

## RESSALVA

Atendendo solicitação da autora,  
o texto completo desta dissertação  
será disponibilizado somente a partir  
de 20/04/2022.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JULIO DE MESQUITA FILHO"  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS



**CAROLINA STAGER QUAGGIO**

**VARIAÇÕES NAS RAZÕES ISOTÓPICAS  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$   
NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA PORÇÃO NORTE  
DO SISTEMA AQUÍFERO GUARANI**

**Rio Claro (SP)**

**Abril/2021**



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JULIO DE MESQUITA FILHO"  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS



CAROLINA STAGER QUAGGIO

**VARIAÇÕES NAS RAZÕES ISOTÓPICAS  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  NAS ÁGUAS  
SUBTERRÂNEAS DA PORÇÃO NORTE DO SISTEMA AQUÍFERO  
GUARANI**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente - Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

**Orientador**  
Prof. Dr. Didier Gastmans

Rio Claro (SP)

Abril/2021

Q1v Quaggio, Carolina Stager  
Variações nas razões isotópicas  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$  nas águas subterrâneas da porção norte do Sistema Aquífero Guarani / Carolina Stager Quaggio. -- Rio Claro, 2021  
95 p. : il., tabs., fotos, mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro  
Orientador: Didier Gastmans

1. Sistema Aquífero Guarani. 2. Isótopos de Estrôncio.  
3. Modelo de Mistura Bayesiano. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

**CAROLINA STAGER QUAGGIO**

**VARIAÇÕES NAS RAZÕES ISOTÓPICAS  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  NAS ÁGUAS  
SUBTERRÂNEAS DA PORÇÃO NORTE DO SISTEMA AQUÍFERO  
GUARANI**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente - Instituto e Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

**Comissão Examinadora**

Prof. Dr. DIDIER GASTMANS (orientador)  
CEA / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. LUCAS VERISSIMO WARREN  
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Profa. Dra. VERIDIANA TEIXEIRA DE SOUZA MARTINS  
IGc / USP/São Paulo (SP)

Conceito: aprovado.

Rio Claro, 20 de abril de 2021

Para aqueles que me ensinaram a ser  
a melhor versão de mim mesma.

Meus pais, Gloria e Silvio.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Gloria e Silvio, e aos meus irmãos, Fabiana e Lucas, pelo amor, motivação e apoio incondicional ao longo de toda a jornada. A toda minha família, avós, tios, tias, primos e meus padrinhos pela torcida e incentivos. Ao meu Abuelo Patricio (in memoriam), que acompanhou de perto meu trabalho e sempre torceu pelo sucesso de sua neta engenheira.

Ao Diego, pelo carinho, compreensão e companheirismo em todos os momentos. Aos amigos da vida, Amanda, Carolina (Danone), Gabriella (Rods), Filipe (Don), Larisse (Pocahontas) e Letícia (Jaú) pelos conselhos e zueiras.

Ao Prof. Dr. Didier Gastmans, orientador, professor e amigo, por acreditar neste trabalho e em mim. Obrigada pela paciência, oportunidades, ensinamentos acadêmicos e humanos.

Aos amigos da pós-graduação e parceiros de laboratório (go LARHIA!), Ludmila, Vinícius, Sebastian, Lucas Santarosa, Lia e Camila, pela troca de ideias, discussões acadêmicas, conhecimentos e principalmente pelas risadas, brincadeiras e bonde do café. Ao Marquinhos, pelas viagens e histórias.

Aos que contribuíram para a realização desse trabalho, os funcionários da SANESUL no Mato Grosso do Sul, da SABESP em Presidente Prudente (SP), do Solar das Águas Quentes em Maringá (PR), do Jurema Thermas em Iretama (PR) e do Anila Thermas em Francisco Beltrão (PR). Agradeço também aos funcionários do Centro de Estudo Ambientais (CEA) da UNESP Rio Claro, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Processo 130944/2019-0) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (Processo 2018/06666-4), pelo apoio técnico e financeiro.

A todos aqueles que, embora não citados, contribuíram de alguma forma nesta importante etapa e conquista.

O agora é tudo que tenho  
O passado já não existe mais  
E o futuro ainda não me pertence  
(@meuamigo.imaginario)



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>18</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>19</b>
<b>3.1 Isótopos de Estrôncio</b>	<b>19</b>
<b>3.2 Sistema Aquífero Guarani (SAG)</b>	<b>22</b>
3.2.1 <i>Arcabouço geológico</i>	24
3.2.2 <i>Geometria e aspectos hidrodinâmicos</i>	27
3.2.3 <i>Evolução hidrogeoquímica</i>	32
<b>4 METODOLOGIA</b>	<b>37</b>
<b>4.1 Levantamento bibliográfico</b>	<b>37</b>
<b>4.2 Coleta de dados</b>	<b>38</b>
4.2.1 <i>Determinação dos isótopos de estrôncio</i>	38
<b>4.3 Campanha de amostragem</b>	<b>39</b>
<b>4.4 Tratamento dos dados</b>	<b>42</b>
4.4.1 <i>Avaliação hidroquímica</i>	44
<b>4.5 Modelagem espacial</b>	<b>45</b>
<b>4.6 Modelo de mistura Bayesiano</b>	<b>45</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>47</b>
<b>5.1 Caracterização do banco de dados</b>	<b>47</b>
<b>5.2 Modelagem geoquímica</b>	<b>50</b>
5.2.1 <i>Equilíbrio em carbonatos</i>	51
5.2.2 <i>Equilíbrio em silicatos</i>	55
<b>5.3 Isótopos de Estrôncio</b>	<b>57</b>
5.3.1 <i>Correlações hidroquímicas</i>	58

