

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



CAROLINA STAGER QUAGGIO

# VARIAÇÕES NAS RAZÕES ISOTÓPICAS <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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.

> Orientador Prof. Dr. Didier Gastmans

Rio Claro (SP) Abril/2021

#### Quaggio, Carolina Stager

Q1v

Variações nas razões isotópicas 87Sr/86Sr 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.

Essa ficha não pode ser modificada.

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

# VARIAÇÕES NAS RAZÕES ISOTÓPICAS <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 zueras.

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

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

5.3.2 Distribuição espacial	.60
5.3.3 Fontes de <sup>87</sup> Sr nas águas subterrâneas do SAG	.63
5.3.4 Evolução hidrogeoquímica ao longo de linhas de fluxo	.66
5.3.5 Modelo de mistura Bayesiano	.73
6 CONCLUSÕES	.78
REFERÊNCIAS	.81
ANEXO I – Dados estratigráficos, hidroquímicos e autores	.89
	~ 4

#### LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Curva secular para a variação da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 CO<sub>2</sub> (P<sub>CO2</sub>).

**Figura 14.** Relação entre índice de saturação em calcita e pressão de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e **(b)** concentração de estrôncio (mg.L<sup>-1</sup>).

**Figura 18.** Relação entre a concentração de estrôncio (mg.L<sup>-1</sup>) e da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr com: (a/b) concentração de cálcio (mg.L<sup>-1</sup>); (c/d) concentração de sódio (mg.L<sup>-1</sup>); (e/f) ) concentração de cloro (mg.L<sup>-1</sup>); e (g/h) ) concentração de sulfato (mg.L<sup>-1</sup>).

Figura 19. Semi-variograma do modelo geoestatístico.

**Figura 20.** Interpolação da variação da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e a concentração de estrôncio (mg.L<sup>-1</sup>) com indicação dos grupos de amostras.

**Figura 22**. Comparação da variação da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 (mg.L<sup>-1</sup>); **(c)** concentração de sulfato (mg.L<sup>-1</sup>); **(d)** pH; **(e)** índice de saturação em calcita; **(f)** pressão de CO<sub>2</sub>.

**Figura 25**. Relação entre a razão <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr versus a concentração Sr (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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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  $P_{CO2}$  dos grupos de amostras do SAG.

Tabela 8. Sumário da variação razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 Sr/86 Sr, a origem da água em função da sua interação com o arcabouço litológico do aquífero. A avaliação da distribuição espacial das assinaturas 87Sr/86Sr 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 <sup>87</sup>Sr através de um modelo de mistura Bayesiano. Próximo as zonas de afloramento, as assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr são mais variáveis, com valores mais enriquecidos (<sup>87</sup>Sr radiogênico) associados a águas do SAG e valores mais empobrecidos (87Sr 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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratio act as a fingerprint of the water rock interaction. The evaluation of <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr) associated to more GAS groundwater, to depleted values (more non-radiogenic <sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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; SAPPA; BARBIERI, 2017).

Nas águas subterrâneas, as razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 (<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S) e radiogênicos (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr), bem como para a determinação das idades das águas subterrâneas (<sup>14</sup>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 (<sup>18</sup>O, <sup>2</sup>H, <sup>3</sup>H) e radiogênicos (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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).

#### 2 OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho é a caracterização das variações espaciais das razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr nas águas subterrâneas de poços localizados na porção Norte do Sistema Aquífero Guarani (SAG), compreendendo amostras nos estados de PR, SP, GO, MT, MS e MG. Como objetivos específicos, são listados:

- Associar a variação espacial das razões <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr com os modelos conceituais de circulação e de evolução hidrogeoquímica das águas do SAG;
- II. Utilizar a razão <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr como traçador de evolução hidroquímica das águas do SAG a partir de linhas de fluxo existentes, avaliando processos de interação água-rocha estabelecidos por diversos autores e reconhecendo a assinatura <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de distintas fontes; e
- **III.** Propor um modelo de mistura para as águas subterrâneas do SAG, associados as possíveis fontes no contexto hidrogeoquímicos do SAG.

Apesar do vasto conhecimento existente sobre as diversas características do SAG, apenas recentemente as dúvidas referentes a misturas locais com águas das unidades PRÉ e PÓS-SAG estão sendo respondidas e maiores evidências, que de fato há a mistura de águas entre as unidades, apresentadas. Nesse sentido, a distribuição espacial das assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr das águas subterrâneas da porção Norte do SAG, associadas a modelos hidrogeológicos e hidrogeoquímicos consagrados do aquífero, busca responder as seguintes questões cientificas:

- Qual a contribuição dos isótopos de estrôncio na compreensão da movimentação das águas subterrâneas do SAG?
- A distribuição espacial das assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr aporta novos elementos acerca dos fluxos de águas na Bacia Sedimentar do Paraná?
- No complexo contexto hidrogeológico do SAG, os isótopos de estrôncio podem ser utilizados como traçadores de mistura entre as águas subterrâneas de diferentes unidades?

#### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### 3.1 Isótopos de Estrôncio

O estrôncio (Sr) é um elemento alcalino terroso pertencente ao Grupo IIA da tabela periódica, de número atômico 38 e massa molecular 87,62 u. Esse elemento possui quatros isótopos naturais: <sup>88</sup>Sr, <sup>87</sup>Sr, <sup>86</sup>Sr e <sup>84</sup>Sr, todos estáveis, mas de abundância variável: 82,53%, 7,04%, 9,87% e 0,56%, respectivamente. As variações naturais nas razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, nas rochas ou minerais, são governadas pelo decaimento natural do rubídio (<sup>87</sup>Rb), que dá origem ao <sup>87</sup>Sr radiogênico. O decaimento do Rb ocorre com a liberação de energia e de duas partículas nucleares, uma partícula beta e uma partícula anti-neutrino, representado pela equação 1 (FAURE, 1986; BANNER, 2004).

### ${}^{87}\text{Rb} \rightarrow {}^{87}\text{Sr} + {}^{5}$ Equação 1

Os valores das razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr são muito baixos, observando-se a variação entre a segunda e quinta casa depois da vírgula. Esta característica é devida a baixa abundância do estrôncio, e a pequena diferença relativa das massas dos isótopos <sup>87</sup>Sr e <sup>86</sup>Sr, de apenas 1,15% (BANNER, 2004).

A razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr em rochas varia em função da razão Rb/Sr nas rochas/minerais e da idade do material. Devido a essa variação, os isótopos de estrôncio fornecem uma assinatura isotópica natural em processos de interação água-rocha, amplamente utilizadas em estudos a respeito do intemperismo e hidrológicos. Os valores das razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr são capazes de fornecer informações adicionais, como o tipo de rocha e tipo de intemperismo predominante, quando analisada a abundância de outros elementos presentes nas águas subterrâneas, bem como as razões nas rochas armazenadoras de água (FAURE, 1986; MCNUTT, 2000; BLUM; EREL, 2003).

O <sup>87</sup>Sr é o único isótopo de estrôncio cuja concentração varia com o tempo, uma vez que sua produção é constante a partir do decaimento do <sup>87</sup>Rb, de maneira que ao longo do tempo as razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr observadas nas rochas/minerais tendem a aumentar. Devido a semelhança geoquímica do rubídio (Rb) com o potássio (K) e do estrôncio (Sr) com o cálcio (Ca), minerais com alta relação K/Ca tendem a desenvolver altas razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr. O decaimento de <sup>87</sup>Rb, e consequente aumento da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, pode ser expresso matematicamente pela equação abaixo (MCNUTT, 2000; BANNER, 2004):

### $({}^{87}Sr/{}^{86}Sr)_t = ({}^{87}Sr/{}^{86}Sr)_0 + ({}^{87}Rb/{}^{86}Sr)_t x (e^{\lambda t} - 1)$ Equação 2

Onde: 0 e t representam o tempo inicial de formação da rocha e o tempo atual, respectivamente; e  $\lambda$  é a taxa de decaimento radioativo do elemento pai, no caso do <sup>87</sup>Rb,  $\lambda$ 

= 1,42x10<sup>-11</sup> anos<sup>-1</sup>. Ou seja, a razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr atual é definida pela razão isotópica
 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr inicial somada a razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr produzida pelo decaimento do <sup>87</sup>Rb.

Os isótopos de estrôncio não são fracionados por processos geológicos superficiais, ao contrário de isótopos de elementos mais leves. A meia vida de seu elementopai, o <sup>87</sup>Rb ( $T_{1/2} = 4,88x10^9$  anos), é suficiente para que existam variações detectáveis na razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr encontrada atualmente nos minerais (MCNUTT, 2000).

Entre as características que possibilitam o uso das razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr em águas subterrâneas como traçador da sua movimentação, destaca-se que o estrôncio é facilmente encontrado em quantidades mensuráveis em uma grande variedade de rochas, apesar de classificado geoquimicamente como um elemento traço; e é solúvel em soluções aquosas, apresentando comportamento geoquímico similar ao do cálcio, substituindo-o em situações restritas (MCNUTT, 2000).

O intemperismo químico libera estrôncio na forma dissolvida para as águas armazenadas nos oceanos, lagos, rios e aquíferos, cada qual com uma razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr própria (MCNUTT, 2000). As diferenças encontradas nas razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr são controladas pelas condições atmosféricas em superfície que podem incorporar assinaturas de poeiras as águas superficiais e em águas subterrâneas durante a recarga para subsuperfície, principalmente em locais próximos onde há minerações de carvão (FROST et al., 2002); diferenças mineralógicas ao longo do fluxo; características dos processos de dissolução mineral; e o tempo de residência (SHAND et al., 2009). Dessa forma, as razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr encontradas em águas serão em função dos minerais disponíveis e da eficiência do intemperismo, e não serão alteradas por processos de precipitação mineral e evaporação (SHAND et al., 2009).

A mobilidade do estrôncio nas águas possibilita seu uso como traçador de fluxo, pois a exposição de distintos tipos de rocha a processos intempéricos irá produz distintas assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr nas águas, constituindo um indicador indireto dos tipos de rocha que foram expostas ao intemperismo químico na superfície dos continentes e em bacias oceânicas (FAURE, 1986). Para a utilização de isótopos de estrôncio em estudos hidrogeológicos, devese considerar alguns aspectos relacionados a água e ao reservatório, a saber: a composição química da água; a mineralogia da rocha mãe; a interação água/rocha; o pH da água, temperatura e pressão do sistema; e as condições da área de estudo (se a evolução hidrogeoquímica está ocorrendo em sistema aberto ou fechado ao CO<sub>2</sub> atmosférico) e características do fluxo, como velocidade e sentido (MCNUTT, 2000).

A composição isotópica do estrôncio que se encontra em circulação na hidrosfera depende da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr das rochas que interagem com a água. O estrôncio

liberado na solução é homogeneizado isotopicamente pelo processo de mistura com outras águas durante o transporte até seu destino final, podendo ser nos oceanos ou em uma bacia em sistema fechado nos continentes. Neste ponto, o estrôncio entra novamente no ciclo das rochas ao precipitar-se em conjunto com o carbonato de cálcio (FAURE, 1986).

No caso da assinatura <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr da água do mar, a razão isotópica apresenta variações ao longo do tempo geológico em função de mudanças diagenéticas do arcabouço geológico marinho. Assume-se o valor de 0,7092 como padrão para a razão isotópica 87 Sr/86 Sr da água do mar moderna, uma vez que o estrôncio presente no mar possui distribuição homogênea entre os oceanos do mundo (VEIZER, 1989); e representa a mistura de assinaturas não radiogênicas da crosta oceânica (~0,7035) com assinaturas mais radiogênicas (~0,712) da crosta continental (EDMOND, 1992; HALVERSON et al., 2007). A partir da análise de sedimentos marinhos autigênicos, especificamente de fosseis e rochas carbonáticas e evaporíticas, Burke et al. (1982) construíram uma curva de variação secular para o eon Fanerozoico da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr da água do mar, conhecida como a curva de Burke ("Burke's curve"). A criação da curva de Burke foi um marco nos estudos envolvendo isótopos de estrôncio, pois consolidou valores de referência para a razão isotópica 87Sr/86Sr da água do mar em diferentes períodos geológicos, com importantes aplicações em estudos de correlação estratigráfica (BANNER, 2004). Posteriormente, Halverson et al. (2007) apresentam uma nova curva (Figura 1), de alta resolução, para as águas do mar durante o Neoproterozoico (1000-542 Ma), com a adição de novos dados isotópicos de estrôncio, associados a dados de <sup>13</sup>C de rochas carbonáticas.



Figura 1. Curva secular para a variação da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr da água do mar, elaborada a partir dos trabalhos de Derry et al. (1994), Montañez et al. (1996), Veizer et al. (1999) e Halverson et al. (2007). Fonte: modificado de Halverson et al. (2007)

#### 3.2 Sistema Aquífero Guarani (SAG)

O SAG é considerado uma das maiores reservas de águas subterrâneas do mundo, que abastece mais de 90 milhões de pessoas, inserido no arcabouço geológico das bacias sedimentares do Paraná e Chacoparanaense. Este reservatório de extensão continental ocupa uma área aproximada de 1.1 milhões de metros quadrados, dos quais dois terços em território brasileiro (735.918 km<sup>2</sup>) e o outro terço localizado nos territórios da Argentina (228.255 km<sup>2</sup>), Paraguai (87.536 km<sup>2</sup>) e Uruguai (36.170 km<sup>2</sup>) (OEA, 2009). A área de estudo definida é a porção Norte do SAG em território brasileiro, abrangendo os estados do Paraná, São Paulo, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Minas Gerais (Figura 2). As águas do SAG são utilizadas no abastecimento da população (80%), de processos industriais (15%) e em fontes geotermais (5%) (FOSTER et al., 2009; HIRATA; FOSTER, 2020).

A Bacia do Paraná é uma imensa região sedimentar de ocorrência na América Latina, abrangendo territórios do sul do Brasil, oriente do Paraguai, nordeste da Argentina e Norte do Uruguai, em uma área aproximada de 1.7 milhões de quilômetros quadrados, com 1.750km de comprimento e 900km de largura (HOLZ et al., 2010). A bacia é considerada intracratônica e constituída por uma sucessão Vulcano-sedimentar com idades entre o Neo-Ordovaciano e o Neocretáceo (MILANI; RAMOS, 1998; MILANI, 2004). Apresenta-se em uma forma ovalada N-S, cujo contorno atual é definido por limites erosivos relacionados à geotectônica meso-cenozoica do continente: no flanco Leste, modelado pela erosão consequente do soerguimento crustal associado ao rifte do Atlântico Sul; no flanco ocidental, definido por uma feição estrutural positiva com orientação Norte-Sul, representado pelo Alto de Miranda e Serra de Maracaju, limitantes a Leste da Bacia do Pantanal; no sentido Sul-Sudoeste, prolonga-se até territórios do Uruguai e Argentina; e no limite Norte-Nordeste representa um limite deposicional original, constituído pelo Alto Paranaíba associado à Faixa Brasília, sugerido pela natureza predominantemente arenosa das unidades sedimentares na região (MILANI et al., 2007).

São reconhecidas na Bacia do Paraná seis unidades de escala regional, conhecidas também como supersequências, formadas por pacotes rochosos com intervalos temporais de materialização de algumas dezenas de milhares de anos e envelopados por superfícies de discordâncias inter-regionais (MILANI, 1997). Essas supersequências podem ser categorizadas em dois grupos: as superquências do Rio Ivaí (Ordovaciano-Siluriano), Paraná (Devoniano) e Gondwana I (Carbonífero Eotriássico) que representam sucessões sedimentares dos ciclos transgressivo-regressivos relacionados ao nível relativo do mar durante o Paleozoico; e as supersequências do Gondwana II (Meso a Neotriássico),

Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo) que correspondem aos pacotes de rochas sedimentares continentais associados à rochas ígneas (MILANI, 1997; MILANI et al., 2007).



**Figura 2. (a)** Mapa hidrogeológico simplificado do Sistema Aquífero Guarani (SAG); **(b)** Seções geológicas (A-A', B-B', C-C') simplificadas do SAG e unidades PRÉ e PÓS SAG. **Fonte:** modificado de LEBAC, 2008b.

#### 3.2.1 Arcabouço geológico

O SAG é constituído por um conjunto de rochas sedimentares mesozoicas continentais clásticas de ocorrência nas bacias do Paraná e Chacoparanaense, limitadas por uma discordância regional permo-eotriásica na base e pelos derrames basálticos da Formação Serra Geral no topo, com exceção das estreitas faixas de afloramento onde os basaltos não afloram (Figura 2). A discordância regional possibilita o contato entre o SAG com unidades litoestratigráficas de diferentes características hidráulicas, tanto em unidades PÓS-SAG quanto PRÉ-SAG em todos os países de ocorrência do aquífero (Tabela 1) (LEBAC, 2008a).

	Paraguai	Argentina	Uruguai	Brasil (Sul)	Brasil (Centro – Norte)	Unidades Aquíferas	
-	Formação Alto Paraná	Formação Serra Geral (Curuzu Cuatia) Formação Posadas/Solari	Formação Arapey	Formação Serra Geral	Grupo Bauru Formação Serra Geral	PÓS- SAG	
1	Formação Misiones	Formação Misiones (Formação Tacuarembó)	Formação Tacuarembó (Formação Itacumbu)	Formações Botucatu/Guará	Formação Botucatu	ção atu Q	
2 =				Formação Caturrita Formação Santa Maria	Formação Pirambóia	ົດ	
	Formação Tacuary				Grupo Estrada Nova	PR	
	Gr, Independência	Formação Buena Vista	Formaçao Buena Vista	Formação Sanga do Cabral	Formação Rio do Rasto Grupo Itararé	É-SAG	

Tabela 1. Síntese da litoestratigrafia do SAG em unidades PÓS e PRÉ – SAG. As linhas duplas representam: 1-Discordância Jurássica Local; 2- Discordância regional Permo-Eotriássica.

Fonte: elaborado a partir de Gastmans et al. (2012) e LEBAC (2008a). As unidades brasileiras foram divididas de acordo com o domínio regional predominante definido pelos autores.

As unidades que constituem o SAG, depositadas sobre essa discordância regional, são: formações Caturrita e Santa Maria na porção Sul da bacia e Formação Pirambóia, a Norte. As rochas Juro-Cretáceas estão presentes nas bacias citadas e que fazem parte do SAG. Tais rochas são caracterizadas na Formação Tacuarembó no Uruguai, Formação Guará (Sul) e Botucatu (Norte) no Brasil e Formação Missiones na Argentina e Paraguai. A deposição posterior às rochas do SAG, de idade Neo-Cretácea, foi atribuída à Formação Arapey no Uruguai, Formação Alto Paraná no Paraguai e Formação Serra Geral no Brasil (OEA, 2009; SANTA ANA et al., 2009; GASTMANS et al., 2012).

Na área de estudo, o quadro estratigráfico é relativamente simples, e o SAG é constituído pelas formações Botucatu e Pirambóia, depositados na Bacia do Paraná em

diferentes condições eólicas separadas por uma discordância temporal de cerca de 90 Ma (MILANI et al., 2007) e assentadas predominantemente sobre pelitos da Formação Corumbataí a Norte, e da Formação Teresina, no Norte do estado do Paraná e Sudoeste do estado de São Paulo, com gradação para sedimentos da Formação Rio do Rasto, principalmente no estado do Paraná.

Sotoposto ao SAG, os sedimentos PRÉ-SAG são os da Formação Corumbataí ao Norte com gradação para os da Formação Rio do Rasto ao sul, principalmente no estado do Paraná. Correlata vertical a formação Corumbataí, ocorre a Formação Teresina, a Sul do Domo de Giboía, centro-leste do estado de São Paulo (WARREN et al., 2015).

