

PARTE I
INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A intercalação de rochas pelíticas e carbonáticas do Grupo Bambuí configura um sistema aquífero cárstico-fissural muito importante para o abastecimento no semi-árido mineiro, onde se localizam os municípios de Varzelândia, Verdelândia e Jaíba. Em 2007 uma parceria do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) com o Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais propiciou a investigação geológica e hidrogeológica nesses municípios (envolvendo mapeamento geológico, cadastramento de poços e análise de qualidade das águas) como subsídio para a implantação e melhoria da rede de monitoramento das águas subterrâneas.

O monitoramento das águas foi adotado pelo IGAM como auxílio para o gerenciamento adequado dos recursos hídricos subterrâneos, tendo em vista o aumento da demanda de água relacionada ao crescimento populacional e desenvolvimento econômico, e à necessidade de preservar a qualidade e quantidade das águas em Minas Gerais.

O monitoramento e gerenciamento dos recursos hídricos exigem um conhecimento geológico e hidrogeológico consolidado para compreensão dos tipos, composição, e ocorrência dos reservatórios, as direções de fluxo, valor de *background* de parâmetros hidroquímicos, para estimar os parâmetros hidrodinâmicos e entender a relação água superficial e subterrânea.

Nos municípios em estudo verifica-se um problema de saúde pública diretamente associado à ingestão de águas com concentrações altas de flúor, a fluorose dentária. A fluorose dentária é caracterizada como um distúrbio no desenvolvimento dos dentes causado pela presença excessiva e/ou crônica de fluoreto durante o período formativo do dente (Pires 2001). A fluorose é marcada por manchas e erosões que prejudicam a estética de forma irreversível, podendo ainda, causar dor, atrapalhar a mastigação e propiciar um ambiente para a proliferação de cáries (Guimarães 2007).

O flúor é um elemento essencial à saúde humana. Porém, tanto a deficiência como a superexposição podem causar sérios problemas na saúde dental e óssea. Uma das formas de superexposição é a ingestão de águas com concentrações altas de fluoreto. Concentrações na água acima do valor máximo permitido pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (Brasil 2004) foram apontadas no norte de Minas Gerais, nos municípios de Verdelândia, Varzelândia e Jaíba (Velásquez *et al.* 2007, 2009) e no município de São Francisco (Velásquez *et al.* 2003). A máxima concentração de fluoreto (F⁻) observada ocorreu na localidade de Amargoso, município de Verdelândia, em um poço tubular cujas águas apresentam 11,0 mg/L F⁻. A fluorose foi identificada nas comunidades de Amargoso (Verdelândia) e Mocaminho (Jaíba). Outros municípios mineiros apresentam o mesmo problema cuja causa tem sido relacionada ao consumo de águas naturalmente fluoretadas do sistema aquífero do Grupo Bambuí.

A baixa disponibilidade de água no semi-árido mineiro têm levado à procura de alternativas para suprir a demanda por água nos municípios de Jaíba, Verdelândia e Varzelândia. Cerca de 40% dos poços perfurados nesses municípios tem como finalidade o abastecimento humano, considerando o uso para consumo e atividades domésticas. Além de captações particulares em áreas rurais e urbanas, são encontrados poços perfurados pela prefeitura para abastecimento de comunidades rurais. Existem nesses municípios vários projetos de assentamento que normalmente dependem de poços comunitários (Freitas *et al.* 2008). Em alguns casos, as concentrações de fluoreto em águas de poços tubulares são prejudiciais a saúde.

Em termos gerais os fatores que afetam as concentrações naturais de fluoreto nas águas subterrâneas estão relacionados ao contexto geológico, tempo de interação água-rocha, formas de recarga e dinâmica das águas, clima e composição da água subterrânea. Durante o intemperismo e circulação das águas em solos e rochas, o flúor pode ser lixiviado e dissolvido nas águas. Concentrações elevadas de fluoreto podem ocorrer devido à abundância de minerais de flúor no ambiente geológico, ou mesmo a partir de concentrações primárias muito baixas, que aumentam ao longo do fluxo potencializadas por variações químicas nas águas. Os principais minerais que contém flúor são a fluorita, apatita, anfibólio e micas (Brunt *et al.* 2004).

Em contextos geológicos distintos e em vários países como China, Índia, Sri Lanka, México, Argentina e Estados Unidos e também em diferentes estados do Brasil (ex. Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Rio de Janeiro, Paraná e Minas Gerais) são reportados casos de contaminação natural das águas subterrâneas por fluoreto, com eventual fluorose associada.