<i>5.3.2 Distribuição espacial</i> .....	60
<i>5.3.3 Fontes de <sup>87</sup>Sr nas águas subterrâneas do SAG</i> .....	63
<i>5.3.4 Evolução hidrogeoquímica ao longo de linhas de fluxo</i> .....	66
<i>5.3.5 Modelo de mistura Bayesiano</i> .....	73
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	<b>78</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>81</b>
<b>ANEXO I – Dados estratigráficos, hidroquímicos e autores</b> .....	<b>89</b>
<b>ANEXO II – Detalhe dos artigos de referência</b> .....	<b>94</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Curva secular para a variação da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  da água do mar.
- Figura 2. (a)** Mapa hidrogeológico simplificado do Sistema Aquífero Guarani (SAG). **(b)** Seções geológicas.
- Figura 3.** Mapa de isopacas do Sistema Aquífero Guarani (SAG) na área de estudo.
- Figura 4.** Mapa potenciométrico do Sistema Aquífero Guarani (SAG) na área de estudo.
- Figura 5.** Modelo conceitual hidrogeoquímico do Sistema Aquífero Guarani.
- Figura 6.** Fluxograma apresentando o desenvolvimento do trabalho e os métodos aplicados.
- Figura 7.** Esquema representativo da determinação de parâmetros in situ e coleta de amostras.
- Figura 8.** Esquema representativo da descontaminação dos frascos antes da coleta.
- Figura 9.** Poços das amostras selecionadas para determinação da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .
- Figura 10.** Localização dos poços estudados do Sistema Aquífero Guarani (SAG) na área de estudo, com a indicação dos autores das amostras.
- Figura 11.** Diagrama de Piper das amostras de água subterrânea do SAG na área de estudo.
- Figura 12.** Localização das amostras na porção Norte do SAG, classificadas pela tipologia hidroquímica.
- Figura 13.** Relação entre o índice de saturação em calcita e pressão de  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ).
- Figura 14.** Relação entre índice de saturação em calcita e pressão de  $\text{CO}_2$  e **(a/b)** condutividade elétrica; **(c/d)** sólidos totais dissolvidos; **(e/f)** pH; e **(g/h)** temperatura.
- Figura 15.** Relação entre índice de saturação em calcita e pressão de  $\text{CO}_2$  e **(a/b)** índice de saturação em calcedônia; **(c/d)** índice de saturação em quartzo; **(e/f)** índice de saturação em sílica.
- Figura 16.** Diagramas de estabilidade da série dos feldspatos plagioclásio dos grupos de amostras do SAG.
- Figura 17.** Box plot para os diferentes grupos de amostras da variação das **(a)** razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e **(b)** concentração de estrôncio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
- Figura 18.** Relação entre a concentração de estrôncio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  com: **(a/b)** concentração de cálcio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ); **(c/d)** concentração de sódio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ); **(e/f)** ) concentração de cloro ( $\text{mg.L}^{-1}$ ); e **(g/h)** ) concentração de sulfato ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
- Figura 19.** Semi-variograma do modelo geoestatístico.
- Figura 20.** Interpolação da variação da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  na porção Norte do SAG com indicação da localização das amostras e amostras complementares utilizadas na interpolação.
- Figura 21.** Relação entre a razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e a concentração de estrôncio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) com indicação dos grupos de amostras.
- Figura 22.** Comparação da variação da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  das amostras de águas subterrâneas do SAG, divididas pelos grupos hidroquímicos, com as das possíveis fontes na área de estudo.

**Figura 23.** Representação das linhas de fluxo com as curvas potenciométricas, identificação das amostras pela numeração e grupos hidroquímicos. **(a)** Localização das amostras, com indicação das assinaturas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , da área de afloramento do SAG no estado do MS.

**Figura 24.** Gráficos de dispersão com a variação das amostras, separadas pelas respectivas linhas de fluxo (LF), em função da sua distância do afloramento do SAG (km) com: **(a)** razão Na/Ca; **(b)** concentração de cloro ( $\text{mg.L}^{-1}$ ); **(c)** concentração de sulfato ( $\text{mg.L}^{-1}$ ); **(d)** pH; **(e)** índice de saturação em calcita; **(f)** pressão de  $\text{CO}_2$ .

**Figura 25.** Relação entre a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e concentração de Sr em função da distância do afloramento do SAG.

**Figura 26.** Modelo de mistura das águas subterrâneas do SAG na porção Norte.

**Figura 27.** Gráfico de mistura simples razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  versus a concentração Sr ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) das amostras do SAG em sua porção Norte, divididas pelos grupos hidroquímicos; e *end-members* utilizados no modelo de mistura Bayesiano, as linhas indicam o desvio padrão.

**Figura 28.** Proporção da contribuição dos *end-members*, a partir da assinatura  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e a concentração de Sr, em função do contexto hidrogeológico, definido pelos grupos hidroquímicos.

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Síntese da litoestratigrafia do SAG em unidades PÓS e PRÉ – SAG.
- Tabela 2.** Tipologia de águas subterrâneas e zonas hidroquímicas do SAG
- Tabela 3.** Valores de referência da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  na área de estudo.
- Tabela 4.** Distribuição da quantidade de amostras divididas por estado na área de estudo.
- Tabela 5.** Descrição do Erro de Balanço de Carga (EBC) das amostras.
- Tabela 6.** Sumário das características hidroquímicas dos grupos de amostras.
- Tabela 7.** Sumário da variação do IS Calcita, IS Sílica, IS Quartzo e  $P_{\text{CO}_2}$  dos grupos de amostras do SAG.
- Tabela 8.** Sumário da variação razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dos grupos de amostras do SAG.
- Tabela 9.** Detalhes do modelo geoestatístico.
- Tabela 10.** Perfil estratigráfico dos poços avaliados nas linhas de fluxo.
- Tabela 11.** Descrição dos *end-member* utilizados no modelo de mistura Bayesiano.
- Tabela 12.** Média da proporção das múltiplas fontes consideradas no modelo de mistura em função dos grupos hidroquímicos.

## RESUMO

O Sistema Aquífero Guarani (SAG) é um aquífero transfronteiriço localizado na América do Sul, com área de ocorrência em importantes porções dos territórios da Argentina, Brasil, Paraguai e Uruguai, sendo considerado um dos maiores reservatórios de águas subterrâneas da América Latina. Apesar de seus aspectos geológicos e comportamento hidráulico terem sido amplamente estudados, as conexões hidráulicas entre o SAG e as unidades hidroestatigráficas sobrejacentes (PÓS-SAG) e subjacentes (PRÉ-SAG) foram recentemente reconhecidas. Nesse sentido, isótopos de Estrôncio representam excelentes traçadores da origem de fluxos de águas subterrâneas por serem capazes de indicar, a partir das variações nas razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , a origem da água em função da sua interação com o arcabouço litológico do aquífero. A avaliação da distribuição espacial das assinaturas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas águas da porção Norte do SAG, combinado com o contexto hidrogeológico e modelo conceitual de evolução hidroquímica do SAG, permitiu a identificação da contribuição de múltiplas fontes de  $^{87}\text{Sr}$  através de um modelo de mistura Bayesiano. Próximo as zonas de afloramento, as assinaturas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  são mais variáveis, com valores mais enriquecidos ( $^{87}\text{Sr}$  radiogênico) associados a águas do SAG e valores mais empobrecidos ( $^{87}\text{Sr}$  não radiogênico) a águas das unidades PRÉ e PÓS-SAG e a águas meteóricas; em uma zona de transição, entre porções livres e confinadas, são identificadas a contribuição de águas das unidades PRÉ e PÓS-SAG; enquanto na zona confinada, onde não há mais a contribuição de águas meteóricas e unidades PÓS-SAG, as assinaturas são mais homogêneas e associadas a contribuição de águas das unidades PRÉ-SAG. Este comportamento isotópico indica que o limite vertical do SAG representa um sistema mais complexo e vulnerável, fortemente relacionado ao contexto geológico, do que o suposto até então. O uso da assinatura  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  como traçador no contexto hidrogeoquímico do SAG contribui na definição do fluxo vertical regional e origem das águas, conceito crucial que deve ser considerado na gestão do aquífero.