A Formação Corumbataí teve sua diagênese em um ambiente marinho no Permiano Superior, constituída por rochas argilosas arroxeadas ou avermelhadas com camadas intercaladas de arenitos muito finos (CHRISTOFOLETTI; MORENO, 2004). Apresenta o predomínio de diques clásticos verticais, de diversas formas e dimensões, em meio a pelitos arroxeados intercalados com as camadas de arenitos (PERINOTTO et al., 2008). Os pelitos cinzas da porção inferior da formação são referidos como Formação Serra Alta, com espessuras máximas de 60m no estado de SP, diminuindo a Norte (WARREN et al., 2015). A espessura da Formação Corumbataí é na ordem de 130m em suas áreas de afloramento no estado de São Paulo, com diminuição sentido ao estado de Mato Grosso do Sul (CHRISTOFOLETTI; MORENO, 2004).

A Formação Rio do Rasto, depositada durante o Permiano Superior e o Triássico em um sistema inicialmente subaquoso, com transição para um sistema deposicional continental de planícies deltaicas e dunas eólicas (WARREN et al., 2008). A Formação Rio do Rasto é constituída por espessos corpos de arenitos alternados com siltitos arenosos esverdeados, cinzentos ou avermelhados; também há a intercalações carbonáticas, coquinas e rochas heterolíticas de argilitos/siltitos e arenitos finos (ROHN, 1994). Essa formação na área de estudo aflora somente no Paraná, apresentando espessura variável com ordem de 200m (ROHN, 1994) e entre 180 a 250m (WARREN et al., 2008) no PR, e podendo alcançar 400m em SC (ROHN; ROSLER, 1990). Localmente a porção superior da Formação Rio do Rasto apresenta contato transicional com a sobreposta Formação Pirambóia (WARREN et al., 2008).

A deposição da Formação Piramboia é atribuída a um contexto eólico úmido, datada do final do Permiano e início do Triássico, na supersequência Gondwana II; enquanto a deposição da Formação Botucatu é atribuída a um contexto eólico seco, datado do Jurássico médio/superior e início do Cretáceo, na supersequência Gondwana III (MILANI et al., 2007; SANTA ANA et al., 2009).

A Formação Pirambóia é constituída por arenitos em geral finos a muito finos apresentando estratificações cruzadas de médio porte (1-3m de espessura) atribuídos a dunas eólicas, além de intercalações sub-horizontais com argilas e arenitos muito finos e siltitos (GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010a; HIRATA et al., 2011). Na porção superior da unidade, se reconhece localmente depósitos de arenitos grossos de origem fluvial denominados arenitos Itirapina (CAETANO-CHANG; WU, 2006). Apresenta espessura variável ao longo da Bacia do Paraná, podendo alcançar espessuras de 270m em algumas seções aflorantes (SANTA ANA et al., 2009) e espessura máxima de 770m na porção confinada (ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1999), apresentando diminuição até o Sul e Nordeste da bacia.

A Formação Botucatu é constituída por arenitos normalmente avermelhados, muito finos a médios, friáveis, quartzosos, bem arredondados e selecionados, com estratificação cruzada de médio a grande porte (5 a centenas de metros) atribuídos a dunas eólicas barcanas e barcanóides, depositadas em ambiente desértico, caracterizada por fácies monótonas semelhantes à campo de dunas interiores de desertos, preservadas devido ao rápido recobrimento pelos basaltos da Formação Serra Geral (PAULA e SILVA et al., 2008; HIRATA et al., 2011). Apresenta espessura variável, de 4 até 484m, com importante desenvolvimento em sua faixa de afloramento no estado de São Paulo (ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1999). A Formação Botucatu se sobrepõe sobre a Formação Pirambóia na Bacia do Paraná, em contato erosivo e discordante, marcado também por uma brusca mudança textural e de coloração (SANTA ANA et al., 2009). Apresenta maior condutividade hidráulica que a Formação Pirambóia devido ao seu menor teor em argila (ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1999).

A mineralogia do SAG é composta, principalmente, por quartzo (mais de 90%), com a presença de feldspatos (menos de 10%), micas (menos de 1%) e fragmentos de rochas (menos de 1%). (SRACEK; HIRATA, 2002; GASTMANS, 2007; HIRATA et al., 2011).

Sobreposta aos arenitos das formações Botucatu e Pirambóia, encontra-se a Formação Serra Geral (Figura 2) constituída por rochas vulcânicas predominantemente basálticas, reconhecendo-se de três litotipos principais, a saber: basaltos e andesitos relacionados aos conjuntos de rochas básicas-intermediárias, riodacitos e riolitos do tipo Palmas (ATP) e os riodacitos e quartzo latitos do tipo Chapecó (ATC) (BELLIENI et al., 1986, NARDY et al., 2002). Associa-se a intensa atividade intrusiva discordante, como o Arco de Ponta Grossa, e a diques *sills* de diabásios encaixados, comum nos estados de São Paulo e Paraná (NARDY; MACHADO; OLIVEIRA, 2008). Localmente apresenta derrames de estruturas vesiculares e/ou amigdaloidais, e um sistema de falhas e fraturas de direção NW-

SE, o que possibilita o contato com as formações sobrepostas e sotopostas. Apresenta espessura variável, normalmente entre 30-40m, podendo alcançar de poucos metros até mais de 1.500m (ROSA FILHO; SALAMUNI; BITTENCOURT, 1987).

O Grupo Bauru (Figura 2) representa um grupo de rochas cretáceas assentadas sobre os basaltos da Formação Serra Geral e, localmente, diretamente sobre os arenitos das formações Botucatu e Pirambóia (PAULA E SILVA; CHANG; CAETANO-CHANG, 2003). A litologia do grupo Bauru é caracterizada por arenitos e argilitos, podendo ser carbonatados ou não, siltitos, lamitos e argilitos, localmente com a presença de conglomerados e camadas calcárias (CPRM, 2012). Essa ampla litologia possibilitou a divisão do grupo em diferentes formações, a saber: Caiuá, Santo Anastácio, Araçatuba, Adamantina e Marília; e exclusivamente em subsuperfície, as formações Pirapozinho e Birigui (PAULA E SILVA; CHANG; CAETANO-CHANG, 2015). As rochas do Grupo Bauru apresentam espessuras médias em torno de 100m, podendo alcançar maiores espessuras com mais de 300m. (PAULA E SILVA; CHANG; CAETANO-CHANG; CAETANO-CHANG, 2003).

#### 3.2.2 Geometria e aspectos hidrodinâmicos

A geometria do SAG, seu arcabouço geológico e as condições de fluxo são controladas pelas inúmeras estruturas geológicas regionais, como falhas e arcos, que impuseram não apenas limites físicos e fontes para a sedimentação, mas também são responsáveis pela superimposição de processos erosivos que atuam sobre sedimentos préexistentes, inclusive de unidades constituintes do SAG (GASTMANS et al., 2017). As principais estruturas reconhecidas são: ao Norte, os arcos da Canastra e São Vicente; a Oeste, os arcos de Assunção e Pampeano/Puna; e, ao Sul, o Arco do Rio da Prata. Na porção interior da bacia, são reconhecidos importantes elementos estruturais como o Arco de Ponta Grossa, o Arco do Rio Grande e o Sinclinal de Torres (ZALÁN et al., 1990). Além das estruturas citadas, foi definido um eixo central inferido para o SAG, representando a estrutura regional da Bacia do Paraná com prolongação até âmbitos da Bacia Chacoparanense, que atuou como controlador da subsidência e deposição das sequências paleozoicas e mesozoicas (SANTA ANA et al., 2009).

Os limites do SAG foram definidos ao longo do PSAG, com base em critérios estratigráficos, sendo caracterizados a Norte pela diminuição das espessuras das formações Botucatu e Pirambóia em direção à zona de borda da Bacia do Paraná (Figura 3). Já a definição do limite da unidade em território argentino, foi feita com base em perfis de poços perfurados para a pesquisa petroleira, que possibilitaram o reconhecimento de associações litológicas similares às da Formação Serra Geral e dos arenitos do SAG, bem como as



estruturas que controlaram a deposição das unidades mesozoicas da bacia (LEBAC, 2008a/b).

Figura 3. Mapa de isopacas do Sistema Aquífero Guarani (SAG) na área de estudo ao Norte e localização dos poços (Anexo I). Fonte: modificado de LEBAC (2008b).

Regionalmente, a partir das zonas de recarga até as áreas de descarga, o fluxo das águas subterrâneas do SAG (Figura 4) apresenta uma tendência regional que direciona o fluxo de Norte a Sul, acompanhando o eixo da Bacia do Paraná (GASTMANS et al., 2012). O levantamento da faixa Leste da bacia produzido por sucessivos ajustes isostáticos, principalmente no compartimento Norte, possibilitou a erosão das sequencias sedimentares sobrepostas ao SAG originando as zonas de recarga do aquífero, algumas com fluxo radial nos pontos mais elevados (SANTA ANA et al., 2009; GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010b; GASTMANS et al., 2012).

Assim como as zonas de recarga, as zonas de descarga são relacionadas as faixas de afloramento do aquífero, abrangendo principalmente toda a borda Oeste do SAG que alimenta toda a rede de drenagem da Bacia Hidrográfica do Rio Paraguai até o Sul do

território paraguaio. Entretanto, deve-se considerar uma condição de circulação das águas subterrâneas própria nas zonas de afloramento do SAG ao Norte, principalmente no estado do MS e GO, onde há a existência de um fluxo local independente da relação com o fluxo regional do SAG (GASTMANS, 2007; GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010b; GASTMANS et al., 2012).

A partir da análise da superfície potenciométrica do SAG (Figura 4) se reconhece, na porção Norte do SAG, 4 zonas principais de recarga. A primeira zona localiza-se na área de afloramento do estado de São Paulo com direção de fluxo a Leste sentido a linha central da Bacia do Paraná; próxima a essa área os gradientes hidráulicos são elevados e vão diminuindo conforme alcançam o centro da bacia, onde a superfície potenciométrica é essencialmente plana. A segunda zona localiza-se no afloramento do SAG ao Norte do estado de Mato Grosso do Sul, devido a presença de um fluxo radial sentido Sul, Sudeste e Oeste presente na porção mais ao Norte do SAG, no estado de Goiás; esta zona representa o fluxo de base proveniente dos rios Coxim e Taquari que desaguam no Pantanal Matogrossense. A terceira zona localiza-se ao Sul da porção Norte do SAG, próxima à fronteira com o Paraguai, próximas as cidades de Amabaí (MS) e Dourados (MS); a partir dessa zona, o fluxo das águas do SAG seguem para Leste e Nordeste sentido a confluência dos rios Paraná e Paranapanema, e para as zonas de afloramento a Oeste. A quarta zona localiza-se próxima a cidade de São Gabriel do Oeste, na porção central do estado do Mato Grosso do Sul; apresenta fluxo radial sentido aos afloramentos do SAG à Norte e Sul da bacia, e para o Leste onde o SAG é confinado pelos basaltos da Formação Serra Geral (ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1995; ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1999; LEBAC, 2008b; GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010b; GASTMANS et al., 2012).



**Figura 4.** Mapa potenciométrico do Sistema Aquífero Guarani (SAG) na área de estudo ao Norte e localização dos poços analisados. Os números indicam as zonas de recarga descritas no parágrafo anterior a figura. **Fonte:** modificado de LEBAC (2008b).

A partir da confluência entre os estados de Paraná e Mato Grosso do Sul e o território paraguaio, no fluxo de águas subterrâneas N-S, podem ser reconhecidos quatro grandes domínios hidrodinâmicos (Nordeste, Leste, Oeste e Sul) para o SAG, que apresentam relações diretas com as grandes feições estruturais da bacia (GASTMANS et al., 2012). A porção Norte do SAG abrange os domínios Nordeste, Leste e Oeste.

O domínio Nordeste (NE) abrange a porção do aquífero localizada nos estados de SP e MG, com fluxo de água subterrânea para Oeste, em direção ao Rio Paraná. Nas zonas de afloramento desse domínio, a evolução do relevo a Centro-Oeste do estado de SP ocasionou na caída do nível de base do aquífero na região onde o Rio Tietê corta a faixa de afloramentos. Dessa forma, o rio Tietê recebe a descarga local das águas do SAG provenientes das regiões mais elevadas ao Sul e Norte. As zonas de recarga estão associadas às zonas de afloramentos, locais em que os gradientes hidráulicos encontrados estão entre 3 e 5 m.km<sup>-1</sup>, enquanto nas áreas confinadas o parâmetro cai consideravelmente

para 0,1 m.km<sup>-1</sup>. (ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1995; ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1999; LEBAC, 2008b; GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010b; GASTMANS et al., 2012).

O domínio Leste (E) é separado do domínio NE pelo Arco de Ponta Grossa onde apresenta uma direção preferencial do fluxo de águas subterrâneas no sentido N-E, condicionado pelo levantamento das bordas da Bacia do Paraná e pelos diques de diábasios associados ao Arco de Ponta Grossa. Neste domínio há a presença de uma região de "não fluxo", desde o Sul do Domo de Lages até a região de Torres, onde não há recarga ou descarga do aquífero, apresentando gradientes hidráulicos bem homogêneos entre 2 e 5 m.km<sup>-1</sup>. (ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1995; ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1999; LEBAC, 2008b; GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010b; GASTMANS et al., 2012).

O domínio Oeste (W) abrange toda a borda Oeste do SAG, sendo considerado como um sistema de fluxo praticamente isolado, com áreas de recarga e descarga e a existência de um divisor de águas subterrâneas. As áreas de recarga do domínio estão localizadas ao Norte, em regiões elevadas, localizadas nos limites dos estados de GO, MT e MS, com características de fluxo radial. As áreas de descarga regional estão associadas as faixas de afloramentos nas bordas da região do Pantanal (MS) e no território paraguaio. Apresenta maiores gradientes hidráulicos na região Norte e a Oeste do divisor de águas subterrâneas com valores entre 1,5 e 2 m.km<sup>-1</sup>; a Leste do divisor de águas subterrâneas os gradientes são menores com valores entre 0,8 e 0,5 m.km<sup>-1</sup>. (ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1995; ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1999; LEBAC, 2008b; GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010b; GASTMANS et al., 2012).

O domínio Sul (S) representa toda a área do SAG ao Sul da Dorsal Assunción-Rio Grande, representando o fluxo proveniente dos três outros domínios que convergem em direção ao eixo central da Bacia do Paraná. Neste domínio o fluxo das águas do SAG é preferencialmente no sentido E-W, com áreas de recarga associadas a faixa de afloramento de direção aproximada N-S, partindo do território brasileiro e terminando no centro do território uruguaio. Na Argentina, o Alto de Mercedes atua como uma importante área de recarga local na Província de Corrientes, relacionado a existência de exposições de arenitos com a presença de basaltos pouco espessos e com forte sistema de fraturas. A existência de zonas de descarga do SAG nesse domínio não é muito clara, havendo apenas indícios de que o fluxo segue até os limites do aquífero. Próximo ao Rio Uruguai, o mapa potenciométrico do SAG (Figura 5) indica uma condição de fluxo perpendicular no contato rio-aquífero. (ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1995; ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1999; LEBAC, 2008b; GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010b; GASTMANS et al., 2012).

#### 3.2.3 Evolução hidrogeoquímica

A evolução hidrogeoquímica das águas subterrâneas do SAG constitui objeto de estudo de diversos trabalhos. Destacam-se os trabalhos de: Gallo e Sinelli (1980), Silva (1983), Araújo, França e Potter (1999), Meng e Maynard (2001), Sracek e Hirata (2002), Bonotto (2006), Gastmans (2007), OEA (2009), Gastmans, Chang e Hutcheon (2010a/b), Hirata et al. (2011), Manzano e Guimaraens (2012), Bonotto e Elliot (2017), Elliot e Bonotto (2017), Kirchheim, Gastmans e Chang (2019), Gonçalves, Teramoto e Chang (2020), Teramoto, Gonçalves e Chang (2020) e Hirata e Foster (2020).

Os arenitos que constituem o SAG apresentam porosidades entre 14 e 24% na Formação Pirambóia e entre 17 e 30% na Formação Botucatu. Na Formação Pirambóia o SAG possui condutividade hidráulica média de 1,9 m/d e condutividade hidráulica média de 8,7 m/d e transmissividade variável entre 2,4 e 552 m<sup>2</sup>/d na Formação Botucatu (ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1999).

Logo após a deposição do SAG, em um ambiente predominantemente árido, acredita-se que suas águas apresentavam características salobras. A partir do soerguimento da Serra do Mar, inicia a intensa lavagem dos arenitos, principalmente nas zonas de recarga, com a entrada de águas meteóricas e fluxo das águas subterrâneas sentido a porções mais confinadas, promovendo o lixiviamento dos cátions e ânions assim como a alteração da mineralogia original dos arenitos do SAG (ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1999; MENG; MAYNARD, 2001). Estima-se que, desde sua deposição, o aquífero foi lavado no mínimo 180 vezes (SILVA, 1983; FRANÇA et al., 2003).

No SAG, o conteúdo de feldspatos aumenta ao longo do fluxo desde as áreas de recarga sentido ao centro da bacia, apresentando maiores conteúdos em feldspatos (mais de 10%) a partir de 30km de distância desde as zonas de afloramento. Os principais cimentos carbonáticos encontrados são os cimentos de calcita e, secundariamente, os de dolomita. A presença dos cimentos de calcita é mais frequente a profundidades maiores que 250m; já os cimentos de dolomita, subordinados aos de calcita, são encontrados esporadicamente a profundidades maiores que 500m. A presença de carbonatos e feldspatos intensamente lavados nas zonas de afloramento indica a entrada de águas meteóricas ácidas responsáveis pela dissolução desses minerais ao longo do fluxo, devido à atuação do ácido carbônico, com formação de porosidade secundária (FRANÇA et al., 2003).

As águas subterrâneas nas zonas de recarga do SAG apresentam os menores pH e temperatura, assim como alto conteúdo de sílica total dissolvida (SiO<sub>2</sub>), associada a dissolução de feldspatos e a alta concentração de bicarbonatos como resultado da reação com o CO<sub>2</sub> do solo. Em uma zona de transição entre a recarga e o centro da bacia, o principal fator sobre a química das águas subterrâneas seria o domínio do bicarbonato e do cálcio. As concentrações muito altas de bicarbonato e cálcio indicam o domínio da dissolução da calcita na região, apresentando menores concentrações de SiO<sub>2</sub> que na recarga, provavelmente um resultado da precipitação de cimentos de sílica (MENG; MAYNARD, 2001; SRACEK; HIRATA, 2002; GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010b).

No interior da bacia, a presença de altas concentrações de Na<sup>+</sup> seriam um produto da dissolução dos feldspatos ou o resultado da entrada de águas mais salinas das formações geológicas sotopostas ao SAG. A forte correlação estatística entre os íons Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> e F<sup>-</sup>, assim como a precipitação da calcita devido a menor concentração de HCO<sub>3</sub>, sugere influência da entrada e mistura com águas PRÉ-SAG a maiores profundidades (MENG; MAYNARD, 2001) e cobertas pelos basaltos da Formação Serra Geral a espessuras maiores que 500m (GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010b). A troca catiônica nas águas subterrâneas do SAG, envolvendo principalmente os elementos sódio e cálcio, também contribui na evolução geoquímica do aquífero, principalmente entre a zona de recarga e as porções mais profundas, onde o aquífero é confinado pelos basaltos da Formação Serra Geral (SRACEK; HIRATA, 2002).