Espera-se com essa dissertação de mestrado contribuir para o entendimento dos fatores geológicos e hidrogeológicos que condicionam as concentrações elevadas de fluoreto nas águas subterrâneas do aquífero cárstico-fissural do Grupo Bambuí nos municípios de Varzelândia, Verdelândia e Jaíba. Como ocorre em outras pesquisas no Brasil e no mundo, a elucidação da problemática do flúor passa pela construção de um modelo geológico e hidrogeológico, enfatizando os processos de dinâmica das águas e suas variações químicas ao longo do fluxo. O trabalho realizado é de escala regional e visa a investigação de uma área de aproximadamente 6.895 km².

Os resultados fornecem subsídios para a gestão dos recursos hídricos subterrâneos e para a locação e exploração de poços com águas de qualidade, evitando a exposição da população aos riscos da fluorose. O conhecimento geológico adquirido serve como base para estudos e pesquisas posteriores, já que o Grupo Bambuí aflora em grande parte do território mineiro e ainda existem muitos locais com relativamente pouco conhecimento das unidades geológicas e de suas características como reservatórios de águas.

Esse documento está dividido em quatro partes. A primeira é uma revisão bibliográfica sobre o Grupo Bambuí - *contexto geológico e suas características como aquífero*, e sobre o flúor – *geoquímica, hidroquímica e casos de contaminação por fluoreto nas águas subterrâneas*. A segunda parte apresenta a caracterização do problema, a proposta do trabalho (com as hipóteses e principais questionamentos que delinearão a pesquisa), objetivos e a metodologia adotada.

A terceira parte é composta por quatro capítulos que apresentam os resultados obtidos. Primeiramente foi realizado o mapeamento geológico e estudo faciológico, com amostragem dos litotipos do Grupo Bambuí para investigar as ocorrências de fluorita e o teor de flúor nas unidades. Esse estudo possibilitou o entendimento da composição e estruturação das unidades aquíferas necessário para a proposição de um modelo hidrogeológico e de circulação das águas. O modelo foi construído a partir da caracterização das unidades hidrogeológicas, utilizando dados obtidos em campo e em estudo bibliográfico, da análise das características das captações, e do estudo estatístico das direções de fraturamento e feições cársticas. Ainda foi importante a utilização do mapa potenciométrico e a análise de isótopos de trítio natural nas águas subterrâneas. A pesquisa culminou em um zoneamento hidrogeoquímico do Sistema Aquífero do Grupo Bambuí onde foram estudadas as concentrações de fluoreto em cada zona e investigada a evolução química das águas.

As conclusões obtidas juntamente com as propostas para trabalhos futuros são apresentados na quarta parte dessa dissertação.

1.1 Localização e acesso

A região de interesse localiza-se no norte de Minas Gerais, cerca de 600km de Belo Horizonte. A área de estudo (aproximadamente 6895 km²) abrange principalmente os municípios de Verdelândia, Varzelândia e Jaíba (área total aproximada dos municípios é de 5000km²), e uma porção dos municípios vizinhos, Janaúba, Itacarambi, Ibiracatu e Pedras de Maria da Cruz . As coordenadas UTM (Zona 23, datum SAD69) dos pontos que delimitam a área são: 597802/8336817, 681448/8336817, 597802/8254387 e 681448/8254387. A região é parte da bacia hidrográfica do rio São Francisco e da sub-bacia do rio Verde Grande (Fig.1.1a).

Partindo de Belo Horizonte, o acesso é pela BR040, BR153 e BR135 até a cidade de Montes Claros, no total de 425km. Para chegar até a área de interesse segue-se pela BR122 e MG401 por aproximadamente 175km (Fig.1.1b).