**Palavras-chave:** Sistema Aquífero Guarani, isótopos de Estrôncio, modelo de mistura Bayesiano.

## ABSTRACT

The Guarani Aquifer System (GAS) is a transboundary aquifer located in South America, shared by Argentina, Brazil, Paraguay and Uruguay territories, being considered one of the most important groundwater reservoir in Latin America. Even though its geological aspects and hydraulic behavior are deeply studied, questions regarding hydraulics connections between GAS and the overlying (Post-GAS) and underlying (Pre-GAS) aquifers are recently being answered. In this sense, Strontium isotopes represents excellent tracers of groundwater flow origin due to the capability of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio act as a fingerprint of the water rock interaction. The evaluation of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios spatial distribution in GAS groundwater on its north portion, combined with the hydrogeological framework and hydrogeochemical conceptual model of GAS groundwater evolution, allowed the identification of multiples sources contribution in GAS groundwater through a Bayesian mixing model. Near the outcrop zones the strontium isotopes ratios shows more variable fingerprints, ranging from enriched values (more radiogenic  $^{87}\text{Sr}$ ) associated to more GAS groundwater, to depleted values (more non-radiogenic  $^{86}\text{Sr}$ ), by the contribution from the Post-GAS and Pre-GAS units, and also from rainwater; in transition waters, between the outcrop and confined GAS portions, there is still contribution from Post-GAS and Pre-GAS units; while in GAS confined zone, where the contribution from rainwater and Post-GAS units is absent, the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios is homogeneous and strongly associated to waters from Pre-GAS units. This behavior indicates that the GAS vertical limit represents a more complex and vulnerable system, close related to the geological context, than the previously thought. The use of strontium isotopes as a hydrogeochemical tracer in GAS context contributes to the definition of the vertical regional flow and water origin, a critical insight that must be considered on its management.

**Key-words:** Guarani Aquifer System, Strontium isotopes, Bayesian mixing model.

## 1 INTRODUÇÃO

Águas subterrâneas representam um recurso natural de extrema importância e que contribuem de maneira importante para o abastecimento público, além de serem responsáveis pela manutenção da vazão de rios, mananciais, lagos e zonas úmidas, e de participarem em inúmeros processos geológicos (HERRÁIZ, 2009). A definição do uso das águas subterrâneas depende diretamente de sua qualidade, que pode ser controlada pelo seu deslocamento lento no subsolo e as interações água-rocha; ou por fatores extrínsecos ao aquífero, como o clima, composição das águas infiltradas e atividade antrópicas (SANTOS, 2008).

A utilização das águas subterrâneas em atividades humanas, principalmente para fins industriais, domésticos e agrícolas, tem gerado consequências no ciclo hidrológico, cujos efeitos dependem da maneira com a qual esses recursos são gerenciados, sendo essencial o conhecimento do contexto hidrogeológico para a tomada de decisões (ABBOTT et al., 2019; QUAGGIO et al., 2020). Não apenas o estresse hídrico provocado pelo uso direto das águas subterrâneas, as mudanças climáticas, intensificada pelas atividades humanas, promovem a alteração dos regimes de chuva, que influenciam diretamente na recarga desse recurso (COLLISCHON et al., 2020).

Estudos hidrogeoquímicos constituem importante ferramenta na compreensão da evolução das águas subterrâneas e das suas relações com fatores geológicos e antrópicos. Muitos desses processos envolvem mistura de águas de diferentes características químicas e composição isotópica, aumentando a complexidade dos estudos e a necessidade de uma abordagem multidisciplinar.

O uso de isótopos ambientais em estudos hidrogeológicos vem se popularizando cada vez mais. Esses traçadores além de capazes de fornecer informações sobre a idade e origem das águas subterrâneas, possibilitam ainda a avaliação da qualidade das águas subterrâneas e sua relação com a evolução geoquímica, processos de recarga, interações água-rocha, origem de salinização e processos de contaminação (CLARK; FRITZ, 1997; JASECHKO, 2019).

As razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  em águas subterrâneas são capazes de complementar informações obtidas por meio da avaliação de características físicas e químicas da água (BAKARI et al., 2013), constituindo um importante traçador para a definição de mistura entre águas subterrâneas e identificação de aspectos relacionados à interação água-rocha (BLUM; EREL, 2003; FROST; TONER, 2004; SHAND et al., 2009); assim como no diagnóstico e monitoramento de áreas contaminadas por atividades antrópicas (XIE et al., 2013; NIGRO; SAPPÀ; BARBIERI, 2017).



Nas águas subterrâneas, as razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  representam a mistura de fontes com distintas assinaturas isotópicas, podendo ser adquiridas tanto durante a recarga, diretamente da precipitação; quanto ao longo do fluxo regional enquanto a água interage com o arcabouço geológico do aquífero, incorporando o estrôncio presente nos minerais constituintes da rocha. Embora seja removido das águas como um resultado da precipitação mineral ou de trocas catiônicas, as razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  permanecem inalteradas, uma vez que não se observa a ocorrência de processos naturais superficiais de fracionamento e, por isso, são considerados como isótopos conservativos (BLUM; EREL, 2003; BANNER, 2004; SHAND et al., 2009; XIE et al., 2013).

Por se tratar de um aquífero transfronteiriço e de dimensões continentais, que se estende pelos territórios do Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai, o Sistema Aquífero Guarani (SAG) é considerado por vários autores como um dos mais importantes reservatórios de águas subterrâneas para a porção sudeste da América Latina, e sua gestão considerada estratégica (GASTMANS, 2007; HIRATA et al., 2008; MANZANO; GUIMARAENS, 2012; OEA, 2009; e outros).

Entre os anos 2003 e 2008, o SAG foi o objeto de um grande projeto intitulado “Projeto de Proteção Ambiental e Desenvolvimento Sustentável do Sistema Aquífero Guarani (PSAG)”, executado pela OEA (Organização dos Estados Americanos), que contou com a participação de técnicos de todos os países em que o SAG ocorre. O objetivo principal desse projeto era, por meio da ampliação do conhecimento científico, promover o uso sustentável e a proteção do SAG, assim como criar um marco técnico e legal conjunto entre os quatro países de ocorrência do aquífero – Argentina, Brasil, Paraguai e Uruguai (OEA, 2009).

A realização do PSAG possibilitou uma compilação da informação científica já adquirida a respeito do SAG, bem como novos levantamentos que compreenderam serviços de inventário, amostragem, geologia, geofísica, hidrogeoquímica, isótopos e hidrogeologia, que envolveram a coleta de novas amostras de águas subterrâneas para a determinação de razões de isótopos ambientais ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) e radiogênicos ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ), bem como para a determinação das idades das águas subterrâneas ( $^{14}\text{C}$  e Trítio) (OEA, 2009). Dentre os produtos científicos advindos do projeto, está o “Informe Final de Hidrogeologia” (LEBAC, 2008a), no qual é apresentada a integração e interpretação regional de toda a informação hidrogeológica e hidrogeoquímica coletada durante a execução do PSAG.