As águas subterrâneas do SAG geralmente são potáveis, apresentando baixa mineralização, de tipologia bicarbonatada cálcica com evolução predominante para bicarbonatada sódica e, em alguns setores, para cloretada sódica. Devido a evolução do SAG em suas zonas confinadas profundas, as águas apresentam elevados pHs e temperatura. (HIRATA et al., 2008). Identifica-se a existência de quatro grupos hidroquímicos para as águas do SAG, distribuídos espacialmente em zonas hidroquímicas (OEA, 2009). Suas características principais são apresentadas na tabela 3.

A partir da identificação de fácies hidroquímicas comprovadamente presentes em todo o aquífero que se repetem, na mesma sequência, desde as zonas de afloramento do aquífero até o centro da zona confinada, a evolução das águas subterrâneas do SAG possui um modelo hidrogeoquímico (Figura 7) conhecido. Este modelo se baseia em três fácies hidroquímicas: A – águas de tipo Ca-HCO3 a Mg-HCO3, pouco mineralizadas (CE <  $250\mu$ S/cm), subsaturadas em calcita e sílica, localizadas nas zonas de afloramento, consideradas como áreas de recarga; B – águas do tipo Na-HCO3, com mineralização entre baixa e média (CE =  $200 \text{ a } 600\mu$ S/cm), subsaturadas em calcita e súlica, localizadas ou supersaturas em sílica, localizadas nas zonas de confinamento médio, as vezes muito próximas das zonas de afloramento; C – águas do tipo Na-HCO3-SO4CI a Na-CI, com mineralização média a alta (CE =  $500 \text{ a } 6.000 \mu$ S/cm), saturadas ou supersaturadas em calcita e sílica, localizadas média a alta

zonas confinadas bem ao centro da Bacia do Paraná e longe das zonas de afloramento (MANZANO; GUIMARAENS, 2012).

Grupo	Tipologia da Água Subterrânea	Zona Hidroquímica	Localização
Tipo A	Bicarbonatadas cálcicas (Ca-HCO <sub>3</sub> ) e subordinamente bicarbonatadas calco- magnésicas e calco-sódicas (CaMg-CO <sub>3</sub> )	Zona I	Próxima a faixa de afloramento, contornando a zona de confinamento.
Tipo B	Bicarbonatadas sódicas (Na-HCO <sub>3</sub> )	Zona II	Áreas intermediárias do setor confinado do SAG.
		Zona IIA	Subzona ao largo do Rio Uruguai, entre os territórios da Argentina e Uruguai.
Tipo C	Oscilação entre bicarbonatadas, sulfatadas e cloretadas sódicas (Na-HCO <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> Cl) e cloretadas-sódicas ou sulfatadas-sódicas	Zona III	Locais nas zonas mais severas de confinamento do SAG.
Tipo D	Possivelmente águas cloretadas sódicas	Zona IV e Zona I	Caracterização indireta nas Províncias de Entre Ríos, Chaco, Formosa e Santiago del Estero (Argentina).

Tabela 2. Tipologia de águas subterrâneas e zonas hidroquímicas do SAG.

Fonte: modificado de OEA, 2009.



Predomina o fluxo sub-horizontal e processos de interação água-rocha.
 Predomina o fluxo vertical ascendente e reações derivadas da mistura de águas de distintas composições.

Áreas de Elevado Confinamento 🗲	Áreas de Confinamento Médio	Áreas de Recarga
Fácies Química: Na-HCO <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> Cl a Na-Cl e Na-SO <sub>4</sub> . Na/Cl ~ 1; Cl/SO <sub>4</sub> ~ 1; F >> 1 mg/L.	$\begin{array}{l} Fácies Química: Na-HCO_3.\\ Na/Cl>>1; Cl/SO_4 \sim 1; \ F\leq 1,2 \ mg/L.\\ Mineralização: baixa a média.\\ Águas antigas (10^3 anos) \end{array}$	Fácies Química: (Ca, Mg)-HCO <sub>3</sub> . Na/Cl $\sim$ 1; Cl/SO <sub>4</sub> >> 1; F < 0,01 mg/L. Mineralização: muito baixa. Águas modernas (10 <sup>1</sup> -10 <sup>2</sup> anos).
Mineralização: média a muito alta. Águas muito antigas (sem <sup>14</sup> C).	Processos Hidroquímicos dominantes: trocas catiônicas (NaX por Ca, Mg, K); dissolução de CaCO <sub>1</sub> ; um pouco de	<b>Processos Hidroquímicos dominantes:</b> dissolução de CO <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> , CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e sílica; contaminação de origem agrícola e
Processos Hidroquímicos dominantes: trocas catiônicas (CaX e MgX por Na); precipitação de CaCO3: mistura com	mistura com águas salinas mais profundas dominadas por Na, Cl e SO <sub>4</sub> . Processos Hidrodinâmicos	industrial. <b>Processos Hidrodinâmicos dominantes:</b> fluxo vertical descendente.
águas salinas mais profundas dominadas por Na, Cl e SO4. <b>Processos Hidrodinâmicos</b>	dominantes: fluxo horizontal e fluxo vertical ascendente localmente.	

Figura 5. Modelo conceitual hidrogeoquímico do Sistema Aquífero Guarani. M.A.N.M: metros acima do nível do mar. Fonte: modificado de Manzano; Guimaraens (2012).

dominantes: fluxo vertical ascendente.

Recentemente, um novo modelo hidrogeoquímico é proposto para as águas subterrâneas do SAG no estado de SP, por Teramoto, Gonçalves e Chang (2020), onde os

autores demonstram, a partir de uma robusta modelagem geoquímica, que as alterações na composição hidrogeoquímicas observadas no SAG são produto da mistura de águas do aquífero com águas das unidades PRÉ e PÓS-SAG, uma vez que, sem a contribuição de íons dessas unidades, é improvável que a interação água-rocha sozinha promova a variação hidroquímica observada no SAG, principalmente a troca catiônica.

Nas porções aflorantes do SAG no estado de São Paulo, onde o nível potenciométrico do aquífero sobreposto, o Sistema Aquífero Serra Geral (SASG), é superior ao do SAG, é reconhecida a recarga do SASG para o SAG, em uma proporção de 4:1; com o aumento do confinamento do SAG, o fluxo se inverte, em locais onde o nível potenciométrico do SAG é superior ao do SASG. Já a mistura do SAG com as unidades sotopostas, do Grupo Passa-Dois, ocorre aproximadamente a 20-100km do afloramento, com águas a profundidades menores que 500m; e mistura com águas a profundidades maiores que 500m; e profundas descontinuidades regionais, representados por lineamentos estruturais de sentido NW-SE, como o Rio Tietê (TERAMOTO; CHANG; GONÇALVES, 2020).0

No SAG, estudos que associam características hidroquímicas com isótopos estáveis, principalmente isótopos de oxigênio e hidrogênio, tem se tornado mais frequentes na última década e vem sendo utilizados desde a década de 1970 (KIRCHHEIM et al., 2019). As águas subterrâneas do SAG apresentam assinaturas isotópicas  $\delta^{18}O$  e  $\delta^{2}H$  mais enriquecidas, próximos aos valores isotópicos da precipitação atual, próximo as áreas de recarga do aquífero ( $\delta^{18}O > -7\%$ ). Enquanto valores mais empobrecidos ( $\delta^{18}O < -7\%$ ) são observados nas porções mais confinadas e associado a recargas antigas, em condições mais úmidas e até 10°C abaixo da temperatura média atual (GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010a; KIRCHHEIM et al., 2019).

Poucos estudos determinaram as razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr nas rochas do SAG em sua porção Norte, entretanto esses estudos produziram informações importantes, contribuindo no estabelecimento de valores da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de amostras de rocha, água subterrânea, água superficial e meteórica que podem ser utilizados como valores de referência (Tabela 3). Entretanto, além do PSAG (OEA, 2009) e do trabalho da ANA (2016a), os isótopos de estrôncio foram aplicados nas águas subterrâneas do SAG, associados a evolução hidrogeoquímica do aquífero, em apenas um único estudo regional no estado de São Paulo.

Apenas Bonotto e Elliot (2017) determinam a razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de amostras de águas subterrâneas do SAG. Os isótopos de estrôncio foram avaliados em conjunto com dados hidroquímicos ao longo de uma linha de fluxo cortando o estado de São Paulo, de

direção E-W, em águas hipertermais (> 38° C) e águas frias/hipotermais (entre 25 e 33°C). O estrôncio dissolvido nas águas do SAG se comporta de maneira semelhante a outros metais alcalinos terrosos (cálcio e bário); e as razões isotópicas de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr em água hipertermais são similares entre si (entre 0,7088 e 0,7099), enquanto distintas razões isotópicas de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr são encontradas em águas frias/hipotermais. Nas águas frias, as razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ficam em torno de 0,7072 e nas águas hipotermais entre 0,7117 e 0,7130. Concluiu-se que a variação da assinatura isotópica do estrôncio nas águas hipertemais, é atribuída ao processo de dessorção nos minerais de argila sob altas temperaturas; e a variação nas águas frias/hipotermais, mais enriquecidas em <sup>87</sup>Sr radiogênico, estaria associada a lixiviação da segunda fase da calcita, presente no cimento dos arenitos das formações Bocucatu e Pirambóia.

Localização	Litologia	Razão <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr		Referência
Chuva				
Ribeirão Preto (SP)	-	0.7093 / 0.7112	2	Innocent et al. (1997)
Urânia (SP)	-	0.710851	1	Maldaner et al. (2013)
Grupo Bauru				
Noroeste de SP	Arenitos Adamantina	0.71734 - 0.72172	3	Da Silva et al. (2006)
Gália (SP)	Grupo Bauru	0.7101 - 0.717	4	Crespi (2013)
Formação Serra Geral				
Limite SP-PR	Basaltos Ácidos	0.7064 - 071029	12	Piccirillo et al. (1987)
Ribeirão Preto (SP)	Basaltos	0.7058 - 0.7060	8	Innocent et al. (1997)
Toda extensão da Bacia do Paraná	Basaltos	0.70548 - 0.70654	70	Metal Mining Japan Agency (2003)
Sudoeste de PR	Basaltos	0.7057 - 0.70954	18	Wildner et al. (2006)
Estados de SP-MG-GO	Basaltos	0.7054 - 0.7064	10	Rocha Jr et al. (2008)
Sistema Aquífero Guarani				
Guarei (SP)	Fácies Botucatu - Pirambóia	0.7149 - 0.73597	25	Thomaz Filho (1976)
Formação Rio do Rasto				
Apucarana (PR)	Folhelho síltico	0.70978 - 0.76729	20	Thomaz Filho (1976)

Tabela 3. Valores de referência da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr na área de estudo. Nº.A: número de amostras.

Mais detalhes sobre as referências no Anexo II.
## 4 METODOLOGIA

A metodologia aplicada é composta por uma série de métodos consagrados no âmbito de estudos hidrogeológicos e hidrogeoquímicos, resumida na forma de fluxograma (Figura 6).



Figura 6. Fluxograma apresentando o desenvolvimento do trabalho e os métodos aplicados. Os círculos indicam a evolução das etapas adotadas na metodologia.

## 4.1 Levantamento bibliográfico

Na etapa inicial, realizou-se a revisão bibliográfica a respeito das características do objeto do estudo – Sistema Aquífero Guarani, a partir dos relatórios produzidos durante o PSAG (OEA, 2009) e da vasta bibliografia produzida a respeito do aquífero, desde os trabalhos pioneiros realizados na década de 1980. O SAG foi objeto de estudo dos mais diversos tipos de pesquisa (petrografia, geofísica, geografia, entre outros) devido a sua abrangência e importância. Dessa forma, a revisão bibliográfica focou-se nos principais aspectos relacionados a geologia, condições de fluxo e evolução hidroquímica, bem como a

revisão de estudos hidroquímicos das águas subterrâneas do SAG que empregaram isótopos de estrôncio (razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr). Para complementar as pesquisas relacionadas ao SAG, foi realizada a revisão bibliográfica das unidades geológicas relacionadas ao aquífero com o intuito de buscar valores de referência da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr dessas unidades na área de estudo.

#### 4.2 Coleta de dados

O presente trabalho tem como área física de estudo a porção Norte do Sistema Aquífero Guarani (SAG), na qual 35 poços foram amostrados durante o PSAG (OEA, 2009), 18 amostrados pela Agência Nacional de Águas (ANA, 2016) e 6 poços por Bonotto e Elliot (2017), nos quais foram determinadas as razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, além de efetuada a caracterização hidroquímica clássica, com determinação de cátions e ânions maiores, bem como uma série de elementos traço. A maioria desses poços apresenta perfil geológico conhecido, informação analisada conjuntamente.

A partir dessa etapa de levantamento preliminar foi possível delimitar regiões em que se existia uma lacuna de informações, não contempladas quando da realização do PSAG. Para o preenchimento dessas lacunas, buscou-se poços de hidroquimica conhecida, publicados nas teses de Silva (1983), Gastmans (2007), Reis (2011) e Kirchheim (2021 - comunicação pessoal), para a realização de coleta de amostras de água subterrânea suplementares, com determinação isotópica.

#### 4.2.1 Determinação dos isótopos de estrôncio

As determinações das razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr durante o PSAG (OEA, 2009) foram realizadas no Laboratório de Isótopos Ambientais da Universidade de Waterloo (Canadá) em Espectrômetro de Massa por Termoionização Thermo Triton (TIMS), calibrado no padrão SRM-987, com erro 2 sigma (2σ) menor que ± 0.0003 (200 medidas).

As razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr das amostras de Bonotto e Elliot (2017) foram determinadas na Nicholas School of the Environment (USA), utilizando-se um Espectrômetro de Massa por Termoionização Thermo Triton (TIMS) com Amplificadores Virtuais, Zoom Dinâmico e copos Faraday, feitos exclusivamente de carbono, com sensibilidade aproximada de 1ppm.

As amostras coletadas neste trabalho e as publicadas pela ANA (ANA, 2016a) tiveram sua composição isotópica determinadas no Centro de Pesquisas em Geocronologia e

Geoquímica Isotópica (CPGEo) da USP São Paulo. As amostras foram submetidas a separação cromatográfica por resina de troca iônica, utilizando-se a resina SrSpec, produzindo um branco total de 0,123ng para as coletadas neste trabalho. A razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr foi determinada em Espectrômetro de Massa por Termoionização Thermo Triton (TIMS), calibrado com o padrão NBS-987, que produziu, para as amostras coletadas, um erro 2 sigma ( $2\sigma$ ) de ± 0.000019 (100 medidas). Os dados publicados pela ANA (ANA, 2016a) não possuem informações sobre o erro e branco das amostras. Todas as amostras analisadas no CPGeo são normalizadas para o valor de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 0,1194.

#### 4.3 Campanha de amostragem

Os trabalhos de coleta de amostras de águas subterrâneas consistem na atividade mais importante em levantamentos hidroquímicos e isotópicos, especialmente para a determinação das razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr. Dessa forma, as amostras foram coletadas preferencialmente nos cavaletes dos poços, quando não possível, foram coletadas antes dos pontos de chegada da água no reservatório ou do ponto onde é efetuada adição produtos químicos na água, como cloro e flúor, de maneira a garantir que as amostras representassem apenas o aquífero.

A campanha de amostragem ocorreu em julho/2019, durante a qual foram coletadas 12 amostras de poços profundos distribuídos nos estados do Mato Grosso do Sul, Goiás, Paraná e São Paulo que captam água diretamente do SAG. Também foi coletada uma amostra de água subterrânea de um poço perfurado até unidades PRÉ-SAG (X-IRE-PR) no estado do PR. Em campo, foi preenchida uma ficha com informações cadastrais, tomadas as coordenadas geográficas com o uso de um GPS manual e determinados parâmetros *in situ:* temperatura, condutividade elétrica e pH (Figura 7). O condutivimetro utilizado foi o modelo DM-3P e o pHmetro o modelo DM-2P, ambos da marca Digimed.



Figura 7. Esquema representativo da determinação de parâmetros in situ e coleta de amostras.

Foram coletadas alíquotas para a determinação de cátions, bem como amostras para a determinação das razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e de isótopos estáveis. As amostras para a determinação de cátions foram filtradas em filtro de acetato de celulose com abertura 0,45µm. A preservação das amostras para a determinação de cátions foi efetuada com a adição de ácido nítrico. As amostras dos isótopos estáveis foram coletadas em frascos de vidro fosco com tampa e batoque, filtradas com o uso de filtro de seringa PVDF hidrofílico (diâmetro de 25mm e porosidade de 45 µm) diretamente no frasco.

Para a amostragem dos isótopos de estrôncio, foram utilizados frascos de polietileno fosco de 250ml com batoque e tampa rosqueada. Na coleta, a amostra foi filtrada com filtro de acetato de celulose com abertura 0,45µm e o equipamento utilizado para filtragem foi devidamente descontaminado entre as coletas. Os frascos foram previamente descontaminados (Figura 8). Na sequência, as amostras foram acidificadas com ácido nítrico 50% destilado, para rebaixar o pH entre 1-3 e evitar a precipitação do estrôncio. O frasco foi fechado com o batoque e tampa rosqueada e armazenado refrigerado até a análise.



Figura 8. Esquema representativo da descontaminação dos frascos antes da coleta.

Após a coleta, foi feita a análise inicial de todas as amostras no Espectrômetro de Massa (ICP-OES), no Centro de Estudos Ambientais (CEA) da UNESP Rio Claro, para determinação dos cátions. A partir desse resultado, selecionou-se as 4 amostras do SAG (Figura 9) que apresentavam as maiores concentrações de estrôncio, e a amostra X-IR-PR para determinação dos isótopos de estrôncio no CPGeo.





Figura 9. Poços das amostras selecionadas para determinação da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr. (a) Paranaíba (MS). (b) Ribas do Rio Pardo (MS). (c) Maringá (PR). (d) Cassilândia (MS). (e) Iretama (PR) – poço de coleta amostra X-IRE-PR.

# 4.4 Tratamento dos dados

Após o levantamento bibliográfico e campanha de amostragem, todas as informações adquiridas foram agrupadas em um banco de dados na forma de tabelas Excel

e depois inseridos no software ArcGis 10.5 (ESRI, 2016). Ao total, o banco de dados constitui de 63 amostras de águas subterrâneas do SAG, que possuem dados hidroquímicos, valores da razão <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e, na maioria das amostras, perfis estratigráficos dos poços, cuja distribuição nos estados da área de estudo é apresentada na tabela 4. A localização das amostras, com indicação dos respectivos autores dos dados é apresentado na figura 10. Os laudos hidroquímico e estratigráfico são apresentados no Anexo I.



Figura 10. Localização dos poços estudados do Sistema Aquífero Guarani (SAG) na área de estudo com a indicação das fontes das amostras estudadas.

Tabela 4. Quantidade de amostras divididas por estado na porção Norte do SAG na área de estudo, englobandoos estados do Paraná, São Paulo, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e Goiás.

Estado	São Paulo	Minas Gerais	Mato Grosso do Sul	Mato Grosso	Paraná	Goiás
Nº amostras	30	3	21	1	7	1

A informação contida no banco de dados foi dividida entre os dados da amostra (localidade, coordenada e coleta), dados do poço (estratigrafia e profundidade) e parâmetros da amostra (físicos - pH, condutividade elétrica e temperatura; químicos – cátions e ânions; e isotópicos – <sup>18</sup>O, <sup>2</sup>H e <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr). Do total das 63 amostras, todas apresentam laudos hidroquímicos completos, 54 apresentam dados de profundidade e 39 possuem a estratigrafia completa dos poços. Todos os poços coletam águas subterrâneas diretamente das unidades do SAG.