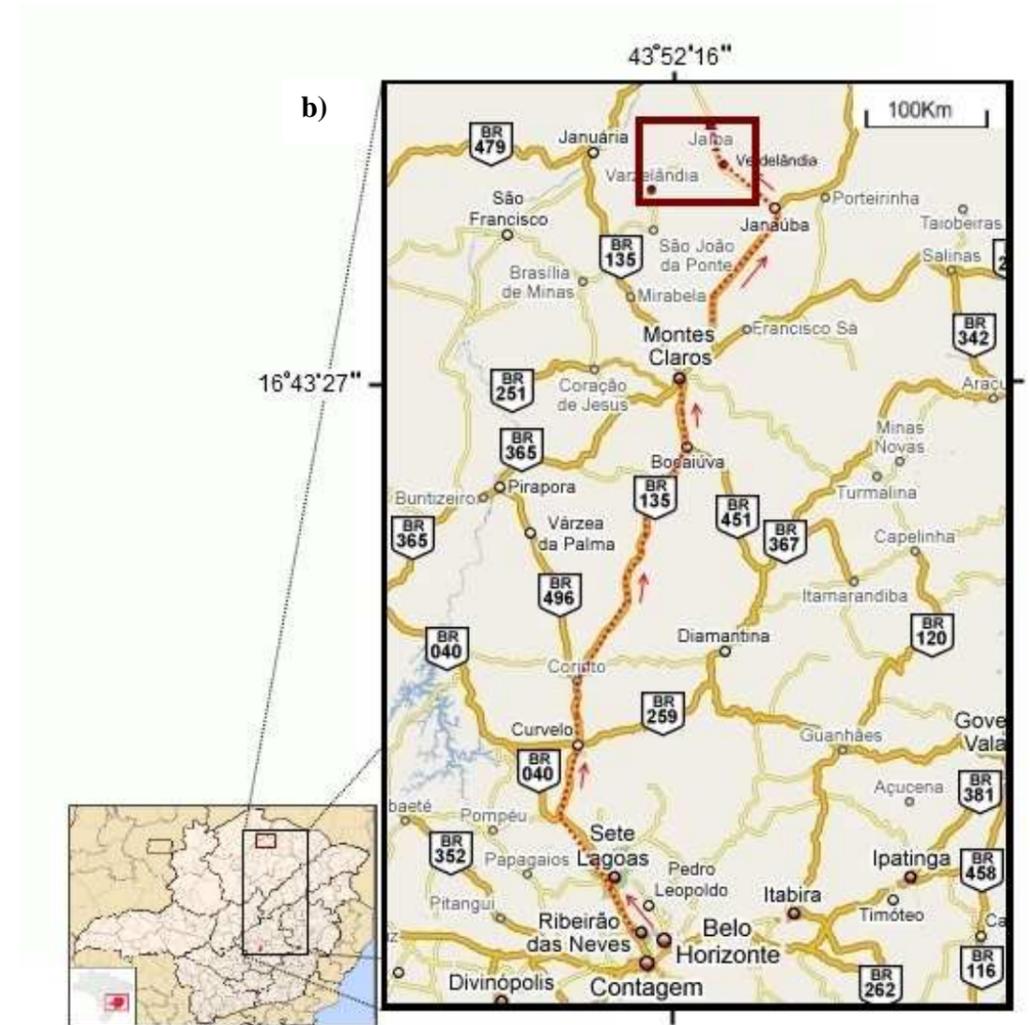
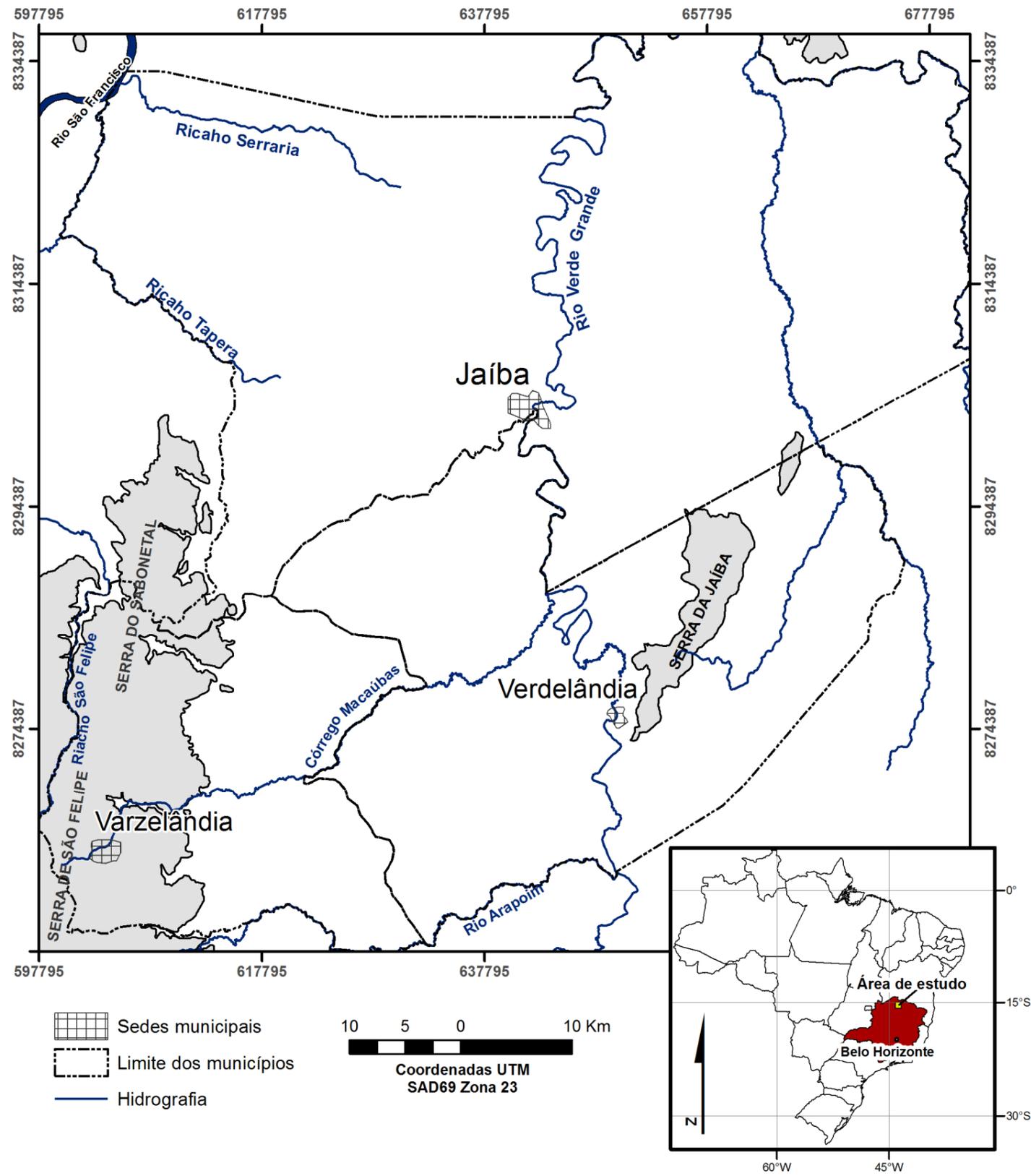