Tendo em vista as ações de gestão propostas durante o PSAG (OEA, 2009), a Agência Nacional de Águas (ANA) realizou um estudo de vulnerabilidade natural à contaminação das áreas de afloramento do SAG em território nacional, desconsiderando o estado de SP que já possuía um estudo similar. Neste projeto, além do mapeamento geológico

e hidrogeoquímico, também foram determinados isótopos ambientais ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ) e radiogênicos ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) das águas subterrâneas do SAG (ANA, 2016a). Entretanto, tanto durante o PSAG (OEA, 2009), quanto no estudo elaborado pela ANA (ANA, 2016a), as razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  não foram extensivamente exploradas, principalmente no que se refere a sua distribuição espacial no aquífero.

Apesar do vasto conhecimento existente sobre diversas características do SAG, ainda existem dúvidas em relação a misturas locais de águas subterrâneas entre as unidades sobrepostas e sotopostas ao aquífero. Apenas recentemente, com a apresentação de novas evidências baseadas em um robusto modelo de mistura hidrogeoquímico, Teramoto, Gonçalves e Chang (2020) comprovam a interação das águas do SAG com as unidades PRÉ e PÓS-SAG, a partir da observação que, sem a mistura com outras águas, o modelo hidrogeoquímico consagrado do SAG não seria matematicamente possível.

Nesse sentido, a aplicação de isótopos de estrôncio é capaz de elucidar inúmeros processos geoquímicos, principalmente os relacionados ao intemperismo, que envolvem a movimentação de fluídos (BANNER, 2004) e a mistura entre fontes (SHAND et al., 2009). A avaliação da variação da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , associada a modelos hidrogeoquímicos, constitui um potencial traçador de fluxo, capaz de produzir novas informações importantes para a gestão correta das águas subterrâneas do SAG. Assim como contribuir com a compreensão de anomalias geoquímicas regionais observadas nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG), que foram associadas a padrões de circulação de águas subterrâneas do SAG na Bacia do Paraná (QUAGGIO et al., 2018); e na definição de misturas entre o SAG e unidades PRÉ e PÓS-SAG (TERAMOTO; GONÇALVES; CHANG, 2020).

## 6 CONCLUSÕES

A avaliação das distribuições espaciais das razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nas águas subterrâneas do SAG em sua porção Norte, combinado com modelos de circulação e de evolução hidrogeoquímica consagrados, permite a distinção de sinais isotópicos de estrôncio associados a diferentes contextos hidrogeológicos regionais e a múltiplas fontes de  $^{87}\text{Sr}$  – águas meteóricas, unidades PÓS e PRÉ-SAG.

A classificação das amostras em grupos hidroquímicos, associada ao fluxo dominante das águas subterrâneas, permitiu a avaliação das assinaturas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  em função do heterogêneo e mutável contexto hidrogeológico do SAG. O G1 (Ca-HCO<sub>3</sub>) apresenta a maior variação da assinatura isotópica de estrôncio que, associada a valores de referência das unidades geológicas que interagem com os arenitos das Formações Botucatu e Pirambóia, sugerem a contribuição de águas meteóricas; de águas dos basaltos da formação Serra Geral; de águas das unidades PRÉ-SAG sotopostas; de águas do SAG que possuem pouca ou nenhuma contribuição de outras fontes; e contribuição de fontes regionais, próximo à divisa MS-GO, devido as assinaturas muito radiogênicas (>0,73). Esta variabilidade de assinaturas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  é diluída com o avanço da evolução hidroquímica ao longo do fluxo, em amostras do G2 (Na-HCO<sub>3</sub>) e G3 (SO<sub>4</sub>-Cl-Na).

As amostras do G2 representam águas recém infiltradas no aquífero que entram em contato com águas já em confinamento, promovendo uma variação da razão isotópica que enriquece as amostras mais empobrecidas e empobrece as amostras mais radiogênicas vindas do G1, sentido a um range central de assinaturas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0,709-0,711) das águas subterrâneas do SAG. No G3, entretanto, a pouquíssima variação das assinaturas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  indica maior influência de uma fonte comum pouco radiogênica, através de fluxo ascendente de águas subterrâneas das unidades PRÉ-SAG. A mistura com águas ascendentes é plausível devido à localização das amostras na área de estudo, próxima ou após a zona de artesianismo do SAG, assim como pelo comportamento hidroquímico das amostras.

O comportamento das assinaturas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nos grupos hidroquímicos também está associado a evolução do sistema carbonático no SAG, no contexto da evolução hidrogeoquímica de suas águas e o importante papel da precipitação da calcita, sentido a porções mais confinadas do aquífero, na homogeneização dos sinais isotópicos.

A aplicação das assinaturas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  como traçador é associada diretamente a evolução hidroquímica das águas subterrâneas que, por sua vez, se relaciona ao grau de confinamento do aquífero e aos arcaebouços geológicos envolvidos. Nesse sentido, a avaliação do comportamento isotópico do estrôncio em linhas de fluxo constituiu uma importante ferramenta na compreensão dos mecanismos de mistura. Todas as linhas de fluxo

apresentam assinaturas variáveis próximo as zonas de afloramento, que empobrecem sentido as porções mais confinadas. Uma vez que alcançam as zonas de maior confinamento do SAG na área de estudo, apesar de variações no sentido do fluxo e de estágios de evolução hidroquímica, as assinaturas isotópicas se mantêm similares.

Observa-se a participação de estruturas geológicas regionais na promoção da mistura entre as águas do SAG e unidades PÓS e PRÉ-SAG. A zona de artesianismo do SAG é reconhecida como um mecanismo de ascensão e mistura com águas PRÉ-SAG na porção confinada. Destaca-se também o do Rio Grande, na divisa SP-MG, que facilita a mistura com águas das unidades PRÉ-SAG; e a Serra de Maracaju, que condiciona o fluxo inverso nas zonas de afloramento do MS, da porção confinada para livre, e promove a mistura com águas dos basaltos.

Visando quantificar a proporção da contribuição das fontes identificadas nas linhas de fluxo, o modelo de mistura conceitual, calculado em um contexto Bayesiano, parte do princípio que a alteração das assinaturas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ocorre devido a adição de fontes, a depender do contexto hidrogeoquímico do SAG. O modelo Bayesiano de mistura das assinaturas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  é representativo no contexto hidrogeoquímico do SAG, uma vez que produz resultados coerentes em relação a dinâmica de fluxo do SAG, onde ocorrem fluxos ascendentes, descendentes e laterais; e são quantificadas contribuição plausíveis, em termos de volume e mistura, das distintas fontes ao longo do fluxo.