## 4.4.1 Avaliação hidroquímica

Em uma análise hidroquímica completa, a concentração dos íons positivos (cátions) de uma amostra deve ser próxima a concentração dos íons negativos (ânions), de modo que o sistema esteja em equilíbrio. O desvio percentual entre a somatória dos cátions e ânions é definido como o Erro de Balanço de Carga (EBC), calculado através da equação 2. O cálculo do EBC é realizado com a unidade das amostras em mili-equivalente por litro (mEq.L<sup>-1</sup>).

Erro (%) = 
$$\frac{\Sigma \hat{A}nions - \Sigma \hat{C} \hat{a}tions}{\Sigma \hat{A}nions + \Sigma \hat{C} \hat{a}tions} * 100$$
 Equação 3

Para efeito descritivo das amostras, foi calculado o EBC e elaborado o diagrama de Piper no *software* Diagrammes (SIMLER, 2014). O Diagrama de Piper é um diagrama trilinear que representa as razões percentuais das concentrações em mili equivalente por litro (mEq.L<sup>-1</sup>), divididos em três grupos de ânions majoritários, utilizado para classificar fácies hidroquímicas (FETTER, 2001).

Os laudos hidroquímicos também foram analisados por gráficos de dispersão e histogramas em planilhas Excel, parâmetros estatísticos de variação (média, mediana, amplitude etc.) no aplicativo STATISTICA (STATISOFT, 2011) e R Studio (R CORETEAM, 2020). A modelagem geoquímica, necessária para avaliar o comportamento do estrôncio nas diferentes amostras de água subterrânea do SAG, foi realizada através do cálculo e simulação de parâmetros termodinâmicos complementares realizado no *software* Phreeqc Interactive 3.4.0 (PARKHURST; APPELO, 1999) para os parâmetros: índice de saturação em calcita (IS Calcita), índice de saturação em calcedônia (IS Calcedônia), índice de saturação em sílica (IS Sílica), índice de saturação em quartzo (IS Quartzo) e pressão de CO<sub>2</sub> (P<sub>CO2</sub>); e para as atividades dos elementos: sódio (aNa<sup>+</sup>), cálcio (aCa<sup>2+</sup>), hidrogênio (aH<sup>+</sup>) e sílica dissolvida (aH<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>).

## 4.5 Modelagem espacial

Os dados isotópicos e hidroquímicos foram interpolados em mapas georreferenciados da área de estudo utilizando o *software* ArcMap 10.5 (ESRI, 2016). Com a ferramenta *Geostatistical Analyst*, foi realizada uma análise exploratória de dados espaciais (ESDA - *Exploratory Spatial Data Analysis Graphs*) através da modelagem estatística e predição espacial, conhecida como Krigagem. A ESDA verifica a relação espacial entre os dados ao avaliar os parâmetros: medidas de tendência central, variabilidade espacial, estacionaridade, existência de tendência, covariância e ajuste dos modelos (ANSELIN, 1996; JOHNSTON et al., 2001).

Já a ferramenta *Geostatistical Analyst* avalia os parâmetros calculados através de validação cruzada, onde é considerada a melhor estimativa aquela em que se observa uma média padronizada (MS - *Mean Standardized*) próxima de zero; o menor valor médio quadrático (RMS - *Root-Mean-Square*) possível; a média do desvio padrão (ASE - *Average Standard Error*) próxima à MS; e o valor médio quadrático padronizado (RMSS - *Root-Mean-Square*) possível; a média do acima de 1 os valores interpolados são considerados superestimados e quando abaixo de 1 considerados subestimados (JOHNSTON et al., 2001).

Foram considerados na modelagem geosestatística 65 poços que possuem dados da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr; 63 dos pontos estão inseridos no Banco de Dados deste trabalho e adicionou-se dois poços do SAG em que se utilizou somente a razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr das amostras: uma em Iretama (PR), que não possui o laudo hidroquímico; e a outra em Porto União (SC), próxima ao limite da área de estudo.

## 4.6 Modelo de mistura Bayesiano

Modelos de mistura Bayesiano são indicados para quantificar a contribuição proporcional de múltiplas fontes em uma mistura (PARNELL et al., 2013; PHILLIPS et al., 2014); que dependem diretamente da qualidade dos dados, das hipóteses do modelo, do conhecimento do sistema e reconhecimento das limitações da modelagem (PHILLIPS et al., 2014).

O uso de isótopos de estrôncio na construção desse tipo de modelo é escasso, aplicados em áreas de estudo notavelmente distintas, visando a identificação da origem do <sup>87</sup>Sr. Modelos de mistura Bayesianos que incluem a razão <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, foram utilizados em estudos de migração arqueológica (DRAKE et al, 2014; WILHELMSON; AHLSTROM, 2015); pesquisas forenses para determinação da origem de substancias perigosas (WEBB- ROBERTSON, 2012); determinação da contribuição de rios tributários em Bacias Hidrográficas (MAILLOUX; OGLE; FROST, 2014); e, apenas recentemente, em estudo da origem da contaminação por NO<sub>3</sub> em águas subterrâneas (MEGHDADI; JAVAR, 2018).

A partir do conhecimento hidrogeoquímicos e estratigráfico do SAG, e da variação espacial da assinatura isotópica do estrôncio, elaborou-se um modelo de mistura Bayesiano binário, com os valores da concentração de estrôncio e da razão <sup>87</sup>Sr/86Sr, considerando até seis end-members: (1) média das assinaturas identificadas com pouca ou nenhuma mistura do SAG com outras fontes (SAG-I); (2 e 3) média das assinaturas do G1+G1A (SAG-II) e G2 (SAG-III) que representam a continuidade do fluxo lateral do SAG sentido a porções confinadas; (4) média das assinaturas identificadas como SAG contaminado por águas dos basaltos da Formação Serra Geral (PÓS-SAG); (5) assinatura isotópica das unidades PRÉ-SAG, representada pela amostra X-IRE-PR; (6) média dos dados de água da chuva publicados na área de estudo, por Innocent et al. (1997) e Maldaner et al. (2013). No modelo não foram consideradas a assinatura de dois poços, os poços 45-CAS-MS e 61-AAG-MT, por representarem outliers muito distintos (> 0,73), associados a uma provável fonte local, e que diminuem significativamente a sensibilidade do modelo. Para o cálculo do modelo foi utilizado o pacote de mistura de isótopos estáveis simmr, disponível em https://cran.rproject.org/web/packages/simmr/vignettes/simmr.html, executado no software R Studio (R CORETEAM, 2020).

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 5.1 Caracterização do banco de dados

Em estudos hidrogeoquímicos, o valor do Erro de Balanço de Carga (EBC) da amostra, para garantia da qualidade do laudo hidroquímico, deve ser o menor possível (SANTOS, 2008). Apenas duas amostras do banco de dados apresentaram erro superior a 15%: a amostra de Birigui (8-BRI-SP) com 15,68% e a de amostra de Lins (24-LIN-SP) com 16,35%. A descrição detalhada do EBC das amostras é apresentada na tabela 5.

EBC	< 5%	5% < x < 10%	10% < x < 15%	> 15%
Nº amostras	39	19	3	2

Tabela 5. Descrição do Erro de Balanço de Carga (EBC) das amostras.

O Diagrama de Piper do conjunto de amostras é apresentado na figura 11. As águas subterrâneas do SAG apresentam uma evolução hidroquímica de águas bicarbonatadas cálcicas e sulfatadas cálcicas, para bicarbonatadas sódicas e posteriormente para bicarbonatadas sulfato-cloretadas sódicas. A classificação da tipologia hidroquímica das amostras foi utilizada como parâmetro principal para divisão das amostras em três grupos e um subgrupo. As águas subterrâneas do SAG de tipologia bicarbonatada cálcica são associadas a valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{2}$ H mais enriquecidos, que se assemelham aos valores da precipitação atual (GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010a; KIRCHHEIM et al., 2019).



Figura 11. Diagrama de Piper das amostras de água subterrânea do SAG na porção Norte, com indicação dos grupos de amostras definidos e da evolução hidroquímica do grupo de amostras indicado pelas setas pretas. O G1 representa as amostras bicarbonatadas cálcicas, com o subgrupo G1A, as sulfatadas cálcicas; o G2 representa as amostras bicarbonatadas sódicas; e o G3 representa as amostras bicarbonatadas sulfatocloretadas sódicas.

O sumário da variação das características hidroquímicas dos grupos de amostras é apresentada na tabela 6. A localização das amostras é apresentada na figura 12. Os grupos definidos são:

# • Grupo 1, bicarbonatadas cálcicas – G1 (HCO<sub>3</sub>-Ca):

Contempla 27 amostras localizadas próximas as bordas da área de estudo, próxima às zonas de afloramento do SAG, com fluxo preferencial descendente. Apresentam pH ácido-neutro, com temperaturas de até 35°C. São águas pouco mineralizadas, com valores de condutividade elétrica de até 384  $\mu$ S.cm<sup>-1</sup> (exceção a amostra 53-NAQ3-MS com CE = 806  $\mu$ S.cm<sup>-1</sup>), que representam os poços de menores profundidades, de 8 até 660m. Possuem as menores concentrações de sólidos totais dissolvidos (STD) e as maiores concentrações de Ca, NO<sub>3</sub> e Mg.

# • Grupo 1A, sulfatadas cálcicas - G1A (SO<sub>4</sub>-Ca):

Contempla 3 amostras, duas localizadas no extremo norte do afloramento do SAG, nos estados do MT e GO, e uma na porção aflorante do estado do PR. Este subgrupo apresenta características semelhantes as do G1, entretanto, a partir do diagrama de Piper, observa-se que possuem maior proporção de sulfato. Destaca-se que a amostra 46-MNR-GO possui a segunda maior condutividade elétrica entre os grupos G1 e G1A, com CE = 421  $\mu$ S.cm<sup>-1</sup>, e a maior concentração de sulfato com [SO<sub>4</sub>] = 132 mg.L<sup>-1</sup>. Neste subgrupo encontra-se a única amostra do SAG que possui alcalinidade zero, a amostra 61-AAG-MT, que representa águas recém ingressas no aquífero, também evidenciado pelo menor pH (4,69) entre todos os grupos.

# Grupo 2, bicarbonatadas sódicas – G2 (HCO<sub>3</sub>-Na):

26 amostras se enquadram nesse grupo, bem distribuídas entre a borda e o eixo central da área de estudo, onde predomina fluxo lento lateral. Apresentam pH neutro-alcalino, com a maioria da temperatura das amostras até 52,7°C e apenas a amostra 44-PEO-SP apresenta 70°C, relacionado ao elevado gradiente térmico devido a profundidade do poço (3.953m). São águas mais mineralizadas que as amostras do G1, com condutividade elétrica até 835  $\mu$ S.cm<sup>-1</sup>, em poços de profundidade bem variáveis, de 172 até 1.479m e duas amostras com mais de 3.000m (42-PPA-SP e 44-PEO-SP). As amostras desse grupo possuem maiores concentrações de STD, SO<sub>4</sub>, Na, CI e F.

# Grupo 3, bicarbonatadas sulfato-cloretadas sódicas – G3 (SO<sub>4</sub>-CI-Na): Este grupo possui 7 amostras, todas localizadas próximas aos principais rios da área de estudo ou a zona de artesianismo do SAG, em porções mais confinadas do SAG, com um fluxo lento lateral e, possivelmente, fluxos locais ascendentes

de aquíferos sotopostos. Apresentam pH predominante alcalino, com temperaturas até 63°C. As amostras desse grupo são muito mais mineralizadas do que as dos demais grupos, com valores de condutividade elétrica até 3.223  $\mu$ S.cm<sup>-1</sup>, em poços de maiores profundidades, de 843 até 1.800m. Apresentam significante aumento nas concentrações de STD, CI, SO<sub>4</sub>, Na e F; com diminuição das concentrações de NO<sub>3</sub> e Ca.

G1 (HCO<sub>3</sub>-Ca) G1A (SO<sub>4</sub>-Ca) G2 (HCO<sub>3</sub>-Na) G3 (SO<sub>4</sub>-CI-Na) Total de amostras 27 3 26 7 Parâmetros Min-Max Profundidade (m) 8-660 0-60 172-3953 843.76-1800 pН 5.94-8.12 4.69-8.1 7.8-10.03 8.25-9.67 Temperatura (°C) 22.8-34.9 18.3-70 31.2-63 22.6-26 CE (µS.cm<sup>-1</sup>) 8.57-348 /806 77.5-421 8.55-835 9.01-3223 Alcalinidade como HCO3 3.31-241 /393 0-105 79.3-400.16 68.32-270.84 (mg.L<sup>-1</sup>) 0.07-5.97 /52.8 0.17-5.5 22.74-285 CI (mg.L<sup>-1</sup>) 0.13-56  $F(mg.L^{-1})$ 0-013 /0.36 0-0.09 0.1-6.6 0.59-8.8 NO<sub>3</sub> (mg.L<sup>-1</sup>) 0-32.7 0-12.9/30.8 0-0.6 0-0.7 SO<sub>4</sub> (mg.L<sup>-1</sup>) 0-1.84 / 18.9 0.18-132 0.15-81.7 35.57-916 Na (mg. $L^{-1}$ ) 0.21-19.2 /100 1.12-5.35 21.3-190 48.31-614  $K (mg.L^{-1})$ 0-7.44 1.35-6.49 0.51-4 0.77-6.09 Ca (mg.L<sup>-1</sup>) 0.75-54.6 0.57-74.3 0.26-16.3 1.76-8.94 Mg (mg.L<sup>-1</sup>) 0.13-20.4 1.98-5.33 0-3 0.25-4.82 Sr (mg.L<sup>-1</sup>) 0-0.77 0.05-0.62 0.0022-0.47 0.0099-2.1 SiO<sub>2</sub> (mg.L<sup>-1</sup>) 1.41-59.43 4.88-5.94 9.58-67 6.19-31.77 STD (mg.L<sup>-1</sup>) 8.5-348.66 / 709.92 60.09-337.9 81-566 303-2004 0.7075-0.71754 Razão 87Sr/86Sr 0.70926-0.73168 0.7088-0.7134 0.70912-0.71069 /0.73414

 
 Tabela 6. Sumário das características hidroquímicas dos grupos de amostras; indicação dos valores mínimomáximo e outliers (em itálico).

CE: condutividade elétrica. STD: sólidos totais dissolvidos. Valor *outlier* do G1 referente a amostra 53-NAQ3-MS para os parâmetros CE, Alcalinidade, CI, F, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, Na e STD; e a amostra 45-CAS-MS para a razão <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr.



Figura 12. Localização das amostras na porção Norte do SAG, na área de estudo, classificadas pela tipologia hidroquímica.

# 5.2 Modelagem geoquímica

A partir da produção e avaliação de parâmetros termodinâmicos para as amostras do SAG foi possível analisar a estabilidade dos minerais, em conjunto com o contexto geológico do sistema aquífero, através de diagramas de associações minerais conhecidas. A variação do IS Calcita, IS Calcedônia, IS Sílica, IS Quartzo e P<sub>CO2</sub> divididos pelos grupos hidroquímicos é apresentada na tabela 7.

	G1 (HCO₃-Ca)	G1A (SO₄-Ca)	G2 (HCO <sub>3</sub> -Na)	G3 (SO <sub>4</sub> -CI-Na)
IS Calcita	(-4,33) – 0,59	(-3,86) – 0,05	(-0,79) –1,03	(-0,07) – 0,57
IS Calcedônia	(-1,09) – 0,54	(-0,55) - (-0,42)	(-0,55) - 0,08	(-0,96) - (-0,06)
IS Sílica	(-1,92) – (-0,29)	(-1,39) – (-1,27)	(-1,27) – (-0,7)	(-1,74) - (-0,84)
IS Quartzo	(-0,66) - 0,96	(-0,13) – 0,01	(-0,25) – 0,5	(-0,57) – 0,32
Pco2	(-2,96) - (-1,09)	(-3,09) - (-1,88)	(-5,09) - (-2,63)	(-5,05) - (-2,84)

Tabela 7. Sumário da variação do IS Calcita, IS Sílica, IS Quartzo e P<sub>CO2</sub> dos grupos de amostras do SAG;indicação dos valores mínimo-máximo e entre parêntesis os valores negativos.

#### 5.2.1 Equilíbrio em carbonatos

A evolução do sistema carbonático em águas subterrâneas é diretamente associada a alcalinidade do bicabonato, a concentração de cálcio e ao pH. A evolução dos carbonatos inicia com a solução do CO<sub>2</sub> em água para formar ácido carbônico (reação 1); na sequência ocorre a dissociação do ácido carbônico em bicarbonato (reação 2); e posterior dissociação do bicarbonato para formação do carbonato (reação 3) (LANGMUIR, 1997).

 $\begin{array}{l} H_2O + CO_2 \leftrightarrow H_2CO_3 \quad \mbox{(reação 1)} \\ H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \quad \mbox{(reação 2)} \\ HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \quad \mbox{(reação 3)} \end{array}$ 

Todas as amostras do SAG possuem  $P_{CO2}$  negativa (Figura 13), com significante diminuição sentido a porções mais confinadas. Já o IS Calcita se comporta de maneira oposta a  $P_{CO2}$ , apresentando evolução de insaturadas para saturadas com o aumento do grau de confinamento e diminuição da disponibilidade de CO<sub>2</sub> atmosférico. Quando observado os grupos hidroquímicos, o G1 e G1A representam águas em sistema aberto para o CO<sub>2</sub>, que possibilita a dissolução de minerais carbonáticos resultando em um baixo IS Calcita, pH ácido e altas [Ca]. Com a dissolução da calcita, o aumento do grau de confinamento e mineralização das águas, em sistema fechado, promove a precipitação da calcita na forma de cimento, representado nas amostras do G2 e G3.

A partir da Figura 13, observa-se que 4 amostras do G1 e G1A apresentam os menores valores de IS Calcita destes grupos, entre -4,3 e -3,3 (em ordem crescente as amostras 60-SGO2-MS, 59-SGO1-MS, 62-SJS-PR e 45-CAS-MS). Com exceção da amostra 45, as demais amostras estão localizadas onde o nível potenciométrico do SAG é superior a

600m. A  $P_{CO2}$  e IS Calcita da amostra 61-AAG-MT, do G1A, por não possuir alcalinidade, foi plotada como (0,0).



Figura 13. Relação entre o índice de saturação em calcita (IS Calcita) e pressão de CO<sub>2</sub> (P<sub>CO2</sub>) para os grupos de amostras.

Há uma relação direta do aumento da mineralização das águas com a precipitação da calcita, representada pelo aumento da CE (Figura 14A) e das concentrações de STD (Figura 14C) com saturação do IS Calcita, principalmente nas amostras do G2 e G3. Já em função da  $P_{CO2}$ , as amostras mais mineralizadas do G3 apresentam valores de  $P_{CO2}$  de transição (entre -3 e -4) entre um sistema aberto/fechado (Figura 14B e 14D), exceto a amostra 13-COR-PR, do G3, que possui  $P_{CO2}$  próximo a -5. A amostra mais mineralizada, com CE =  $3.223 \ \mu S.cm^{-1}$  e STD =  $2.004 \ mg.L^{-1}$ , está localizada em Foz do Iguaçu (15-FIG-PR) que, devido a sua localização em relação ao fluxo preferencial das águas subterrâneas do SAG, é identificado como um possível ponto exutório da área de estudo. Já as amostras com as menores CE representam as amostras em São Gabriel do Oeste (MS), 59-SGO1-MS e 60-SGO2-MS, com CE =  $11.4 \ e 8.57 \ \mu S.cm^{-1}$ , respectivamente.

