silicate materials. *Short Papers*. December, 1981, p. 1538-1541.
13. 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.
14. GIAMPÁ, C. E. Q. & FRANCO FILHO, F.W.B. 1982 Modo de ocorrência dos fluoretos nas águas subterrâneas da Formação Serra Geral- Constatação em Santa Albertina-São Paulo, Anais do 2º Cong. Brasileiro de águas subterrâneas, Salvador, setembro, p.299-304
15. GOUVÊA DA SILVA, R.B. 1983 Estudo hidrogeoquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu no estado de São Paulo, Tese de doutoramento. Instituto de Geociências, USP, 133p, 9 pranchas.
16. GOUVÊA DA SILVA, R.B.; DIOGO, A.; FRAIHA JUNIOR, S. 1982 Características hidrogeoquímicas do aquífero Botucatu no estado de São Paulo, Anais do 2º Congresso Brasileiro de águas subterrâneas, Salvador, setembro, p.411-419.
17. 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 fluoreto no sistema aquífero Botucatu-Pirambóia, na Bacia do Paraná. 6º Congresso Brasileiro de águas subterrâneas, Porto Alegre, RS, Anais ABAS, 1, Nº53, p.107-111.
18. 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.
19. LOBO, 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, Brasil. *Revista Tecnológica*, vol.2 nº2: UNISC, Universidade de Santa Cruz do Sul, jul/dez.
20. MACHADO, J. L. F. Resposta aquífera das litologias Gondwânicas na Região de Santa Maria, RS. *Ciência e Natura*, Santa Maria, 12; 123-126, 1990.
21. MACIEL FILHO, C. L. 1990 Carta Geotécnica de Santa Maria- Imprensa universitária UFSM, Série mapas, 1; 25 000.



22. MACIEL FILHO, C. L.; SARTORI, P. L. P.; MENEGOTTO, E.; GASPARETO, N. G. L.; VEIGA, P. & MEDEIROS, E. R. 1988. Mapa geológico da Folha de Camobi e Folha de Santa Maria. RS 1 : 50.000, texto explicativo, UFSM, Santa Maria, p. 10.
23. MAPA GEOLÓGICO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL, Escudo Sul- Riograndense 1: 600 000, 1º Distrito Regional do D.N.P.M. escala 1: 1 000 000, ano 1989.
24. MAPA GEOLÓGICO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL, Ministério da Educação e Cultura, Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, escala 1: 1 000 000, 1974.
25. Mapa Hidrogeológico Folha de Santa Maria, Projeto Mapas de previsão de recursos hídricos subterrâneos, Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil (PLGB), CPRM, escala 1: 100 000, 1994.
26. 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.
27. MAXWELL, J. A Rock and Mineral Analysis, volume 27, Interscience Publishers, 1968, 584p.
28. MENEGOTTO, E. & LISBÔA, N. A. 1999 Condicionantes geoquímicos do sistema aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul, Brasil. Anais do V Cong. De Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa e VII Congresso Brasileiro de Geoquímica, Salvador, p.134-136.
29. NEWMAN, A. C. D. A simple apparatus for separating fluoride from aluminosilicates by Pyrohydrolysis. Analyst, December, 1968, vol. 93. Pp.827-831.
30. RAMOS, A. N. & FORMOSO, M. L. L. 1975. Argilominerais das Rochas Sedimentares da Bacia do Paraná. **Ciência Técnica do Petróleo, Seção Exploração de Petróleo N-9**, CENPES/PETROBRÁS, Rio de Janeiro. p. 72, ilustrado.
31. REBOUÇAS, A. DA C.; BRAGA, B. & TUNDISI, J. G. 1999. Águas Doces no Brasil. Academia Brasileira de Ciências, Instituto de Estudos Avançados da USP. p. 117-151 ROSA FILHO, E.F.; FORLIN, M. & XAVIER, J. M. 1998. Informações Básicas sobre a Distribuição do Sistema Aquífero Guarany nas Regiões Sul e Sudeste do Brasil. A ÁGUA EM REVISTA, revista téc. e informativa da CPRM, Ano VI, Número 10, Junho, p.23-26.
32. RÜEG, N. R. 1975 Modelos de variação química na província basáltica do Brasil Meridional. Características de Teor, Distribuição geográfica e Diferenciação, Instituto Geoc. USP, Tese de doutorado, 2 vol.: vol.1 215p. e vol.2, 94p.
33. 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, PORTO ALEGRE, Boletim de Resumos Expandidos. p. 111-113.
34. SILVÉRIO DA SILVA, J. L. & CALARGE, L. M. 1990. Ocorrência de chuvas ácidas e entradas atmosféricas de Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ Em Tramandaí, Osório e São Leopoldo, RS. **Acta Geologica Leopoldensia**. v. 30, n. XIII, p. 279-296.
35. SILVÉRIO DA SILVA, J. L. & GARCIA, A. J. V. 1993. Avaliação Petrológica preliminar de Arenitos das Formações mata e Santa Maria (Membro Passo da Tropas) na região de Santa Maria, RS. **Acta Geologica Leopoldensia**. v. 38, n. XVI, p. 199-223.
36. SILVÉRIO DA SILVA, J. L. & GARCIA, A. J. V. 1993. Avaliação Petrológica preliminar de Arenitos das Formações mata e Santa Maria (Membro Passo da Tropas) na região de Santa Maria, RS. **Acta Geologica Leopoldensia**. v. 38, n. XVI, p. 199-223.
37. SILVÉRIO DA SILVA, J. L. & MENEGOTTO, E. 1991. Cristalinidade das Illitas em Rochas Sedimentares Mesozóicas das Folhas de Camobi e Santa Maria, RS. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, (III) SP/91, São Paulo. Res. Expandido. Anais, v. 2, p. 687-690.
38. 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. Res. exp.. Anais v. 2, p.583-586, Outubro.
39. 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. Res. exp.. Anais v. 2, p.599-602, Outubro.
40. 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.



41. SILVÉRIO DA SILVA, J. L. 1999 Cadastro dos recursos hídricos subterrâneos na Bacia Hidrográfica do rio Vacacaí e Vacacaí-Mirim, Estado do Rio Grande do Sul, Monografia de Especialização em Gestão dos Recursos Hídricos. ABEAS, 20p, inédita.
42. SILVÉRIO DA SILVA, J. L.; MENEGOTTO, E. & MEDEIROS, E. R. 1990. Avaliação preliminar dos Argilominerais das Folhas de Camobi e Santa Maria, RS. **Ciência e Natura**. v. 12, p. 127-132.
43. SULCEK, Z. L. & POVONDRA, P. Methods of decomposition in inorganic analysis, Florida, 1989, p. 325.
44. UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, Water Supply Paper 2220, Hidrologia Básica de Água Subterrânea, Tradução de Mário Wrege e Paul Potter, Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS, ABAS, Porto Alegre, 1983, p. 84.
45. WEDEPOHL, K. W.; CORRENS, C. W.; SHAW, D. M.; TUREKIAN, K. K. & ZEMANN, J. 1972. **Handbook of Geochemistry**. Springer-Verlag Berlin, p. 56-A-2.
46. WHITEHEAD, D. and THOMAS, J. E. Use of nebulizer in Pyrohydrolytic decomposition of silicate materials of fluorine and chlorine. Anal. Chem. 1985, 57, 2421-2423.