As limitações do modelo proposto estão na escolha dos *end-members*, que devem representar o heterogêneo contexto hidrogeoquímico do SAG, em termos da assinatura  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $[\text{Sr}]$  produtos da mistura. Para a produção de um modelo mais preciso, além de se adicionar novas assinaturas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  do SAG ao banco de dados, é necessário a amostragem e definição da assinatura isotópica dos *end-members*, principalmente dos *end-members* Basaltos e PRÉ-SAG, visando a descrição mais detalhada de todo o contexto hidrogeológico; assim como buscar poços que apresentem dados construtivos e perfis estratigráficos completos.

Tendo em vista as questões científicas propostas, as razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , devido a seu caráter conservativo, são potenciais traçadores no contexto hidrogeológico do SAG. Em escala regional, a distribuição espacial das assinaturas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  esclarece e quebra paradigmas acerca do fluxo das águas subterrâneas do SAG, principalmente em relação ao seu fluxo vertical e ao fluxo da área de afloramento à Oeste, no MS. As assinaturas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , incorporadas ao modelo hidrogeoquímico do SAG, reafirmam a mistura entre as águas subterrâneas do SAG e águas de unidades PRÉ e PÓS-SAG, em distintos graus e

proporções, também associadas a presença de estruturas geológicas regionais que facilitam a mistura.

A contribuição de assinaturas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de múltiplas fontes no SAG demonstram que seu limite físico vertical representa um sistema complexo e vulnerável, em função dos distintos contextos hidrogeológicos observados ao longo do fluxo. O uso dos isótopos de estrôncio como traçadores contribuem na definição de fluxos verticais regionais e na indicação da origem destes fluxos, que deve ser considerada na gestão e proteção das águas subterrâneas do SAG.

## REFERÊNCIAS

- ABBOT, B.W.; BISHOP, K.; ZARNETSKE, J.P.; MINAUDO, C.; CHAPIN ILL, F.S.; KRAUSE, S.; HANNHA, D.M.; CONNER, L.; ELLISON, D.; GODSEY, S.E.; PLONT, S.; MARÇAIS, J.; KOLBE, T.; HUEBNER, A.; FREI, R.J.; HAMPTON, T.; GU, S.; BUHMAN, M.; SAYEDI, S.; URSACHE, O.; CHAPIN, M.; HENDERSON K.D.; PINEY, G. Human domination of the global water cycle absent from depictions and perceptions. **Nature Geoscience**, v. 12, p. 533-540, 2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Estudo de vulnerabilizada natural à contaminação e estratégias de proteção do sistema Aquífero Guarani nas áreas de afloramento**: relatório final. Brasília: ANA, 2014. 113p. Publicado em 2016a.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Estudo de vulnerabilizada natural à contaminação e estratégias de proteção do sistema Aquífero Guarani nas áreas de afloramento**: Tomo II - Resultados e Estratégias de Proteção do SAG obtidos a partir de estudos realizados na escala 1:50.000 na área piloto de São Gabriel do Oeste – MSR. Brasília: ANA, 2014. 186p. Publicado em 2016b.
- ANSELIN, L. Interactive techniques and exploratory spatial data analysis. **Regional Research Institute Publications and Working Papers**, v.200, p. 253-266, 1996.
- ARAUJO, L.M.; FRANÇA, A.B.; POTTER, P.E. **Aquífero Gigante do Mercosul no Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai; Mapas Hidrogeológicos das Formações Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Misiones e Tacaurémbo**. Mapas, Curitiba: UFPR-Petrobras. 4 mapas, colorido. Escala 1:5.000.000. Texto Explicativo, 16p, 1995.
- ARAUJO, L.M.; FRANÇA, A.B.; POTTER, P.E. 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**, Heidelberg, v. 7, p. 317-336, 1999.
- BAKARI, S.S.; AAGAARD, P.; VOGT, R.D.; RUDEN, F.; JOHANSEN, I.; VUAI, S.A. Strontium isotopes as tracers for quantifying mixing of groundwater in the alluvial plain of a coastal watershed, south-eastern Tanzania. **Journal of Geochemical Exploration**, vol. 130, p.1-14, 2013.
- BANNER, J.L. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. **Earth Science Reviews**, v. 65, p. 141-194, 2004.
- BELLIENI, G.; COMIN-CHIAROMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; NARDY, A.J.; PAPATRECHAS, C.; PICCIRILO, E.M.; ROISEMBERG, A. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationships. **Journal of Petrology**, n.27, p.915–944, 1986.
- BLUM, J.D.; EREL, Y. Radiogenic isotopes in weathering and hydrology. *In*: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. **Treatise on geochemistry**. Elsevier Science, volume 5, 2003. p.365-392.
- BONOTTO, D.M. Hydro(radio)chemical relationships in the giant Guarani aquifer, Brazil. **Journal of Hydrology**, n. 323, p. 353-386. 2006
- BONOTTO, D.M.; ELLIOT, T. Trace elements, REEs and stable isotopes (B, Sr) in GAS groundwater, São Paulo State, Brasil. **Environmental Earth Science**, n. 76, vol. 265, p.1-15, 2017.
- BURKE, W.H.; DENISON, R.E.; HETHERINGTON, E.A.; KOEPNICK, R.B.; NELSON, H.F.; OTTO, J.B. Variation of seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  throughout Phanerozoic time. **Geology**, v. 10, p.516-519, 1982.

CAETANO-CHANG, M.R.; WU, F. T. Arenitos flúvio-eólicos da porção superior da Formação Pirambóia no centro-leste paulista. **Revista Brasileira de Geociências**, v.36, n.2, p.296-304, 2006.

CHRISTOFOLETTI, S.R.; MORENO, M.M.T. Características das rochas da Formação Corumbataí utilizadas na indústria de revestimento cerâmico. **Geociências**, v.23, n.1/2, p.79-88, 2004.

CLARK, I.D.; FRITZ, P. **Environmental Isotopes in Hydrogeology**, Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, 1997. 325p.

CRESPI, A. M. **Aplicação de isótopos de estrôncio, oxigênio e hidrogênio como traçadores de anomalias hidrogeoquímicas de bário no Sistema Aquífero Bauru no município Gália (SP)**, 2013. 74f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

COLLISCHON, W.; BRÊDA, J. P. L. F.; SIQUEIRA, V. A.; PAIVA, R. C. D. Climate changes impacts. IN: METCALFE, C. D.; MENONE, M. L.; COLLINS, P.; TUNDISI, J. G. **The Paraná River Basin: managing water resources to sustain ecosystem services**. Londres, 2020. p.104-123.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS (CPRM). **Projeto Rede Integrada de Monitoramento das Águas Subterrâneas: relatório diagnóstico Sistema Aquífero Bauru-Caiuá nos Estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul e Paraná**. Belo Horizonte, CPRM, 2012. 44p.

DA SILVA, D.R.A.; MIZUSAKI, A.M.; ANJOS, S.M.C.; CONCEIÇÃO, R.V. O método radiométrico Rb-Sr aplicado em rochas sedimentares o exemplo da Bacia do Paraná, Brasil. **Pesquisas em Geociências**, v.33, n.1, p.83-100, 2006.