No caso do pH, este parâmetro é um importante indicador de processos hidroquímicos pois sua variação é associada a evolução de espécies carbonáticas. Dessa forma, nas águas subterrâneas do SAG, pHs mais alcalinos (entre 7-10) serão associados a maior ocorrência de carbonatos, a precipitação desses minerais e saturação em calcita (Figura 14E); enquanto pHs ácidos (entre 5,8-7) representam sistemas abertos ao CO<sub>2</sub> atmosférico (Figura 14F) que promove a dissolução dos minerais carbonáticos e diminui o IS Calcita. A amostra 61-AAG-MT apresenta o menor pH (4,69) entre todos os grupos.

A temperatura é variável entre os grupos hidroquímicos, com a menor e maior temperaturas encontradas ambas em amostras do G2, nas amostras 18-CMA-PR (T = 18 °C) e 44-PEO-SP (T = 70 °C). De maneira geral, quando observadas a localização das amostras, evolução hidroquímica e variação da temperatura, observa-se um aumento da temperatura com o aumento do grau de confinamento do SAG, com a saturação da calcita (Figura 14G) e diminuição do CO<sub>2</sub> atmosférico (Figura 14H).

O equilíbrio dos carbonatos, apresentados nas figuras 13 e 14, reflete o comportamento das espécies dissolvidas nas águas subterrâneas do SAG, semelhante ao proposto pela bibliografia. A lixiviação dos minerais carbonáticos nas zonas de afloramento seria promovida pela lavagem dos arenitos com a entrada de águas meteóricas, no mínimo 180x desde sua deposição, restando maior conteúdo de plagioclásios nas zonas de afloramento e de transição, sujeitos a dissolução parcial. Os minerais carbonáticos, portanto, se acumulariam nas porções mais confinadas do aquífero ao centro da bacia, precipitados como cimentos de calcita (FRANÇA et al., 2003).



Figura 14. Relação entre índice de saturação em calcita (IS Calcita) e pressão de CO<sub>2</sub> (P<sub>CO2</sub>) e (a/b) condutividade elétrica (CE); (c/d) sólidos totais dissolvidos (STD); (e/f) pH; e (g/h) temperatura.

## 5.2.2 Equilíbrio em silicatos

O conteúdo de sílica em águas subterrâneas normalmente é produto da dissolução de aluminosilicatos (LANGMUIR, 1997). No SAG, são identificados quartzo e sílica como cimento próximo as zonas de afloramento (GASTMANS, 2007; GESICKI, 2007). Os índices de saturação relacionado aos minerais silicáticos – IS Calcedônia, IS Quartzo e IS Sílica – foram avaliados em função do IS Calcita e P<sub>CO2</sub>, uma vez que a evolução dos carbonatos e silicatos ocorrem simultaneamente (Figura 15).

O IS Calcedônia é predominantemente saturado no G1, com diminuição até a insaturação quando ocorre a saturação do IS Calcita nas amostras do G2 e G3. Essa variação sugere que quando há a dissolução da calcita, em sistema aberto perante CO<sub>2</sub>, há a precipitação de calcedônia como cimento. Posteriormente, sentido porções mais confinadas do aquífero, com a precipitação dos cimentos de calcita, o IS Calcedônia se torna predominantemente insaturado (Figura 15A e 15B).

As águas subterrâneas do SAG são normalmente saturadas em relação ao quartzo, com algumas amostras do G1 supersaturadas; a diminuição da saturação do quartzo ocorre com o aumento do confinamento em amostras do G2 e G3. A supersaturação do IS Quartzo das amostras do G1 pode ser justificada pela dissolução de feldspatos em áreas próximas as zonas de afloramento e consequente precipitação do quartzo como mineral residual (Figura 15C e 15D).

A presença de sílica dissolvida está associada a dissolução dos plagioclásios, representado pelo IS Sílica saturado e IS Calcita insaturados nas amostras do G1, uma vez que cimentos de calcita são encontrados nas porções mais confinadas e cimentos de sílica encontrados nas zonas de afloramento do SAG. No G2 e G3, os valores do IS Sílica se tornam mais insaturados com o aumento do confinamento, ausência de CO<sub>2</sub> e precipitação da calcita (Figura 15E e 15F).

Destaca-se que as amostras de São Gabriel do Oeste (MS), 59-SGO1-MS e 60-SGO2-MS, ambas do G1, apresentam os menores valores de CE e IS Calcita muito insaturado, IS Sílica insaturado devido a rápida dissolução e precipitação dos minerais silicatos, indicando águas com pouca interação água-rocha e maior semelhança com águas meteóricas (ANA, 2016b).



Figura 15. Relação entre índice de saturação em calcita e pressão de CO<sub>2</sub> (P<sub>CO2</sub>) e (a/b) índice de saturação em calcedônia; (c/d) índice de saturação em quartzo; (e/f) índice de saturação em sílica.

Os diagramas de estabilidade avaliados foram o da albita (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), para as alterações mineralógicas em função das concentrações de sódio e pH (Figura 16A); e o da anortita (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), para as alterações mineralógicas em função das concentrações de cálcio e pH (Figura 16B). Todas as amostras do G1 e G1A, assim como parte das amostras do G2 e G3, se encontram no campo de estabilidade da caolinita, com tendência para equilíbrio com as montmorilonitas cálcicas pelo aumento do confinamento, pH, disponibilidade de cálcio e troca iônica. Somente em condições de maior confinamento há o equilíbrio com as montmorilonitas pelo G2 e G3, uma vez que o cálcio se precipita em forma de cimento de calcita e há um aumento significativo nas concentrações de sódio.



Figura 16. Diagramas de estabilidade da série dos feldspatos plagioclásio dos grupos de amostras do SAG. (a)
 Diagrama de estabilidade do sistema anortita – montimorilonita – caolinita – gibsita (CaO -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O).
 (b) Diagrama de estabilidade do sistema albita – montmorilonita – caolinita – gibsita (Na<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O).

#### 5.3 Isótopos de Estrôncio

A variação da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (Tabela 8) nas águas subterrâneas da porção Norte do SAG apresentam uma diferença de amplitude entre os grupos hidroquímicos: os valores máximos e mínimo encontram-se ambos no G1 e G1A, enquanto que no G2 e G3 os valores se mantem mais homogêneos. A razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (Figura 17A) do G1 e G1A podem ser divididas entre assinaturas isotópica mais radiogênicas (0,71122-0,71734), assinaturas isotópicas não radiogênicas (0,70705-0,7069), assinaturas pouco radiogênicas (0,7088-0,71072), assim como incluem os *outliers* com as amostras 45-CAS-MS e 61-AAG-MS, de assinaturas isotópicas 0,73414 e 0,73168, respectivamente. As amostras do G2 podem ser divididas em assinaturas isotópicas radiogênicas (0,71053-0,71341) e pouco radiogênicas (0,70875-0,71006). O G3 apresenta a menor variação das razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (0,70913-0,71070).

As concentrações de estrôncio (Figura 17B) variam de 0,007-0,77 mg.L<sup>-1</sup> (0,184 +/- 0,203) no G1 e G1A, com uma única amostra com [Sr] = 0, a amostra 60-SGO2-MS; 0,0022-0,476 mg.L<sup>-1</sup> (0,061 +/- 0,105) no G2; e 0,0099-0,192 com um *outlier* de 2,1 mg.L<sup>-1</sup> (0,361 +/- 0,77) no G3. O valor máximo das concentrações de estrôncio (2,1 mg.L<sup>-1</sup>) equivale a amostra de Foz do Iguaçu (15-FIG-PR), possível exutório do fluxo de águas subterrâneas na área de estudo.

<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	Média	DV	Mínimo	Mediana	Máximo
G1 (HCO3-Ca) + G1A (SO4-Ca)	0,7125	0,00609	0,70705	0,71056	0,73414
G2 (HCO <sub>3</sub> -Na)	0,71033	0,00115	0,70875	0,71006	0,71341
G3 (SO4-CI-Na)	0,7098	0,00055	0,70913	0,70990	0,71070

Tabela 8. Resumo da variação da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr dos grupos de amostras do SAG. DV: desvio padrão.



**Figura 17.** Box plot para os diferentes grupos de amostras da variação das (a) razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e (b) concentração de estrôncio (mg.L<sup>-1</sup>) com detalhe ao *box-plot* do grupo G3 (B.1) que possui o maior *outlier* com [Sr]=2.1 mg.L<sup>-1</sup>, correspondente a amostra em Foz do Iguaçu (15-FIG-PR). Em cada gráfico de caixa, a linha central representa a mediana; os limites da caixa representam o primeiro e o terceiro quartil, respectivamente; as hastes representam a variação do conjunto de dados; e os valores distantes das hastes representam os discrepantes (*outlier*).

Apesar de existir variação das assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr nas águas subterrâneas do SAG, há pouca magnitude das razões nos grupos hidroquímicos, com exceção das amostras relacionadas as áreas de afloramento, representado pelo G1. Este comportamento demonstra o caráter conservativo das razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ao longo do fluxo de águas subterrâneas, principalmente nas porções mais confinadas do SAG; e a provável mistura com águas de distintos sinais isotópicos.

## 5.3.1 Correlações hidroquímicas

A correlação entre os cátions e ânions mais representativos (Ca, Na, SO<sub>4</sub> e Cl), a razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e a concentração de estrôncio (Figura 18), têm como propósito detalhar a variação da assinatura isotópica do estrôncio em função de parâmetros indicadores dos processos hidrogeoquímicos no SAG.

As concentrações de estrôncio nas águas subterrâneas evoluem como as de qualquer outro cátion bivalente em processos hidroquímicos, especialmente como o cálcio. Apresenta maiores concentrações de estrôncio e cálcio nas amostras do G1, com diminuição no G2 e G3 (Figura 18A). Já em relação as concentrações de sódio, o G1 e G1A apresentam as menores concentrações, exceção a amostra 53-NAQ3-MS, com [Na] = 100 mg.L<sup>-1</sup>; enquanto no G2 e G3 são observadas elevadas concentrações de sódio (Figura 18C).

As concentrações de cloro (Figura 18E) e sulfato (Figura 18G) apresentam um comportamento geral semelhante, com aumento das concentrações sentido as porções mais confinadas, representadas pela evolução de águas do G1 e G1A para G2 e G3. Destaca-se a amostra 46-MNR-GO, do G1A, que possui a maior [SO<sub>4</sub>], com 132 mg.L<sup>-1</sup>; e a amostra 53-NAQ3-MS, do G1, que além de apresentar alta [Na], possui elevada [CI], com 53,8 mg.L<sup>-1</sup>.

A variação das razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, em função do estágio da evolução hidroquímica ao longo do progressivo confinamento do SAG, representada pelos grupos hidroquímicos, demonstram que diferenças hidrogeoquímicas, associadas a diferentes concentrações de cálcio, sódio, cloro e sulfato (Figuras 20B, 20D, 20F e 20H), sinalizam assinaturas isotópicas de múltiplas fontes que contribuem de maneira distinta nos grupos hidroquímicos.



Figura 18. Relação entre a concentração de estrôncio (mg.L<sup>-1</sup>) e a razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr com: (a/b) concentração de cálcio (mg.L<sup>-1</sup>); (c/d) concentração de sódio (mg.L<sup>-1</sup>); (e/f) ) concentração de cloro (mg.L<sup>-1</sup>); e (g/h) concentração de sulfato (mg.L<sup>-1</sup>).

#### 5.3.2 Distribuição espacial

A predição espacial das assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr na porção Norte das águas subterrâneas do SAG (Figura 20), que produziu parâmetros de validação cruzada (Tabela 9)

e semi-variograma (Figura 19), representa o melhor ajuste possível entre os dados observados e a interpolação.

Modelo Esférico					
Quantidade de amostras	65				
Fator Smooth	0.2				
Parâmetros de Validação Cruzada					
MS - Mean Standardized	-0.035				
RMS - Root-Mean-Square	0.005				
ASE - Average Standard Error	0.0025				
RMSS - Root-Mean-Square Standardized	1.78				

Tabela 9. Detalhes do modelo geoestatístico.



Figura 19. Semi-variograma do modelo geoestatístico, com um bom ajuste entre a média das amostras (símbolo + azul) com o modelo (linha azul).

As assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr não radiogênicas (<0,708) se restringem exclusivamente a porções que abrangem as zonas de afloramento do SAG, no estado de SP e do MS próximo à divisa com o Paraguai. No estado de SP, as assinaturas isotópicas se mantêm homogêneas na maior parte do estado (em torno de 0,710), com regiões pontuais onde assinaturas mais ou menos radiogênicas se destacam; após a zona de artesianismo do SAG e cerca ao eixo central da Bacia, principalmente na porção sudoeste do estado, as assinaturas se tornam pouco radiogênicas (em torno de 0,709). No estado do MS, na maior parte da zona de afloramento do SAG, assim como na divisa entre os estados do MS-MT-GO, as assinaturas são predominantemente radiogênicas (> 0,711). Próximo a Campo Grande, capital do MS, as assinaturas são localmente pouco e não radiogênicas. No estado do PR, as assinaturas isotópicas se mantêm com valores pouco radiogênicos. O zoneamento das razões <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr observado no SAG em sua porção Norte, representa a evolução destes isótopos em função das características principais do fluxo do SAG. No estado de SP, a região de baixo gradiente hidráulico no centro do estado, que caracterizam uma região de movimentação lenta das águas subterrâneas, promove a homogeneização das assinaturas; de forma que, quando há contribuições pontuais mais ou menos radiogênicas, estas se destacam por sua distinção do restante das assinaturas. Na área de afloramento do SAG no estado do MS, que possui dinâmica de fluxo própria e independentemente do restante do aquífero (OEA, 2009; ANA, 2016a), com importantes áreas de descarga e recarga, o zoneamento das razões <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr indica a contribuição e domínio de assinaturas distintas, promovida pela mistura de águas de distintas fontes, impulsionada pela presença da Serra de Maracaju que configura e direciona o fluxo na região (GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010).



Figura 20. Interpolação da variação da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr na porção Norte do SAG com indicação da localização das amostras e amostras complementares utilizadas na interpolação.

## 5.3.3 Fontes de <sup>87</sup>Sr nas águas subterrâneas do SAG

A relação entre as razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e as concentrações de estrôncio em estudos hidrogeoquímicos tem como objetivo auxiliar na visualização de misturas simples e a composição de *end-members* (BLUM; EREL, 2003; SHAND et al., 2009; LUIS et al., 2019; entre outros). Nesse sentido, como diferentes rochas possuem diferentes relações K/Rb e Ca/Sr, que quando dissolvidas para as águas subterrâneas carregam diferentes proporções da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, é possível identificar distintas interações água/rocha a partir gráficos de mistura simples (Figura 21).



Figura 21. Relação entre a razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e a concentração de estrôncio (mg.L<sup>-1</sup>) com indicação dos grupos de amostras.

As assinaturas isotópicas de estrôncio das águas subterrâneas da porção Norte SAG, se encontram, em sua maioria, na faixa entre 0,709-0,711 (68% das amostras); as demais assinaturas estão alocadas acima ou abaixo deste intervalo, indicando a contribuição de fontes de estrôncio mais ou menos radiogênico do que as águas subterrâneas do SAG (Figura 22). Já as concentrações de estrôncio apresentam uma grande variação (0,0022-0,77 e *outlier* 2,1), devido a participação de silicatos e minerais carbonáticos na evolução hidroquímica do SAG, que alteram de maneira significativa os teores de cátions ao longo do fluxo, principalmente de cálcio e, consequentemente, de estrôncio.

As amostras próximas as zonas de afloramento, do G1 e G1A, que apresentam assinatura isotópica não radiogênica (0,70705-0,70769), sugerem a contribuição de águas armazenadas nos basaltos da Formação Serra Geral; já águas com assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr

pouco radiogênicas (razões entre 0,709-0,710) podem indicar a contribuição de águas ascendentes das unidades PRÉ-SAG, ou águas com pouca interação água-rocha, recém infiltradas, que reproduzem a assinatura de águas meteóricas (Figura 22). Já as amostras destes grupos com assinaturas isotópicas mais radiogênicas (acima de 0,711), sugerem assinaturas do SAG com pouca ou nenhuma contribuição de outras fontes, devido a maior proximidade com assinaturas isotópicas dos arenitos das Formações Botucatu e Pirambóia; ou de águas do SAG com alguma contribuição de águas associadas aos arenitos do Grupo Bauru (Figura 20). Entretanto, nas amostras 18-INC-MS e 39-AVR-SP, em que o Grupo Bauru se sobrepõe ao SAG, as assinaturas são pouco radiogênica e distantes dos valores de referência desta unidade, indicando que não há captação de águas do Sistema Aquífero Bauru (SAB) nestes poços.

As duas amostras que apresentam as assinaturas isotópicas muito mais radiogênicas, a 45-CAS-MS e 61-AAG-MS, com 0,73414 e 0,73168 respectivamente, representam águas recém infiltradas no aquífero, devido à pouca interação água-rocha, indicado pelo baixo teor de STD das amostras; ao IS Calcita e P<sub>CO2</sub> insaturados na amostra 45; e a ausência de bicarbonato e menor pH na amostra 61. Nesse sentido, estas amostras representam uma assinatura <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr associada a uma mesma fonte local nesta porção do aquífero, que produzem assinaturas distintas das águas meteóricas e das demais amostras do SAG (Figura 22). Essas assinaturas muito radiogênicas podem ser associadas a distintas fontes, a saber: a heterogeneidade litológica do SAG, com ocorrência de arenitos mais radiogênicos nesta região; a contribuição de águas das unidades PRÉ-SAG mais radiogênicas, principalmente a amostra 61, que possui maiores concentrações de sulfato, cloro, potássio e sódio; e a contribuição de fontes antropogênicas, uma vez que a amostra 61 também apresenta a maior concentração de nitrato, com  $[NO_3] = 32.7 \text{ mg.L}^{-1}$ . As fontes mais prováveis de 87Sr, no contexto destas amostras, são a antrópica e a contribuição de assinaturas mais radiogênicas relacionadas a unidades PRÉ-SAG, especificamente a rochas do Grupo Itararé, que possuem assinaturas isotópicas de Sr entre 0,73391-0,74117 (DA SILVA, 2006), uma vez que valores muito radiogênicos, associados a uma fonte regional, também seriam observados em outros poços mais ao Sul, que tem como área de recarga esta porção do aquífero.

As amostras do G2 representam a mistura de águas de fluxos distintos. A razão isotópica das dessas amostras reflete a diluição das razões mais radiogênicas e o enriquecimento em <sup>87</sup>Sr das amostras menos radiogênicas do G1, tendendo a faixa central das razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (0,709-0,711) do SAG. Por outro lado, a pouca variação nas razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr das amostras do G3, associada a sua localização na área de estudo, pode indicar a mistura com águas cuja razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr possui pouco <sup>87</sup>Sr

radiogênico, possivelmente das unidades PRÉ-SAG, uma vez em que não há mais a contribuição direta de águas da chuva ou dos basaltos da Formação Serra Geral; ou a interferência da água do mar, com valor padrão da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de 0,7092 (VEIZER, 1989; HALVERSON et al., 2007), entretanto, como não há evidências químicas da água do mar no SAG, esta fonte de <sup>87</sup>Sr pode ser desconsiderada (BONOTTO; ELLIOT, 2017).



Figura 22. Comparação da variação da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr das amostras de águas subterrâneas do SAG, divididas pelos grupos hidroquímicos, com as das possíveis fontes na área de estudo. Referências: [1] este trabalho; [2] Innocent et al (1997); [3] Maldaner et al. (2013); [4] Crespi (2013); [5] Da Silva et al. (2006); [6] Piccirillo et al. (1987); [7] Japan Mining Agency (2003); [8] Wildner et al. (2006); [9] Rocha Jr et al. (2008); [10] Thomaz Filho (1976). Maiores detalhes dos artigos de referência utilizados se encontram na tabela 3 e Anexo II.

A assinatura <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr semelhante entre as amostras do G2 e G3 indica a participação de minerais carbonáticos, associados a ocorrência da calcita, nos processos hidrogeoquímicos ao longo do fluxo das águas subterrâneas do SAG. A assinatura isotópica derivada da calcita é capaz de sobrepor assinaturas isotópicas de minerais silicáticos, inclusive em locais que possuem rocha-mãe silicática (BLUM; EREL, 2003). Em águas subterrâneas de aquíferos carbonáticos, este comportamento isotópico é associado aos processos dominantes sobre as calcitas ao longo do fluxo, principalmente a dissolução e troca iônica (SHAND et al., 2009), que contribuem constantemente com razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr

e produzem uma assinatura isotópica de estrôncio com pouca variação (FROST; TONER, 2004).

# 5.3.4 Evolução Hidrogeoquímica ao Longo de Linhas de fluxo

A partir da análise do mapa potenciométrico do SAG (Figura 4), foram definidas cinco linhas de fluxo (Figura 25). As LF1, LF2 e LF3 representam três linhas de fluxo preferencial das águas subterrâneas do SAG no estado de SP, todas com início nas zonas de afloramento a Leste do estado, sentido a Oeste e o eixo central da bacia. A LF1 representa o fluxo na porção mais ao Norte de SP, próximo à divisa com MG; a LF2 o fluxo na porção central; e a LF3 o fluxo na porção mais Sul, próximo à divisa com PR. A LF4 representa o fluxo das águas subterrâneas desde as zonas de recarga no extremo Noroeste do SAG, na divisa entre o MS-GO-MT, que atravessa a porção central do MS, paralelo ao eixo central da Bacia do Paraná. A LF5 está localizada na zona de afloramento do SAG a Oeste, na porção central do MS, e possui direção de fluxo inversa as demais linhas, da porção confinada para a aflorante.

As amostras consideradas em cada linha de fluxo, ordenadas segundo a direção do fluxo das águas subterrâneas do SAG, foram:

- Linha de fluxo 1 (LF1) Norte de SP: 48-CRV-MG, 16-GRA-SP, 9-CAG-MG, 5-BAR-SP, 35-VOT-SP, 21-JAL-SP, 4-AUR-SP, 29-PBA-SP e 1-ADR-SP.
- Linha de fluxo 2 (LF2) Centro de SP: 47-IMG-MG, 7-BHA-SP, 20-JAB-SP, 5-BAR-SP, 10-CAT-SP, 23-JRP-SP, 8-BRI-SP, 2-ARB-SP, 17-GRP-SP, 34-VAL-SP e 1-ADR-SP.
- Linha de fluxo 3 (LF3) Sul de SP: 40-SUT-SP, 41-BCS-SP, 3-ASB-SP, 31-SCR-SP, 26-MAR-SP, 42-PPA-SP, 33-TUP-SP, 43-PPE-SP e 44-PEO-SP.
- Linha de fluxo 4 (LF4) Através do MS: 46-MNR-GO, 45-CAS-MS, 18-INC-MS, 37-RRP-MS, 14-DOU-MS e 27-NVI-MS.
- Linha de fluxo 5 (LF5) Afloramento no MS: 11-CGR-MS, 32-TER-MS, 49-RCD-MS e 50-CGN-MS.



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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, da área de afloramento do SAG no estado do MS.

Ao longo das linhas de fluxo analisadas, observa-se uma evolução hidroquímica consistente com trabalhos anteriores (GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010b; MANZANO; GUIMARAENS, 2012; TERAMOTO; GONÇALVES; CHANG, 2020; e outros). Em função da distância com a zona afloramento do SAG, as razões Na/Ca (Figura 24A) aumentam em direção as porções confinadas; assim como, de maneira geral, as concentrações de cloro (Figura 24B) e sulfato (Figura 24C) também aumentam. Observa-se a transição de pHs ácidos, próximos ao afloramento, para básicos, próximas ao eixo central da Bacia do Paraná (Figura 24D). A variação do IS Calcita (Figura 24E) e da P<sub>CO2</sub> (Figura 24F) também é coerente com a variação das espécies minerais dissolvidas nas águas subterrâneas do SAG: águas mais próximas ao afloramento estão em sistema aberto para o CO<sub>2</sub> atmosférico, o que promove maior dissolução da calcita; e águas mais distantes do afloramento, encontram-se em sistemas fechados para a P<sub>CO2</sub>, muitas vezes associado a grandes espessuras de basaltos, onde há precipitação da calcita na forma de cimento.

O comportamento hidroquímico das linhas de fluxo do estado de SP, as LF1-3, se assemelham; uma vez que as razões Na/Ca, [CI], [SO<sub>4</sub>] e pH variam de maneira semelhante com o aumento da distância das zonas de afloramento. A LF4 apresenta menores razões Na/Ca, [CI] e [SO<sub>4</sub>] que tardam em aumentar, em termos de distância, quando em comparação

com as LF de SP. Essa distinção ocorre, pois além de se localizar a Oeste do eixo central da bacia, a LF4 se mantém paralela a este, não alcançando o rio Paraná. Quando observadas as [SO<sub>4</sub>] da LF4, a primeira amostra da linha, a 46-MNR-GO, e a última, a 27-NVI-MS, apresentam as maiores concentrações. A segunda amostra da LF4 é a 45-CAS-MS, que representa a contribuição de uma fonte local de <sup>87</sup>Sr (item 5.3.3).

A LF5, com fluxo da porção confinada para o afloramento, se distingue hidroquimicamente das demais linhas. Observa-se, apesar da pequena extensão da LF5, aumento das [CI] maior que nas demais linhas a mesma distância do afloramento; valores de pH que se mantêm neutro-alcalino; e IS Calcita predominante saturado, com pouca variação da P<sub>C02</sub>.

A partir da análise dos perfis estratigráfico dos poços (Tabela 10), das linhas de fluxo projetadas e evolução hidroquímica associada, as LF foram avaliadas em função da relação entre a concentração de estrôncio, a razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e a distância do afloramento do SAG (Figura 25). Devido a seleção apenas de laudos hidroquímicos que possuíam valores das razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, o ponto inicial de algumas das linhas de fluxo não está localizado em áreas de recarga do SAG. Dessa forma, o comportamento das linhas de fluxo que não se iniciam nas zonas de afloramento foi comparado com porções das outras linhas de fluxo que se encontram em mesma situação hidrodinâmica.



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 Cl (mg.L<sup>-1</sup>); (c) concentração de SO<sub>4</sub> (mg.L<sup>-1</sup>); (d) pH; (e) índice de saturação em calcita; (f) pressão de CO<sub>2</sub>.

No início das LF 1 a 5, até 70km de distância da zona de afloramento, todas as amostras pertencem ao G1 e G1A, com assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr entre 0,7088-0,71537 e [Sr] entre 0,037-0,62 mg.L<sup>-1</sup>. Neste trecho, nas LF 1 a 4, com direção de fluxo da porção aflorante para a confinada, as assinaturas isotópicas dos poços mais rasos (60-152m), possuem assinaturas em torno de 0,709 ou 0,711, indicando diferentes proporções de mistura do SAG com as possíveis fontes menos radiogênicas - águas meteóricas, basaltos ou PRÉ-SAG; enquanto nos poços mais profundos (368,3-509m), que possuem espessuras de basaltos superiores a 200m, as assinaturas isotópicas são mais radiogênicas (> 0,713), associadas a assinatura dos arenitos do SAG. As diferentes assinaturas, proporções e graus de mistura com águas do SAG, no G1 e G1A, que não são observadas quando o aquífero se torna confinado por maiores espessuras, também estão associadas ao elevado gradiente hidráulico do SAG em

suas porções aflorantes; e a sobreposição do nível potenciometrico do SAG sobre as unidades PÓS e PRÉ-SAG, assim como a inversão deste fluxo vertical.

					ПА			Espessuras (m)		
Linha de Fluxo	Amostra	GH	[Sr] mg.L <sup>-1</sup>	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	(km)	Profundi- dade (m)	Grupo Bauru	Basaltos	SAG	
	48-CRV-MG	1	0.093	0.71126	30.0	60.0	-	-	-	
	16-GRA-SP	2	0.005	0.70999	137.0	740.2	х	506.0	234.2	
SР	9-CAG-MG	2	0.006	0.71234	144.0	363.3	х	356.0	7.0	
<del>de</del>	5-BAR-SP	2	0.007	0.70998	160.0	1014.0	69.0	745.0	200.0	
orte	35-VOT-SP	2	0.011	0.71111	307.0	1352.0	143.0	1044.0	163.0	
Ň,	21-JAL-SP	2	0.012	0.71053	369.0	1205.0	85.0	901.0	219.0	
Е.	4-AUR-SP	3	0.033	0.71022	367.0	1250.0	183.0	819.0	243.0	
	29-PBA-SP	3	0.012	0.70937	424.0	1042.0	62.0	724.0	256.0	
	1-ADR-SP	2	0.011	0.70938	453.0	940.0	105.0	700.0	135.0	
	47-IMG-MG	1	0.120	0.70970	14.0	60.0	-	-	-	
	7-BHA-SP	1	0.079	0.71030	120.0	410.0	х	280.0	130.0	
ส	20-JAB-SP	1	0.290	0.71056	139.0	456.0	х	310.0	146.0	
ъ Ц	5-BAR-SP	2	0.007	0.70998	172.0	1014.0	69.0	745.0	200.0	
qe	10-CAT-SP	2	0.011	0.70875	205.0	860.0	82.0	375.0	345.0	
ntro	23-JRP-SP	2	0.025	0.71085	251.0	1391.0	184.0	666.0	336.0	
Ce	8-BRI-SP	2	0.008	0.70988	347.0	1345.1	153.0	1075.0	117.1	
F2 (	2-ARB-SP	2	0.009	0.71006	360.0	1200.0	50.0	917.0	233.0	
	17-GRP-SP	2	0.156	0.70976	378.0	1333.0	72.0	1058.0	200.0	
	34-VAL-SP	3	0.036	0.70990	402.0	964.0	-	-	-	
	1-ADR-SP	2	0.011	0.70938	455.0	940.0	105.0	700.0	135.0	
	40-SUT-SP	1	0.083	0.71170	52.0	152.0	х	22.0	119.0	
	41-BCS-SP	1	0.147	0.71300	55.0	509.0	х	306.0	182.0	
( <u>L</u>	3-ASB-SP	1	0.123	0.71537	62.0	368.3	х	237.0	131.0	
ul de S	31-SCR-SP	2	0.091	0.71341	89.0	198.0	х	264.0	2.0	
	26-MAR-SP	2	0.004	0.71085	160.0	1007.0	240.0	564.0	203.0	
3 (S	42-PPA-SP	2	0.006	0.70940	191.0	3663.0	64.0	910.0	276.0	
	33-TUP-SP	2	0.002	0.70962	229.0	1479.0	148.0	983.0	304.0	
	43-PPE-SP	3	0.144	0.70990	279.0	1800.0	218.0	1222.0	290.0	
	44-PEO-SP	2	0.069	0.70880	387.0	3953.0	90.0	1533.0	353.0	
ol	46-MNR-GO	1a	0.620	0.70926	31.0	60.0	-	-	-	
<u>Através d</u> <u>MS)</u>	45-CAS-MS	1	0.012	0.73414	183.0	227.0	-	-	-	
	18-INC-MS	1	0.196	0.70963	231.0	660.0	100.0	470.0	90.0	
	37-RRP-MS	2	0.161	0.71129	306.0	172.0	-	-	-	
F4 .	14-DOU-MS	2	0.476	0.71081	528.0	600.0	х	440.0	160.0	
	27-NVI-MS	2	0.102	0.71123	602.0	562.0	70.0	245.0	247.0	
	50-CGN-MS	1	0.170	0.71464	0.0	60.0	_	-	-	
<u>S) ora-</u> S) <u>S</u>	49-RCD-MS	1	0.083	0.71379	25.0	148.0	-	-	-	
<u>Rie</u> <u>Af</u> ic	32-TER-MS	1	0.091	0.70880	59.0	148.0	-	-	-	
<u> </u>	11-CGR-MS	1	0.037	0.70915	67.0	412.0	х	126.0	286.0	

 Tabela 10. Perfil estratigráfico dos poços avaliados nas linhas de fluxo, com indicação do grupo hidroquímico da amostra e o valor da razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr. A linha dupla indica a localização da zona de artesianismo.

GH: grupos hidroquímicos. DA: distância do afloramento. (-) sem informação. (x) não ocorre.

Em uma zona de transição das águas do SAG das porções livres para confinadas, entre 80-235km da zona de afloramento, nas LF 1 a 4, onde há a presença de amostras do G1, G1A e G2, as razões <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr variam entre 0,70875-0,71341, exceção a amostra 45-CAS-MS, da LF4, que possui assinatura de 0,73414, associada a uma provável fonte local; e as [Sr] variam entre 0,002-0,196 mg.L<sup>-1</sup>.

No estado de SP, a partir de 135km nas LF1 e LF3 e a partir de 170km na LF2, até 230km do afloramento e antes da zona de artesianismo do aquífero, há uma queda abrupta nas [Sr] para valores entre 0,002-0,011 mg.L<sup>-1</sup> (média 0,005); que possuem razões isotópicas entre 0,70875-0,71075 (média 0,70977) e uma amostra com 0,71234 (9-CAG-MG da LF1). As baixíssimas concentrações de estrôncio encontradas (<0,01) neste trecho, principalmente em amostras do G2, pode ser associada ao processo de precipitação da calcita, resultado da adição de íons Na-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> de unidades PRÉ-SAG, que promovem a precipitação da calcita e remove o cálcio da solução (TERAMOTO; CHANG; GONÇALVES, 2020) e consequentemente de estrôncio, devido a semelhança entre os íons.

A diferença entre amostras da LF1 ao Norte do Rio Grande, na divisa SP-MG, referente a amostra 9-CAG-MG (0,71234), e amostras ao Sul do Rio Grande, referente as amostras 16-GRA-SP (0,70999) e 5-BAR-SP (0,70998), sugere que a mistura com uma fonte pouco radiogênica, como as unidades PRÉ-SAG, é favorecida ao transpor o rio.

No avanço das LF 1 a 3, entre 250-370km de distância do afloramento do SAG, após a zona de artesianismo, onde apenas são encontradas amostras do G2 e G3, as assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr se mantêm a valores levemente radiogênicos, entre 0,70988-0,71085 (média 0,71036) e [Sr] 0,008-0,14 mg.L<sup>-1</sup> (média 0,034); a partir de 378km até o fim das LF, observa-se a diminuição da assinatura <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr para 0,7088-0,7099 (média 0,70944) e [Sr] entre 0,011-0,15 mg.L<sup>-1</sup> (média 0,056). A partir de 250km até o fim das LF1-3, os poços apresentam profundidade entre 940-3.953m, com espessuras de basaltos superiores 660m, exceto a amostra 34-VAL-SP, que não possui o perfil estratigráfico. A diferença entre as médias das assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr nesses trechos indica que, em ambos os casos, há a contribuição de fontes menos radiogênicas nas águas subterrâneas do SAG no estado de SP. Na porção mais distante do afloramento, entretanto, são observadas maiores [Sr], possivelmente associadas a contribuição de águas profundas das unidades PRÉ-SAG (TERAMOTO; CHANG; GONÇALVES, 2020).

A amostra 44-PEO-SP, da LF3 e G3, de assinatura <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 0,7088, [Sr] = 0,69 mg.L<sup>-1</sup> e profundidade 3.953m, reforça a hipótese de mistura entre águas do SAG e fontes menos radiogênicas, próximo ao eixo central da bacia e ao Rio Paraná, que atua como surgência. Gastmans, Chang e Hutcheon (2010) também sugerem a mistura de águas do

72

SAG com unidades PRÉ-SAG, no mesmo poço, a partir da observação de isótopos <sup>18</sup>O mais enriquecidos e maior teor de STD do que o esperado regionalmente para o SAG.

Na LF4, próximo e antes da zona de artesianismo do SAG (231km), a amostra 18-INC-MS, do G1, apresenta assinatura <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 0,70963, [Sr] = 0,196 mg.L<sup>-1</sup> e profundidade de 660m, indicando que, também no estado no MS, há a contribuição de fontes menos radiogênicas no reservatório do SAG. Essa contribuição é menos expressiva com o avanço do fluxo paralelo ao eixo da Bacia do Paraná e, a partir de 300km da zona de afloramento até o fim da LF4, em amostras do G2, são observadas assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr mais radiogênicas, entre 0,71081-0,71123 (média 0,71111) e [Sr] entre 0,1-0,47 (média 0,24).

A LF5, que apresenta fluxos das porções confinadas para aflorantes, é a mais curta (67km) e representa o fluxo complexo e independente do SAG na porção aflorante do estado do MS. Observada a distância do afloramento, amostras mais próximas (0 e 25km) apresentam assinaturas mais radiogênicas (0,714647 e 0,71379), enquanto mais distantes (59 e 67km) apresentam assinaturas menos radiogênicas (0,7088 e 0,70915); as [Sr] se mantem baixas ao longo de toda a LF5, entre 0,037-0,17 mg.L<sup>-1</sup> (média 0,095).

Tendo em vista o sentido de fluxo oposto as demais LF, a primeira e mais profunda amostra da LF5, 11-CGR-MS (0,70915) de profundidade 412m, pode ser associada a contribuição de águas das unidades PRÉ-SAG nas porções confinadas; com o avanço da LF5, a diminuição da assinatura <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr da amostra seguinte, 32-TER-MS (0,7088), indica que o SAG passa a receber contribuição de assinaturas ainda menos radiogênicas, provavelmente dos basaltos devido a presença da Serra de Maracaju, que se comporta como um divisor de águas subterrâneas entre a zona de afloramento do MS e o restante do aquífero (OEA, 2009; ANA, 2016a; GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010).

Nesse sentido, as assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr contribuem com a identificação das origens de águas subterrânea do SAG em sua zona de afloramento no estado do MS (Figura 23A). Ao sul da LF5, observa-se o agrupamento de amostras mais radiogênicas (> 0,711), referentes a maior contribuição de águas do SAG; mais ao sul da LF5, próximo à divisa com o Paraguai, o agrupamento de amostras não radiogênicas, indica a contaminação de assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr não radiogênicas, semelhantes as assinaturas dos basaltos (próximo a 0,707).

Assinaturas isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr semelhantes em distintas linhas de fluxo sinalizam, quando apresentam o mesmo sentido preferencial de fluxo, estágios próximos na evolução geoquímica e contexto geológico similares, a mistura de águas do SAG com outras fontes pouca ou não radiogênicas, em diferentes proporções, em sua porção Norte.


Figura 25. Relação entre a razão <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e concentração de estrôncio em função da distância do afloramento do SAG.

#### 5.3.5 Modelo de mistura Bayesiano

A partir da extensa revisão bibliográfica e resultados previamente apresentados, principalmente no que se refere a avaliação em linhas de fluxo, o modelo de mistura das águas subterrâneas do SAG parte do princípio de que as assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr se alteram devido a adição de fontes, que dependem do contexto hidrogeológico, inferido pela localização das amostras e seu estágio hidroquímico, classificado em grupos hidroquímicos (G1-G1A, G2, G3).