DERRY, L.; BRASIER, M.; CORFIELD, R.; ROZANOV, A.; ZHURAVLEV, A. Sr and C isotopes in Lower Cambrian carbonates from the Siberian craton: a paleoenvironmental record during the “Cambrian explosion”. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 128, 671–681, 1994.

DRAKE, B. L.; WILLS, W. H.; HAMILTON, M. I.; DORSHOW, W. Strontium isotopes and the reconstruction of the Chaco regional system: evaluating uncertainty with Bayesian Mixing Models. **PLOS ONE**, v.9, n.5, 13p, 2014.

EDMOND, J. Himalayan tectonic, weathering processes, and strontium isotope record in marine limestones. **Science**, v.258, p.1594–1597, 1992.

ELLIOT, T.; BONOTTO, D.M. Hydrogeochemical and isotopic indicators of vulnerability and sustainability in the GAS aquifer, São Paulo State, Brazil. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, v.14, p.130-149, 2017.

ESRI. **Environmental Systems Research Institute**. ArcGis Desktop, versão 10.5: version 10.5.0.6491, 2016.

FAURE, G. **Principles of Isotope Geology**. 2 ed. Ohio: John Wiley; Sons, 1986. 589p.

FETTER, C. W. **Applied hydrogeology**. 4 ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001. 598p.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; VIDAL, A.; SCHMIDT, G.; GARDUNO, H. The Guarani Aquifer Initiative – Towards realistic groundwater management in a transboundary context. **Sustainable Groundwater Management: Case Profile Collection**, number 9. World Bank, Washington D.C., USA. 2009. 28p.

FRANÇA, A.B., ARAÚJO, L.M., MAYNARD, J.B., POTTER, P.E. Secondary porosity formed by deep meteoric leaching: Botucatu eolinite, Southern South America. *Associação Americana de Geólogos do Petróleo. AAPG Bulletin*, v.87, p.1073–1082. 2003.

FROST, C. D.; TONER, R. N. Strontium isotopic identification of water-rock interaction and ground water mixing. *Ground Water*, vol. 42, n.3, p.418-432, 2004.

FROST, C.D.; PEARSON, B.N.; OGLE, K.M.; HEFFEM, E.L.; LYMAN, R.M. Sr isotope tracing of aquifer interactions in an area of accelerating coal-bed methane production, Powder Basin, Wyoming. *Geological Society of America*, v.30, n.10, p.923-926, 2002.

GASTMANS, D. **Hidrogeologia e hidroquímica do Sistema Aquífero Guarani na porção ocidental da Bacia Sedimentar do Paraná**. 2007. 194f. Dissertação (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) – Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2007.

GASTMANS, D.; CHANG, H.K.; HUTCHEON, I. Stable Isotopes (2H, 18O and 13C) in groundwaters from the northwestern portion of the Guarani Aquifer System (Brazil). *Hydrogeology Journal*, v.18, p.1497-1513, 2010a.

GASTMANS, D.; CHANG, H.K.; HUTCHEON, I. Groundwater geochemical evolution in the northern portion of the Guarani Aquifer System (Brazil) and its relationship to diagenetic features. *Applied Geochemistry*, n.25, p.16-33, 2010b.

GASTMANS, D.; VEROSLAVSKY, G.; CHANG, H.K.; CAETANO-CHANG, M.R.; PRESSINOTTI, M.M.N. Modelo hidrogeológico conceptual del Sistema Aquífero Guaraní (SAG): una herramienta para la gestión. *Boletín Geológico y Minero*, n.123, v.3, p.249-265, 2012.

GASTMANS, D.; MENEGÁRIO, A.A.; HUTCHEON, I. Stable isotopes, carbon-14 and hydrochemical composition from a basaltic aquifer in São Paulo State, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, v.76, n.150, 2017.

GESICKI, A.L.D. **Evolução diagenética das Formações Pirambóia e Botucatu (Sistema Aquífero Guarani) no estado de São Paulo**. 2007. Tese (Doutorado em Geologia Sedimentar) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GONÇALVES, R. D.; TERAMOTO, E. H.; CHANG, H. K. Regional groundwater modeling of the Guarani Aquifer System. *Water*, v.12, n.2323, 2020.

HALVERSON, G. P.; DUDÁS, F. O.; MALOOF, A. C.; BOWRING, S. A. Evolution of the 87Sr/86Sr composition of Neoproterozoic seawater. *Paleogeography, paleoclimatology, paleoecology*, v.256, p.103-129, 2007.

HERRÁIZ, A.S. La importancia de las aguas subterráneas. *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (ESP)*, v.103, n.1, p.97-114, 2009.

HIRATA, R.; GASTMANS, D.; SANTA CRUZ, J.; ARAGUÁS, L.; SOARES, P.C.; FACCINI, U.F.; VIVES, L. **Modelo conceitual, funcionamento e potencialidades**. In: CONGRESSO AQUÍFERO GUARANI, 2., 2008, Ribeirão Preto. *Anais [...]*. Ribeirão Preto, 2008.

HIRATA, R.; GESICKI, A.; SRACEK, O.; BERTOLO, R.; GIANNINI, P.C.; ARAVENA, R. Relation between sedimentar framework and hydrogeology in the Guarani Aquifer System in São Paulo state, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v.31, p.444-456, 2011.



HIRATA, R.; FOSTER, S. The Guarani Aquifer System – from regional reserves to local use. **Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology**, 2020.

HOLZ, M.; FRANÇA, A. B.; SOUZA, P. A.; IANNUZZI, R.; ROHN, R. A stratigraph chart of the Late Carboniferous/Permian succession of the eastern border of the Paraná Basin, Brazil, South America. **Journal of South American Earth Sciences**, v.29, p.381-399, 2010.

INNOCENT, C.; MICHAEL, A.; MALENGREAU, N.; LOUBET, M.; NOACK, Y.; BENEDETTI, M.; HAMELIN, B. Sr isotopic evidence for ion-exchange buffering in tropical laterites from the Paraná, Basin. **Chemical Geology**, v.136, p.219-232, 1997.

JASECHKO, S. Global isotope hydrogeology – Review. **Reviews of Geophysics**, v.57, n.3, 131p. 2019.

JOHNSTON, K.; VER HOEF, J.; KRIVORUCHKO, K.; LUCAS, N. Using ArcGIS geostatistical analyst. In: **ESRI**. [s.l: s.n.]. 300p. 2001.

KIRCHHEIM, R.E.; GASTMANS, D.; CHANG, H.K.; GILMORE, T.E. The use of isotopes in evolving groundwater circulation models of regional continental aquifers: the case of the Guarani Aquifer System. **Hydrological Processes**, v.33, p.2266-2278, 2019.

LABORATÓRIO DE ESTUDO DE BACIAS (LEBAC UNESP). **Informe Final de Hidrogeologia** - Projeto Aquífero Guarani. Relatório, 144p. 2008a.