Nas áreas de afloramento do SAG, em amostras do G1 e G1A, são consideradas como misturas entre águas meteóricas, águas recarregadas através dos basaltos e com uma possível contribuição das unidades PRÉ-SAG. Em uma zona de transição do aquífero, das porções livres para as confinadas, antes da zona de artesianismo do SAG, onde são encontradas amostras do G1 e G2, ainda há contribuição de águas do PRÉ-SAG e dos basaltos, em porções onde o nível potenciométrico do SASG é maior que do SAG; entretanto após a zona de artesianismo do SAG, a contribuição dos basaltos no G2 e G3 é desconsiderada, uma vez que se torna predominante a surgência de águas profundas. No G3, nas amostras localizadas próximo e após a zona de artesianismo, é considerada apenas a contribuição de águas do PRÉ-SAG, proveniente de suas porções mais profundas,

hidroquimicamente distintas devido a expressiva contribuição dos íons sódio, cloro, sulfato e estrôncio no SAG (TERAMOTO; GONÇALVES; CHANG, 2020) (Figura 26).



Figura 26. Modelo de mistura das águas subterrâneas do SAG na porção Norte, considerando os grupos hidroquímicos e os fluxos de águas subterrâneas: fluxo descende dos basaltos; fluxo lateral do SAG; fluxo ascendente das unidades PRÉ-SAG; e recarga por águas meteóricas.

A escolha dos *end-members* (Tabela 11; Figura 27) é baseada na semelhança entre as assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr encontradas no SAG e os valores de referência da área de estudo, referentes aos arenitos das Formações Botucatu e Pirambóia e dos basaltos da Formação Serra Geral (Figura 22); no fluxo lateral do SAG, principalmente no G2 e G3, representado pela contribuição de assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr dos estágios hidrogeoquímicos anteriores; e em função do estágio de evolução hidroquímica das amostras e da possível composição química esperada como resultado da mistura, em acordo ao proposto por Teramoto, Gonçalves e Chang (2020).

**Tabela 11.** Descrição dos *end-member* utilizados no modelo de mistura Bayesiano. Amostras sinalizadas com (\*) indicam poços que constam como revestidos na bibliografia de origem, reforçando os valores <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr definidos, uma vez que a característica do revestimento indica que estes poços captam águas diretamente do SAG. DV: desvio padrão.

End-	<sup>87</sup> Sr/	/ <sup>86</sup> Sr	[Sr]	mg.l <sup>-1</sup>	Autor/Amostras
Member (EM)	Média	DV	Média	DV	Autor/Amostras
Chuva	0,71045	0,00082	0,0009	0,00077	Innocent et al. (1997) e Maldaner et al. (2013)
Basaltos	0,70734	0,00024	0,105	0,014	39, 54*, 55* e 56
PRÉ-SAG	0,70922	0	0,148	0	X-IRE-PR
SAG-I	0,71450	0,00133	0,2	0,18	3, 31, 41, 49*, 50, 51*, 52* e 53*
SAG-II	0,71104	0,00258	0,194	0,2	Média G1+G1A, desconsiderando as amostras <i>outlier</i> 45/61
SAG-III	0,71033	0,00115	0,061	0,1	Média G2



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

Dessa forma, os *end-members* foram definidos a partir das assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e concentrações [Sr] que melhor representavam: águas puras do SAG, no contexto do G1+G1A (SAG-I), que possuem pouca ou nenhuma contribuição de outras fontes, com valores mais radiogênicos (0,713-0,71754); águas do SAG que representam a contribuição de assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr dos estágios hidrogeoquímicos anteriores, em função da continuidade lateral do fluxo, no G2 (SAG-II) e G3 (SAG-III); águas do SAG contaminadas por basaltos, com valores não radiogênicos (0,70705-0,70769); águas do SAG mesclada com águas das unidades PRÉ-SAG, representado pela mistura comprovada na amostra X-IRE-PR (0,70922) devido ao perfil construtivo do poço, onde o poço é revestido apenas até o início da Formação Botucatu e Piramboia (854m) e perfurado até unidades PRÉ-SAG (1267m); e águas meteóricas,

representada pela média das assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e [Sr] da chuva publicadas por Innocent et al. (1997) e Maldaner et al. (2013), em Ribeirão Preto (SP) e Urânia (SP), respectivamente.

O modelo de mistura Bayesiano da porção Norte das águas subterrâneas do SAG (Figura 26), considerando as múltiplas fontes (Tabela 11), indica que as assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr do SAG apresentam maior ou menor contribuição de outras fontes, em diferentes proporções, quando associadas aos distintos contextos hidrogeoquímicos (Tabela 12; Figura 28).



Figura 28. Proporção da contribuição dos *end-members*, a partir da assinatura <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e a concentração de estrôncio, em função do contexto hidrogeológico, definido pelos grupos hidroquímicos.

 Tabela 12. Média e desvio padrão da proporção das múltiplas fontes consideradas no modelo de mistura em função dos grupos hidroquímicos.

		G1 + G1A				G	2		G3			
Proporção	Média	DV	Mín.	Máx.	Média	DV	Mín.	Máx.	Média	DV	Mín.	Máx.
Chuva	0,141	0,1	0,019	0,422	-	-	-	-	-	-	-	-
Basaltos	0,197	0,11	0,027	0,43	0,137	0,083	0,02	0,324	-	-	-	-
PRÉ-SAG	0,275	0,16	0,033	0,618	0,377	0,141	0,091	0,65	0,541	0,165	0,201	0,882
SAG-I	0,387	0,1	0,176	0,585	-	-	-	-	-	-	-	-
SAG-II	-	-	-	-	0,485	0,091	0,275	0,649	-	-	-	-
SAG-III	-	-	-	-	-	-	-	-	0,459	0,165	0,118	0,799

(-): fonte não se aplica. DV: desvio padrão. Mín.: mínimo. Máx.: máximo.

Os resultados do modelo são coerentes no contexto hidrogeoquímico do SAG, demonstrando clara distinção entre a contribuição das fontes e bom ajuste ao modelo conceitual, em termos de volume e fluxo das águas subterrâneas. No G1+G1A são reconhecidas em proporções plausíveis o domínio de assinaturas do SAG com pouca ou nenhuma mistura (38,7 +/- 10%); a recarga devido a contribuição de assinaturas da chuva (14,1 +/- 10%); mistura com águas dos basaltos (19,7 +/- 11%), associadas a porções onde o nível potenciômetro do SASG supera o do SAG; e a contribuição de águas das unidades PRÉ-SAG (27,5 +/- 16%). No G2, o modelo de mistura indica a maior contribuição de assinaturas do SAG (48,5 +/- 9%), seguido de contribuições do PRÉ-SAG (37,7 +/- 14%) e dos basaltos (13,7 +/- 8%). No G3 observa-se menor contribuição do fluxo lateral do SAG (45,9 +/- 16%) em relação a contribuição das unidades PRÉ-SAG (54,1 +/- 16%), indicando a ascensão de fluxos de águas subterrâneas profundas, associada as zonas de surgência do SAG nas porções confinadas.

#### 6 CONCLUSÕES

A avaliação das distribuições espaciais das razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr em função do heterogêneo e mutável contexto hidrogeologico 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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr (0,709-0,711) das águas subterrâneas do SAG. No G3, entretanto, a pouquíssima variação das assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 arcabouços 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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ocorre devido a adição de fontes, a depender do contexto hidrogeoquímico do SAG. O modelo Bayesiano de mistura das assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr é representativo no contexto hidrogequímico do SAG, uma vez que produz resultados coerentes em relação a dinâmica de fluxo do SAG, onde ocorrem fluxos ascendentes, descentes 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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e [Sr] produtos da mistura. Para a produção de um modelo mais preciso, além de se adicionar novas assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 hidrogeólogico; assim como buscar poços que apresentem dados construtivos e perfis estratigráficos completos.

Tendo em vista as questões cientificas propostas, as razões isotópicas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, devido a seu caráter conservativo, são potenciais traçadores no contexto hidrogeológico do SAG. Em escala regional, a distribuição espacial das assinaturas <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>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 watersched, 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 87Sr/86Sr 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. Enviromental 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 eolanite, 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 northen 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 Acuífero 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.; MICHAR, A.; MALENGREAU, N.; LOUBET, M.; NOACK, Y.; BENEDETTI, M.; HAMELIN, B. Sr isotopic evidence for ion-exachange 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 87Sr/86Sr 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.

MEGHDADI, 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-Ocidental 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 87Sr/86Sr. **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.; BELLIENI, 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: <a href="https://www.r-project.org/">https://www.r-project.org/</a>.

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 geologia del Sistema Acuifero 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 águs 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 hidrostratigraphic 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. 87Sr/86Sr, δ13C and δ18O 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 Archaelogical 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.

## ANEXO I – Dados estratigráficos, hidroquímicos e autores.

							Espessuras (m)           GB         SG         SAG         Acima Tc           105.0         700.0         135.0         805.0           50.0         917.0         233.0         967.0           x         237.0         131.0         237.0           183.0         819.0         243.0         1002.0           69.0         745.0         200.0         814.0           104.0         0.0         96.0         104.0           x         280.0         130.0         280.0           153.0         1075.0         117.1         1228.0           x         356.0         7.0         356.0           82.0         375.0         345.0         457.0           x         126.0         286.0         126.0           x         806.0         149.0         806.0           x         440.0         160.0         440.0           x         608.0         235.7         608.0		n)	
Amostra	GH	Localidade	Estado	Longitude	Latitude	Profundidade (m)	GB	SG	SAG	Acima Total
1-ADR-SP	2	Andradina	SP	-51.372738	-20.888765	940.0	105.0	700.0	135.0	805.0
2-ARB-SP*	2	Araçatuba	SP	-50.461596	-21.227725	1200.0	50.0	917.0	233.0	967.0
3-ASB-SP	1	Águas de Sta. Barbara	SP	-49.238899	-22.887084	368.3	х	237.0	131.0	237.0
4-AUR-SP	3	Auriflama	SP	-50.550611	-20.691766	1250.0	183.0	819.0	243.0	1002.0
5-BAR-SP	2	Barretos	SP	-48.565191	-20.522997	1014.0	69.0	745.0	200.0	814.0
6-BAU-SP	2	Bauru	SP	-49.095443	-22.314079	209.0	104.0	0.0	96.0	104.0
7-BHA-SP	1	Barrinha	SP	-48.149190	-21.192808	410.0	х	280.0	130.0	280.0
8-BRI-SP*	2	Birigui	SP	-50.329621	-21.278209	1345.1	153.0	1075.0	117.1	1228.0
9-CAG-MG	2	Conceição das Alagoas	MG	-48.265556	-19.981389	363.3	х	356.0	7.0	356.0
10-CAT-SP	2	Catanduva	SP	-48.968167	-21.140979	860.0	82.0	375.0	345.0	457.0
11-CGR-MS	1	Campo Grande	MS	-54.669444	-20.401111	412.0	х	126.0	286.0	126.0
12-CMA-PR	2	Cruz Machado	PR	-51.346780	-26.013898	242.0				
13-COR-PR	3	Cornélio Procópio	PR	-50.634307	-23.187570	979.0	х	806.0	149.0	806.0
14-DOU-MS	2	Dourados	MS	-54.779167	-22.213333	600.0	х	440.0	160.0	440.0
15-FIG-PR	3	Foz do Iguaçú	PR	-54.527778	-25.584722	843.8	х	608.0	235.7	608.0
16-GRA-SP	2	Guaíra	SP	-48.318096	-20.318913	740.2	х	506.0	234.2	506.0
17-GRP-SP	2	Guararapes	SP	-50.639035	-21.258050	1333.0	72.0	1058.0	200.0	1130.0
18-INC-MS	1	Inocência	MS	-51.927720	-19.733350	660.0	100.0	470.0	90.0	570.0
19-ITA-SP	2	Itápolis	SP	-48.803053	-21.594949	539.0	54.0	266.0	219.0	320.0
20-JAB-SP	1	Jaboticabal	SP	-48.316111	-21.266111	456.0	х	310.0	146.0	310.0
21-JAL-SP	2	Jales	SP	-50.554692	-20.276572	1205.0	85.0	901.0	219.0	986.0
22-JAU-SP	1	Jaú	SP	-48.581494	-22.308311	608.0	х	405.0	203.0	405.0
23-JRP-SP	2	São J. Rio Preto	SP	-49.407156	-20.779840	1391.0	184.0	666.0	336.0	850.0
24-LIN-SP	2	Lins	SP	-49.768636	-21.671744	1042.0	130.0	511.0	382.0	641.0
25-LON-PR	2	Londrina	PR	-51.022970	-23.340861	523.0				
26-MAR-SP	2	Marília	SP	-49.903355	-22.252636	1007.0	240.0	564.0	203.0	804.0
27-NVI-MS	2	Navirai	MS	-54.233333	-23.083889	562.0	70.0	245.0	247.0	315.0
28-OUR-SP	2	Ourinhos	SP	-49.866389	-22.980833	667.0	х	488.0	162.0	488.0
29-PBA-SP	3	Perreira Barreto	SP	-51.098191	-20.627446	1042.0	62.0	724.0	256.0	786.0
30-PNP-MS	1	Ponta Porã	MS	-55.726389	-22.531111	615.0	Х	310.0	305.0	310.0
31-SCR-SP	2	Sta. Cruz do Rio Pardo	SP	-49.619444	-22.903889	198.0	х	0.0	196.0	2.0

Tabela A. Dados de localização, profundidade e estratigrafia dos poços. Cédulas em cinza indicam os poços que não possuem o perfil estratigráfico.

32-TER-MS	1	Terenos	MS	-54.866389	-20.441944	148.0				
33-TUP-SP	2	Tupã	SP	-50.501358	-21.918592	1479.0	148.0	983.0	304.0	1131.0
34-VAL-SP	3	Valparaíso	SP	-50.870273	-21.225525	964.0				
35-VOT-SP	2	Votuporanga	SP	-49.973611	-20.399167	1352.0	143.0	1044.0	163.0	1187.0
36-PRB-MS	2	Paranaíba	MS	-51.170795	-19.699273	860.5	80.0	588.0	192.5	668.0
37-RRP-MS	2	Ribas do Rio Pardo	MS	-53.779076	-20.428246	172.0				
38-MAR-PR	3	Maringá	PR	-51.891627	-23.309525	1167.0	х	1066.0	100.0	1066.0
39-AVR-SP	1	Avaré	SP	-48.543300	-23.064600	150.0	4.0	23.0	115.0	35.0
40-SUT-SP	1	Sarutaiá	SP	-49.290500	-23.060300	152.0	х	22.0	119.0	26.0
41-BCS-SP	1	Bernardino de Campos	SP	-49.290500	-23.014100	509.0	х	306.0	182.0	327.0
42-PPA-SP	2	Paraguaçu Paulista	SP	-50.333800	-22.252100	3663.0	64.0	910.0	276.0	974.0
43-PPE-SP	3	Presidente Prudente	SP	-51.224300	-22.064500	1800.0	218.0	1222.0	290.0	1440.0
44-PEO-SP	2	Presidente Epitácio	SP	-52.052700	-21.462900	3953.0	90.0	1533.0	353.0	1623.0
45-CAS-MS	1	Cassilândia	MS	-51.733869	-19.122864	227.0				
46-MNR-GO*	1a	Mineiros	GO	-52.628861	-17.594472	0.0				
47-IMG-MG*	1	Itamogi	MG	-47.131111	-21.067778	0.0				
48-CRV-MG*	1	Claraval	MG	-47.271799	-20.398827	0.0				
49-RCD-MS*	1	Rochedo	MS	-54.883333	-19.956667	148.0				
50-CGN-MS	1	Corguinho	MS	-55.125000	-19.968889	0.0				
51-NAQ1-MS*	1	Nioaque	MS	-55.733611	-21.188056	0.0				
52-NAQ2-MS*	1	Nioaque	MS	-55.734722	-20.866111	80.0				
53-NAQ3-MS*	1	Nioaque	MS	-56.149444	-21.366944	54.0				
54-GLL-MS*	1	Guia Lopes Laguna	MS	-56.012500	-21.572778	95.0				
55-BVT-MS*	1	Bela Vista	MS	-56.180556	-21.913056	0.0				
56-ATJ-MS	1	Antonio João	MS	-56.185000	-22.035833	0.0				
57-CMP1-MS*	1	Camapuã	MS	-54.048889	-19.513889	160.0	х	135.0	25.0	135.0
58-CMP2-MS*	1	Camapuã	MS	-54.040000	-19.558333	170.0	х	164.0	6.0	164.0
59-SGO1-MS	1	São Gabriel do Oeste	MS	-54.603044	-19.291931	20.0				
60-SGO2-MS	1	São Gabriel do Oeste	MS	-54.596560	-19.289119	8.0				
61-AAG-MT*	1a	Alto Araguaia	MT	-53.578480	-17.629457	60.0				
62-SJS-PR*	1a	São Jeronimo da Serra	PR	-50.741287	-23.723919	0.0				
63-SAP-PR	1	Sto Antonio da Platina	PR	-50.080977	-23.282376	0.0				
X-IRE-PR*		Iretama	PR	-52.061791	-24.164066	1267.0	х	854.0	91.0	854.0

(\*) poços que constam como revestidos. GH: Grupo Hidroquímico. SG: basaltos Formação Serra Geral. GB: Grupo Bauru. SAG: Sistema Aquífero Guarani – Formações Botucatu e Piramboia. (x) não ocorre.

**Tabela B.** Dados hidroquímicos, erro de balanço de carga e razão isotópica <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr. Classificação dos grupos hidroquímicos: 1 – G1 (HCO<sub>3</sub>-Ca); 1a – G1A (SO<sub>4</sub>-Ca); 2 – G2 (HCO<sub>3</sub>-Na); 3 – G3 (SO<sub>4</sub>-Cl-Na).