LABORATÓRIO DE ESTUDO DE BACIAS (LEBAC UNESP). **Mapa Hidrogeológico do Sistema Aquífero Guarani**. Coord.: SINELLI, O. Equipe: CHANG, H.K.; GASTMANS, D.; PAULA e SILVA, F.; CORREA, S.F.; PRES-SINOTTI, M.M.N. Informe Técnico – Consórcio Guarani. Rio Claro, 8 mapas coloridos, 54p. 2008b.

LANGMUIR, D. **Aqueous Environmental Geochemistry**. 1 ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1997. 618p.

LUÍS, A.T.; DURÃES, N.; DA SILVA, E.F.; RIBEIRO, S.; SILVA, A.J.F.; PATINHA, C.; ALMEIDA, S.F.P.; AZEVEDO, M.R. Tracking multiple Sr sources through variations in  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$  ratios of surface Waters from the Aljustrel massive sulphide mining área: geological versus anthropogenic inputs. **Applied Geochemistry**, v.102, p.108-120, 2019.

MAILLOUX, J. M.; OGLE, K.; FROST, C. D. Application of a Bayesian model to infer the contribution of coalbed natural gas produced water to the Powder River, Wyoming and Montana. **Hydrological processes**, v.28, p.2361-2381, 2014.

MALDANER, C.; MARTINS, V.; BERTOLO, R.; HIRATA, R. Strontium isotopic signature of groundwater from Adamantina aquifer, Bauru Basin, Brasil. **Water Rock Interaction**, v.13, p.958-961, 2013.

MANZANO, M.; GUIMARAENS, M. Hidroquímica del Sistema Acuífero Guaraní e implicaciones para la gestión. **Boletín Geológico y Minero**, n.123, v.3, p.281-295, 2012.

MCNUTT, R. Strontium Isotopes. In: COOK, P.G.; HERCZERG, A.L. **Environmental tracers in subsurface hydrology**. London: Kluwer Academic Publishers, 2000. p.233-257.

MEGHADADI, A.; JAVAR, N. Quantification of spatial and seasonal variations in the proportional contribution of nitrate sources using a multi-isotope approach and Bayesian isotope mixing model. **Environmental Pollution**, v.235, p.207-222, 2018.

MENG S.X.; MAYNARD, J.B. Use of statistical analysis to formulate conceptual models of geochemical behavior: water chemical data from the Botucatu aquifer in São Paulo state, Brazil. **Journal of Hydrology**, v.250, p.78-97, 2001.

METAL MINING JAPAN AGENCY. **Mineral exploration in the Paraná Basin area, the federative republic of Brazil**. Final report, Japan Internacional Cooperation Agency, 2003. 687p.

MILANI, E.J. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**. 1997. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

MILANI, E. J.; RAMOS, V. A. Orogenias paleozoicas no domínio Sul-Occidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, v.28, n.4, p.473-484, 1998.

MILANI, E.J. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.; BRITO-NEVES, B.B. **Geologia do Continente Sul-americano: Evolução da Obra de Fernando Flavio Marques de Almeida**, Rio de Janeiro, 2004. p.239-265.

MILANI, E.J.; MELO, J.H.G.; SOUZA, P.A.; FERNANDES, L.A.; FRANÇA, A.B. Bacia do Paraná, **Boletim Geociências Petrobras**, v.15, n.2, p.265-287, 2007.

MONTAÑEZ, I.; BANNER, J.; OSLEGER, D.; BORG, L.; BOSSERMAN, P. Integrated Sr isotope variations and sea-level history of Middle and Upper Cambrian platform carbonates: implications for the evolution of Cambrian seawater  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ . **Geology** v.24, p.917–920, 1996.

NARDY, A.J.R.; OLIVEIRA, M.A.F.; BETANCOURT, R.H.S; VERDUGO, D.R.H; MACHADO, F.B. Geologia e Estratigrafia da Formação Serra Geral. **Revista Geociências**, v.21 (2), p.15–32, 2002.

NARDY, A.J.R.; MACHADO, F.B.; OLIVEIRA, M.A.F. As rochas vulcânicas mesozoicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímico-estratigráficas. **Revista Brasileira de Geociências**, v.38, n.1, p.178-195, 2008.

NIGRO, A.; SAPPA, G.; BARBIERI, M. Strontium isotopes as tracers of groundwater contamination. **Procedia Earth and Planetary Science**, v.17, p.352-355, 2017.

ORGANIZAÇÃO DOS ESTADOS AMERICANOS (OEA). **Aquífero Guarani: programa estratégico de ações [Guarani Aquifer: strategic program of actions]**. OEA: Washington, DC, 2009. 424 p.

PAULA E SILVA, F.; CHANG, H.K.; CAETANO-CHANG, M.R. Perfis de referência do Grupo Bauru (K) no estado de São Paulo. **Geociências**, v.22, n. especial, p.21-32, 2003.

PAULA E SILVA, F.; CHANG, H.K.; CAETANO-CHANG, M.R. Estratigrafia de subsuperfície do Grupo Bauru (K) no estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, v.35, n.1, p.77-88, 2015.

PAULA E SILVA, F.; CHANG, H.K.; CAETANO-CHANG, M.R.; SINELLI, O. Arcabouço geológico e hidrogácies do Sistema Aquífero Guarani, no município de Ribeirão Preto (SP). **Revista Brasileira de Geociências**, v.38, n.1, p.56-67, 2008.

PARKHURST, D.L.; APPELO, P. **User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations**. 1999.

PARNELL, A. C.; PHILLIPS, D. L.; BEARHOP, S.; SEMMENS, B. X.; WWARD, E. J.; MOORE, J. W.; JACKSON, A. L.; GREY, J.; KELLY, D. J.; INGER, R. Bayesian stable isotope mixing models. **Environmetrics**, v. 24, p. 387-399. 2013.

PHILLIPS, D. L.; INGER, R.; BEARHOP, S.; JACKSON, A. L.; MOORE, J. W.; PARNELL, A. C.; SEMMENS, B. X.; WARD, E. J. Best practices for use of stable isotope mixing models in food-web studies. **NRC Research Press**, v.92, p.823-835. 2014.

PERINOTTO, J.A.J.; ETCHEBEHERE, M.L.C.; SIMÕES, L.S.A.; ZANARDO, A. Diques clásticos na Formação Corumbataí (P) no nordeste da Bacia do Paraná, SP: análise sistemática e significações estratigráficas, sedimentológicas e tectônicas. **Geociências**, v.27, n.4, p.469-491, 2008.

PICCIRILLO, E. M.; RAPOSO, M. I. B.; MELFI, A. J.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; BELLINI, G.; CORDANI, U. G.; KAWASHITA, K. Bimodal fissural volcanic suites from the Paraná Basin (Brazil): K-Ar age, Sr-isotopes and geochemistry. **Geochemia Brasiliensis**, v.1, n.1, p.53-69, 1987.

QUAGGIO, C.S.; GASTMANS, D.; KIRCHHEM, R.; BATISTA, L.D. Variações na composição das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral em território brasileiro e sua relação com anomalias hidrogeoquímicas. **Águas Subterrâneas**, v.32, n.3, p.283-294, 2018.

QUAGGIO, C. S.; GASTMANS, D.; LUNARDI, M.; SANTAROSA, L. V.; BETANCUR, S. B.; GEMEINER, H. Zoneamento hidrogeoquímicos dos sistemas aquíferos do estado de São Paulo como Ferramenta de Gestão das águas subterrâneas. **Anuário do Instituto de Geociências**, v.43, n. 4, p.176-188, 2020.

R CORETEAM. **R: A language and environment for statistical computing**, R Foundation for Statistical Computing, 2020. Disponível em: <<https://www.r-project.org/>>.

REIS, M. M. **Potencial hidromineral das águas hipertermais do Sistema Aquífero Guarani no estado de São Paulo**. 2011. 129p. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente) – Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2011.

ROCHA JR, E.R.V.; MARQUES, L.S.; BABINSKI, M.; MACHADO, F.B.; NARDY, A.J.R.; FIGUEIREDO, A.M.G. Geochemistry and Sr-Nd-Pb isotopes of basaltic rocks from northern Paraná Magmatic Province: preliminary results. In: SOUTH AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY, 6., 2008, San Carlos de Bariloche. **Anais [...]**, 2008.

ROHN, R.; ROSLER, O. Conchostráceos da Formação Rio do Rastro (Bacia do Paraná, permiano superior): bioestratigrafia e implicações paleoambientais. **Revista Brasileira de Geociências**, v.19, n.4, p.486-493, 1990.

ROHN, R. **Evolução ambiental da Bacia do Paraná durante o Neopermiano no leste de Santa Catarina e do Paraná**. 1994. 480p. Dissertação (Doutorado em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

ROSA FILHO, E.F.; SALAMUNI, R.; BITTENCOURT, A.V.L. Contribuição ao estudo das Águas Subterrâneas no Basaltos do Estado do Paraná. **Boletim Paranaense de Geociências**, n.37, p.22-52, 1987.

SANTOS, A.C. Noções de hidroquímica. In: FEITOSA, F.A.C.; FILHO, J.M.; FEITOSA, E.C.; DEMETRIO, J.G. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. 3ª edição. Rio de Janeiro: CPRM: LABHID, 2008. p.323-357.

SANTA ANA, H.; GARRASINO, C.F.; VEROSLAVSKY, G.; FULFAROT, V. **Síntesis sobre la geología del Sistema Acuífero Guarani**. Projeto Aquífero Guarani, Consorcio Guarani. 2009. 104p.

SHAND, P.; DARBYSHIRE, D. P. F.; LOVE, A. J.; EDMUNDS, W. M. Sr isotopes in natural waters: applications to source characterization and water-rock interaction in contrasting landscapes. **Applied Geochemistry**, v.54, p.574-586, 2009.

- SILVA, R.B.G. 1983. **Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu no estado de São Paulo**. Tese (Doutorado em Geologia Geral e de Aplicação) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1983. 156p.
- SIMLER, R. Manuel d'utilisation. **Laboratoire d'hydrogéologie d'Avignon**. 2014. 42 p.
- SRACEK, O.; HIRATA, R. Geochemical and stable isotopic evolution of the Guarani Aquifer System in the state of São Paulo, Brazil. **Hydrogeology Journal**, n.10, p.643-655, 2002.
- STATISOFT, INC. **STATISTICA** (data analysis software system), version 10, 2011. Disponível em: <www.statsoft.com>.
- TERAMOTO, E. H.; GONÇALVES, R. D.; CHANG, H. K. Hydrochemistry of the Guarani Aquifer System modulated by mixing with underlying and overlying hydrostratigraphic units. **Journal of Hydrology: regional studies**, v.30, n.100713, 2020.
- THOMAZ FILHO, A.T. **Potencialidades do método Rb-Sr para datação de rochas sedimentares argilosas**. 1976. Tese (Doutorado em Geologia Geral e Aplicada) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976.
- VEIZER, J. Strontium isotopes in seawater through time. **Annual Reviews Earth Planet Sciences**, v.17, p.141-168, 1989.
- VEIZER, J.; ALA, D.; AZMY, K.; BRUCKSCHEN, P.; BUHL, D.; BRUHN, F.; CARDEN, G.; DIENER, A.; EBNETH, S.; GODDERIS, Y.; JASPER, T.; KORTE, C.; PAWELLEK, F.; PODLAHA, O.; STRAUSS, H.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  evolution of Phanerozoic seawater. **Chemical Geology**, v.161, p.59–88, 1999.
- VIEIRA, P.C. Interpretação geocronológica preliminar da Bacia do Paraná. **Revista IG**, v.1, n.2, p.25-32, 1980.
- WARREN, L.V.; ALMEIDA, R.P.; HACHIRO, J.; MACHADO, R.; ROLDAN, L.F.; STEINER, S.S.; CHAMAM, M.A.C. Evolução sedimentar da Formação Rio do Rastro (Permo-triássico da Bacia do Paraná) na porção centro sul do estado de Santa Catarina, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v.38, n.2, p.1-15, 2008.
- WARREN, L. V.; ASSINE, M. L.; SIMÕES, M. G.; RICCOMINI, C.; ANELLI, LO. E. A formação Serra Alta, Permiano, no centro-leste do estado de São Paulo, Bacia do Paraná, Brasil. **Brazilian Journal of Geology**, v.45, n.1, p.109-126, 2015.
- WEBB-ROBERTSON, B.; KREUZER, H.; HART, G.; EHLERINGER, J.; WEST, J.; GILL, G.; DUCKWORTH, D. Bayesian integration of isotope ratio for geographic sourcing of castor beans. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, 8p., 2012
- WILDNER, W.; BRITO, R.S.C.; LICHT, O.A.B.; ARIOLI, E. **Geologia e recursos minerais do estado do Paraná**. Texto explicativo. Brasília: CPRM – Convênio CPRM/MINEROPAR. 95p, 2006.
- WILHELMSON, H.; AHLSTROM, T. Iron age migration on the island of Oland: apportionment of strontium by means of Bayesian mixing analysis. **Journal of Archaeological Science**, v.64, p.30-45, 2015.
- XIE, X.; WANG, Y.; ELLIS, A.; SU, C.; LI, J.; LI, M.; DUAN, M. Delineation of groundwater flow paths using hydrochemical and strontium isotope composition: a case study in high arsenic aquifer systems of the Datong basin, northern China. **Journal of Hydrology**, vol.476, p.87-96. 2013.

ZALÁN, P.V.; WOLFF, S.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; APPI, V.T.; SANTOS NETO, E.V.; CERQUEIRA, J.R.; MARQUES, A. The Paraná Basin, Brazil. In: LEIGHTON, M.W.; KOLATA, D.R.; OLTZ, D.F.; EIDEL, J.J. (Ed.). **Interior cratonic basins**. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1990. p.681-708.