Amostra	GH	рН	CE (µS/cm <sup>-1</sup> )	T (ºC)	Alc. (HCO <sub>3</sub> )	CI	F	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Na	Κ	Ca	Mg	Sr	SiO <sub>2</sub>	STD	EBC %	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr
1-ADR-SP	2	9.22	835.00	39.60	400.16	26.70	3.43	0.0008	36.40	190.00	1.62	7.19	0.05	0.011	28.63	482.00	-2.647%	0.70938
2-ARB-SP	2	9.42	500.00	43.40	214.72	18.70	0.82	0.0	22.50	75.80	1.19	0.78	0.02	0.0088	19.57	295.00	14.842%	0.71006
3-ASB-SP	1	7.70	178.00	28.30	120.78	0.28	0.03	0.0186	0.19	5.72	3.84	29.40	0.68	0.123	41.69	139.00	3.023%	0.71537
4-AUR-SP	3	8.96	601.00	50.40	153.72	39.72	0.59	0.0	80.52	125.00	1.09	1.76	0.03	0.0331	31.77	348.00	-2.087%	0.71022
5-BAR-SP	2	9.27	336.00	45.60	181.78	1.17	0.24	0.11	9.37	71.90	0.94	0.97	0.02	0.0071	36.65	212.00	0.136%	0.70998
6-BAU-SP	2	9.55	164.00	27.20	104.92	0.59	0.10	0.08	1.45	32.60	2.17	1.69	0.10	0.238	19.74	120.00	5.847%	0.70891
7-BHA-SP	1	7.80	135.00	30.30	87.84	0.16	0.09	0.08	0.23	3.79	1.97	19.90	1.67	0.0786	20.00	97.00	3.749%	0.71030
8-BRI-SP	2	9.41	529.00	44.40	225.70	19.09	1.03	0.0	22.32	77.30	1.36	0.85	0.18	0.0082	20.93	305.00	15.687%	0.70988
9-CAG-MG	2	9.46	315.00	44.30	95.16	3.92	0.27	0.04	10.35	46.30	0.56	0.48	0.03	0.0064	42.20	179.00	-4.070%	0.71234
10-CAT-SP	2	9.54	336.00	35.20	214.72	1.21	0.44	0.19	5.77	74.70	0.51	0.58	0.02	0.011	25.00	228.00	5.631%	0.70875
11-CGR-MS	1	7.04	216.00	25.40	114.68	2.60	0.06	3.95	0.11	12.70	0.33	29.10	2.48	0.0371	59.43	172.00	-4.722%	0.70915
12-CMA-PR	2	9.51	298.00	18.30	156.16	0.50	0.31	0.0	7.33	58.30	0.63	1.05	0.05	0.0162	15.00	172.00	2.322%	0.70916
13-COR-PR	3	9.67	502.00	41.20	68.32	22.74	0.61	0.0	35.57	48.30	0.77	1.86	0.04	0.0099	6.19	303.00	6.500%	0.70913
14-DOU-MS	2	7.80	174.00	36.00	114.68	0.13	0.10	0.03	0.15	23.00	1.98	16.30	0.86	0.476	20.04	116.00	-1.543%	0.71081
15-FIG-PR	3	8.25	3223.00	31.20	270.84	285.00	3.50	0.0	916.00	614.00	6.09	8.94	4.82	2.1	15.57	2004.00	6.523%	0.71070
16-GRA-SP	2	9.39	370.00	39.10	223.26	0.76	0.25	0.14	8.10	79.20	0.62	0.87	0.01	0.0048	33.27	234.00	4.700%	0.70999
17-GRP-SP	2	9.37	562.00	50.10	241.56	25.80	1.00	0.0	31.80	111.00	1.52	1.30	0.06	0.156	40.38	321.00	4.281%	0.70976
18-INC-MS	1	7.85	242.00	33.50	169.58	0.09	0.08	0.009	0.17	2.17	2.78	34.80	6.05	0.196	20.23	147.00	7.349%	0.70963
19-ITA-SP	2	9.73	355.00	31.50	204.96	1.05	0.35	0.02	5.55	74.20	0.52	1.05	0.13	0.0122	24.20	200.00	3.028%	0.71196
20-JAB-SP	1	7.86	180.00	33.40	123.22	0.09	0.08	0.007	0.90	7.18	2.18	23.40	3.04	0.29	17.00	123.00	6.495%	0.71056
21-JAL-SP	2	9.19	426.00	48.90	178.12	20.58	0.85	0.0	25.38	89.60	1.15	1.08	0.01	0.0115	36.00	272.00	0.955%	0.71053
22-JAU-SP	1	8.02	139.00	34.90	100.04	2.57	0.13	0.04	0.40	2.31	3.01	23.20	0.84	0.078	21.95	106.00	10.202%	0.71072
23-JRP-SP	2	9.54	464.00	37.90	222.04	12.68	Nd	0.003	8.14	106.00	1.03	1.33	0.15	0.0252	35.00	259.00	-6.375%	0.71085
24-LIN-SP	2	9.86	520.00	37.10	280.60	4.88	0.93	0.19	12.95	80.70	1.52	1.08	0.24	0.0069	21.13	321.00	16.358%	0.71056
25-LON-PR	2	9.73	526.00	45.20	117.12	18.50	1.52	0.01	37.93	71.00	1.67	3.07	0.54	0.0162	45.00	113.00	-0.433%	0.70992
26-MAR-SP	2	10.03	503.00	42.20	264.74	1.96	0.38	0.002	9.26	93.60	0.73	0.39	0.01	0.0035	67.00	301.00	5.515%	0.71085
27-NVI-MS	2	8.97	264.00	30.60	167.14	1.90	0.57	0.02	4.58	73.10	1.40	2.24	0.09	0.102	16.32	172.00	-6.859%	0.71123
28-OUR-SP	2	9.58	280.00	34.60	154.94	1.80	0.25	0.01	7.08	48.20	0.64	1.46	0.25	0.0082	29.00	174.00	10.801%	0.70907
29-PBA-SP	3	9.17	601.00	39.70	158.60	40.60	0.84	0.0	66.97	107.00	1.27	2.09	0.03	0.0122	15.00	356.00	3.731%	0.70937
30-PNP-MS	1	7.04	208.00	29.00	101.26	5.76	0.08	3.26	0.29	6.62	0.00	19.90	6.91	0.124	30.99	144.00	0.794%	0.71032
31-SCR-SP	2	9.09	127.30	27.30	79.30	0.20	0.12	0.02	0.23	21.30	1.06	4.76	0.12	0.091	26.00	81.00	4.341%	0.71341
32-TER-MS	1	7.07	83.30	29.50	106.14	3.26	0.05	2.33	0.09	4.68	1.29	24.90	4.94	0.0908	45.30	117.00	-0.450%	0.70880
33-TUP-SP	2	8.55	468.00	52.30	263.52	4.15	1.20	0.0	6.62	90.30	0.68	0.26	0.00	0.0022	39.00	287.00	7.720%	0.70962

34-VAL-SP	3	9.01	1176.00	40.90	229.36	141.80	1.34	0.0	127.42	221.00	1.28	4.69	0.07	0.0357	28.00	667.00	2.750%	0.70990
35-VOT-SP	2	9.35	436.00	52.70	178.12	15.29	0.63	0.003	39.92	101.00	0.80	0.88	0.00	0.0108	42.00	279.00	-2.982%	0.71111
36-PRB-MS	2	7.98	293	42.2	171	7.71	1.12	0.03	10.7	58.8	2.81	9.85	0.93	0.1198	9.58	103.11	-1.840%	0.71098
37-RRP-MS	2	7.99	221	39.5	135.9	0.8	0.21	0.25	0.49	28.00	4.00	15.3	3.00	0.1612	15.23	195.8	-1.404%	0.71129
38-MAR-PR	3	8.66	1263	49.8	232	85.9	5.19	0.04	320	339.00	1.26	2.75	0.18	0.192	12.2	763.54	-6.477%	0.70939
39-AVR-SP	1	5.94	70.00	23.00	70.00	0.14	0.01	0.50	0.20	3.30	1.55	8.58	4.18	0.0987	24.40	112.96	9.665%	0.7072
40-SUT-SP	1	6.39	70.00	23.00	41.00	0.14	0.05	0.60	0.20	4.90	2.73	7.75	1.21	0.0831	20.80	79.46	-5.474%	0.7117
41-BCS-SP	1	6.60	160.00	28.00	102.00	0.14	0.01	0.70	0.50	14.50	1.09	20.10	2.14	0.1468	18.10	159.43	-4.155%	0.713
42-PPA-SP	2	9.64	605.00	48.00	294.02	16.4	1.91	0.0	10.00	128	0.6	0.48	0.12	0.0055	49	398.67	-0.417%	0.7094
43-PPE-SP	3	8.80	910.00	63.00	216.00	110.00	8.80	0.70	69.80	214.00	2.12	4.83	0.71	0.1440	13.30	640.40	-6.168%	0.7099
44-PEO-SP	2	8.70	760.00	70.00	222.00	56.00	6.60	0.60	81.70	178.00	1.39	1.99	0.90	0.0691	16.80	566.05	-4.191%	0.7088
45-CAS-MS	1	6.40	33.60	28.70	21.20	0.55	0.0	0.28	0.28	0.21	6.40	1.48	1.69	0.01	14.06	38.65	-1.687%	0.73414
46-MNR-GO	1a	8.10	421.00	26.00	105.00	0.17	0.09	0.0	132.00	4.55	1.86	74.30	5.33	0.62	5.21	337.90	0.748%	0.70926
47-IMG-MG	1	7.53	111.00	26.80	66.30	0.21	0.08	0.0	0.30	3.54	1.68	17.70	2.54	0.12	16.60	128.11	-7.966%	0.70970
48-CRV-MG	1	7.32	139.00	26.20	85.70	0.27	0.06	0.0	0.37	2.67	5.65	22.30	2.85	0.09	14.40	150.69	-6.241%	0.71126
49-RCD-MS	1	8.12	244.00	28.30	151.00	1.37	0.04	1.06	0.00	1.28	5.18	35.60	6.03	0.08	9.62	224.98	1.330%	0.71379
50-CGN-MS	1	7.45	201.00	26.20	128.00	0.18	0.06	0.0	0.26	19.20	7.44	15.30	4.15	0.17	9.05	196.06	-0.637%	0.71464
51-NAQ1-MS	1	6.43	118.00	32.50	43.50	5.97	0.08	12.90	0.19	6.50	1.66	10.30	3.74	0.09	20.10	128.20	-2.377%	0.71399
52-NAQ2-MS	1	7.64	348.00	33.10	241.00	0.64	0.07	3.65	1.29	5.00	1.78	53.30	16.80	0.24	10.50	348.66	-3.091%	0.71754
53-NAQ3-MS	1	7.65	806.00	34.70	393.00	52.80	0.36	30.80	18.90	100.00	1.66	54.60	20.40	0.66	15.10	709.92	0.047%	0.71429
54-GLL-MS	1	7.36	128.00	33.40	82.00	0.25	0.07	0.0	0.18	3.97	0.18	14.90	5.53	0.10	17.90	146.25	-0.791%	0.70705
55-BVT-MS	1	6.69	178.00	28.00	110.00	1.57	0.10	0.0	0.00	7.57	0.13	17.60	9.34	0.13	26.70	203.76	-3.458%	0.70744
56-ATJ-MS	1	7.52	153.00	32.40	88.30	1.77	0.09	2.88	0.27	5.55	2.40	17.40	5.01	0.09	15.90	157.89	-1.077%	0.70769
57-CMP1-MS	1	7.78	299.00	27.50	198.00	0.27	0.0	0.0	0.00	0.58	3.43	48.20	10.40	0.59	7.55	279.36	-2.091%	0.71156
58-CMP2-MS	1	7.93	232.00	27.90	154.00	0.36	0.05	0.0	0.25	0.48	3.62	32.20	12.00	0.77	5.04	215.78	-3.530%	0.71122
59-SGO1-MS	1	5.97	11.40	25.50	5.69	0.07	0.0	0.0	0.09	0.39	0.00	1.59	0.21	0.01	3.21	14.99	-7.880%	0.71210
60-SGO2-MS	1	6.52	8.57	26.00	3.31	0.36	0.0	0.20	0.08	0.42	0.09	0.75	0.13	0.00	1.41	8.50	0.353%	0.70998
61-AAG2-MT	1a	4.69	79.30	26.70	0.00	1.91	0.0	32.70	0.19	1.12	6.49	0.57	3.27	0.08	4.88	60.09	6.443%	0.73168
62-SJS-PR	1a	5.83	77.50	22.60	8.79	5.50	0.03	19.20	0.18	5.35	1.35	5.26	1.98	0.05	5.94	61.16	-6.194%	0.71029
63-SAP-PR	1	7.27	239.00	22.80	137.00	4.22	0.06	4.71	1.84	8.21	1.40	36.60	4.85	0.26	14.30	230.96	-2.877%	0.71056

GH: grupos hidroquímicos. CE: condutividade elétrica. T: temperatura. Alc: alcalinidade. EBC: erro de balanço de carga. Nd: não determinado.

Tabela C. Indicação	dos	autores	por	amostra.
---------------------	-----	---------	-----	----------

Amostra	Autor
1-ADR-SP	OEA (2009)
2-ARB-SP	OEA (2009)
3-ASB-SP	OEA (2009)
4-AUR-SP	OEA (2009)
5-BAR-SP	OEA (2009)
6-BAU-SP	OEA (2009)
7-BHA-SP	OEA (2009)
8-BRI-SP	OEA (2009)
9-CAG-MG	OEA (2009)
10-CAT-SP	OEA (2009)
11-CGR-MS	OEA (2009)
12-CMA-PR	OEA (2009)
13-COR-PR	OEA (2009)
14-DOU-MS	OEA (2009)
15-FIG-PR	OEA (2009)
16-GRA-SP	OEA (2009)
17-GRP-SP	OEA (2009)
18-INC-MS	OEA (2009)
19-ITA-SP	OEA (2009)
20-JAB-SP	OEA (2009)
21-JAL-SP	OEA (2009)
22-JAU-SP	OEA (2009)
23-JRP-SP	OEA (2009)
24-LIN-SP	OEA (2009)
25-LON-PR	OEA (2009)
26-MAR-SP	OEA (2009)
27-NVI-MS	OEA (2009)
28-OUR-SP	OEA (2009)
29-PBA-SP	OEA (2009)
30-PNP-MS	OEA (2009)
31-SCR-SP	OEA (2009), Gastmans (2007) e Reis (2011).
32-TER-MS	OEA (2009), Gastmans (2007) e Reis (2011).
33-TUP-SP	OEA (2009)
34-VAL-SP	OEA (2009)
35-VOT-SP	OEA (2009), Gastmans (2007) e Reis (2011).
36-PRB-MS	Gastmans (2007) e este trabalho.
37-RRP-MS	Gastmans (2007), Kirchheim (2021) e este trabalho.
38-MAR-PR	Gastmans (2007), Kirchheim (2021) e este trabalho.
39-AVR-SP	Bonotto; Elliot (2017)
40-SUT-SP	Bonotto; Elliot (2017)
41-BCS-SP	Bonotto; Elliot (2017)
42-PPA-SP	Silva (1983) e Bonotto; Elliot (2017)

43-PPE-SP	Bonotto; Elliot (2017)
44-PEO-SP	Bonotto; Elliot (2017)
45-CAS-MS	OEA (2009), Gastmans (2007) e este trabalho.
46-MNR-GO	ANA (2016a)
47-IMG-MG	ANA (2016a)
48-CRV-MG	ANA (2016a)
49-RCD-MS	ANA (2016a)
50-CGN-MS	ANA (2016a)
51-NAQ1-MS	ANA (2016a)
52-NAQ2-MS	ANA (2016a)
53-NAQ3-MS	ANA (2016a)
54-GLL-MS	ANA (2016a)
55-BVT-MS	ANA (2016a)
56-ATJ-MS	ANA (2016a)
57-CMP1-MS	ANA (2016a)
58-CMP2-MS	ANA (2016a)
59-SGO1-MS	ANA (2016a)
60-SGO2-MS	ANA (2016a)
61-AAG-MT	ANA (2016a)
62-SJS-PR	ANA (2016a)
63-SAP-PR	ANA (2016a)
X-IRE-PR	Este trabalho.

# Anexo II – Detalhe dos artigos de referências da porção Norte da Bacia do Paraná.

AUTOR	LOCALIZAÇÃO	OBJETIVO	MÉTODO ANALÍTICO	OBJETO DE ESTUDO	AMOSTRA	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	[Sr] ppm-mg/L	N⁰ A.
				Formação Irati - Lins (SP)	Rocha	0.7064-0.75204	26.3-5000	
	Estados SP, PR	Aplicação do mótodo	Espectrômetro de massa	Formação Estrada Nova - Matos Costa (SC)	Rocha	0.71013-0.7318	61.3-920	
Thomaz Filho (1976)	testemunhos perfurados pela	Rb-Sr nas rochas sedimentares.	Varina-Mat TH5. Média = 0.7082 +/- 0.0006. Padrão Eimer o Amond	Formação Rio do Rasto - Apucarana (PR)	Rocha	0.70978-0.76729	45.4-260.6	1
	PETROBRAS.			Formação Botucatu (fácies Pirambóia) - Guarei (SP)	Rocha	0.7149-0.73597	58.8-287	2
Piccirillo et al. (1987)	Divisa SP-PR, entre as cidades de Ourinhos (SP) e Carlópolis (PR).	Avaliar aspectos petrogênicos dos basaltos chapecó.	Espectrômetro de massa Varian-MAT TH5. Padrão NBS987. Média = 0.71024 +/- 0.00006.	Basaltos ácidos da Formação Serra Geral	Rocha	0.7064-071029	285.8-594.1	12
,		Interações água-rocha	TIMS Finnigan MAT 262.	Basaltos Formação Serra	Rocha	0.7058-0.7060	400-536	8
Innocent et al. (1997)	Ribeirão Preto (SP).	correspondentes aos estágios de	Padrao NBS 987: 0.71019 +/- 0.00001. Padrão La Jolla: 0.511845 +/-	Geral	Água superficial	0.7064-0.7077	45-82	13
	(- )	intemperismo dos basaltos.	0.000012. Branco total menor que 70pg.	2 coletas: Março/Outubro	Chuva	0.7093/0.7112	1-2	2
Metal Mining Japan Agency (2003)	Toda extensão da Bacia do Paraná.	Exploração mineral de depósitos de minerais não-ferrosos.	Não consta.	Basaltos Tipo Pitanga	Rocha	0.70548-0.70654	16.9-801	70
				Grupo Bauru - Arenitos Adamantina (Noroeste SP)	Rocha	0.71734-0.72172	95-419	3
Da Silva et	Estados do MS,	Método isocrono Rb-Sr em rochas sedimentares	Espectrômetro Micromass VG SECTOR 54 Multi-	Formação Ponta Grossa (PR e MS)	Rocha	0.73481-0.75603	72-180	4
al. (2006)	PR, SP e SC.	SC estudo de caso Bacia Pa do Paraná. 0.	Collector. 100 medidas. Padrão NBS-987. Média = $0.71026 \pm -0.000014$	Formação Furnas (PR e GO)	Rocha	0.73849-0.74715	51-81	6
				Formação Teresina (SC)	Rocha	0.73254-0.73436	90-100	4
				Grupo Itararé (SP)	Rocha	0.73391-0.74117	24-70	4

Wildner et al. (2006)	Sudoeste PR.	Cartografia geológica e a definição do arranjo faciológico-estratigráfico da F. Serra Geral.	Laboratório: John de Laeter Centre of Mass Spectrometry, Department of Applied Geology, Austrália.	Basaltos Formação Serra Geral	Rocha	0.7057-0.70954	191-768	18
Rocha Jr et al. (2008)	Norte SP, Sul MG e GO.	Apresentar novos dados de Sr, Nd e Pb dos basaltos tholeiitic.	Normalizada a 0.1194. Padrão NBS987. Branco < 6.4 ng. Média = 0.71028 +/- 0.00006.	Basaltos Formação Serra Geral	Rocha	0.7054-0.7064	Não consta.	10
Crespi (2013)	Gália (SP).	Avaliar origem das anomalias de Ba, geogênica ou antropogênica, e seu comportamento no Aquífero Bauru.	TIMS FINNIGAN MAT 262. Padrão NBS 987. Média água = 0.710232 +/- 0.000016. Média rocha = 0.710258 +/- 0.000046; 100 medidas. Branco rocha = 296pg Sr. Normalizadas = 0.1194.	Águas Sistema Aquífero Bauru (SAB): Aquíferos Marília e Adamantina	Água subterrânea Rocha	0.7090-0.7093 0.7101-0.717	0.53-0.58 196-1446	3
Maldaner et al. (2013)	Zona urbana de Urânia (SP).	Identificar diferentes fáscies hidroquímicas do Aquífero Bauru.	TIMS FINNIGAN MAT 262. Padrão NBS 987. Corrigidas = 0.1194. Média = 0.710262 +/- 0.000007, 100 medidas. Branco = 300pg Sr.	Águas Aquífero Adamantina (unidade do Bauru)	Chuva Água subterrânea	0.710851 0.7085-0.7104	0 0.1-0.95	1 21

Nº A.: número de amostras.