Figura 1.1. Localização da área de estudo (a) e acesso a partir de Belo Horizonte (b - Fonte: www.googlemaps.com).

CAPÍTULO 2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Contexto geológico e geotectônico

A região de Verdelândia, Jaíba e Varzelândia situa-se na porção sul do cráton do São Francisco, no norte de Minas Gerais. A porção sul do cráton corresponde a *Bacia do São Francisco*, lócus de sedimentos em pelo menos 4 estágios geotectônicos diferentes (Alkmim e Martins-Neto 2001). Geograficamente a Bacia do São Francisco cobre uma área de, aproximadamente, 500.000km² situada nos estados de Minas Gerais, Bahia e Goiás.

As rochas que compõem o embasamento do cráton mais antigas que 1,8 Ga, são granitos, migmatitos e cinturões orogênicos paleoproterozóicos. Sobre o embasamento foram depositados unidades sedimentares proterozóicas do Supergrupo Espinhaço e Supergrupo São Francisco, este último composto pelos grupos Macaúbas e Bambuí (Fig. 2.1).

O Grupo Bambuí reúne uma sucessão de calcários e pelitos, com conglomerados e diamictitos na base, que refletem a evolução de uma plataforma carbonática, iniciada após um período glaciogênico. O fim da deposição marinha carbonática no Grupo Bambuí ocorreu com o aumento do aporte de terrígenos resultante da erosão das faixas de dobramento Brasília e Araçuaí soergidas durante os ciclos orogênicos brasileiros nas margens oeste e leste, respectivamente, do cráton do São Francisco (Martins e Lemos 2007).

As unidades fanerozóicas que afloram no cráton do São Francisco compõem a *Bacia Sanfranciscana*. A Bacia Sanfranciscana reúne sedimentos glaciogênicos paleozóicos (relacionados ao Grupo Santa Fé) e sedimentos fluviais, lacustres e eólicos cretáceos (grupos Areado e Urucuia). A sedimentação cretácea foi em parte contemporânea a um magmatismo alcalino (Grupo Mata da Corda) durante a fragmentação do Gondwana e estabelecimento do oceano Atlântico a leste da bacia (Campos e Dardenne 1997).

A Bacia Sanfranciscana é dividida em duas sub-bacias: Urucuia, a norte e Areado, a sul. São separadas pelo alto do Paracatu. Dados sobre a origem e evolução da bacia podem ser encontrados em Campos e Dardenne (1997).

Ao longo do cenozóico foram muito importantes os eventos erosivos e o entalhamento fluvial diretamente relacionados a soerguimentos e reativações de estruturas tectônicas antigas que recondicionou grande parte do sistema de drenagem atual. A evolução do relevo e a tectônica cenozóica no cráton do São Francisco e em suas margens são objetos de estudo de Valadão (1998) e Saadi (1991).

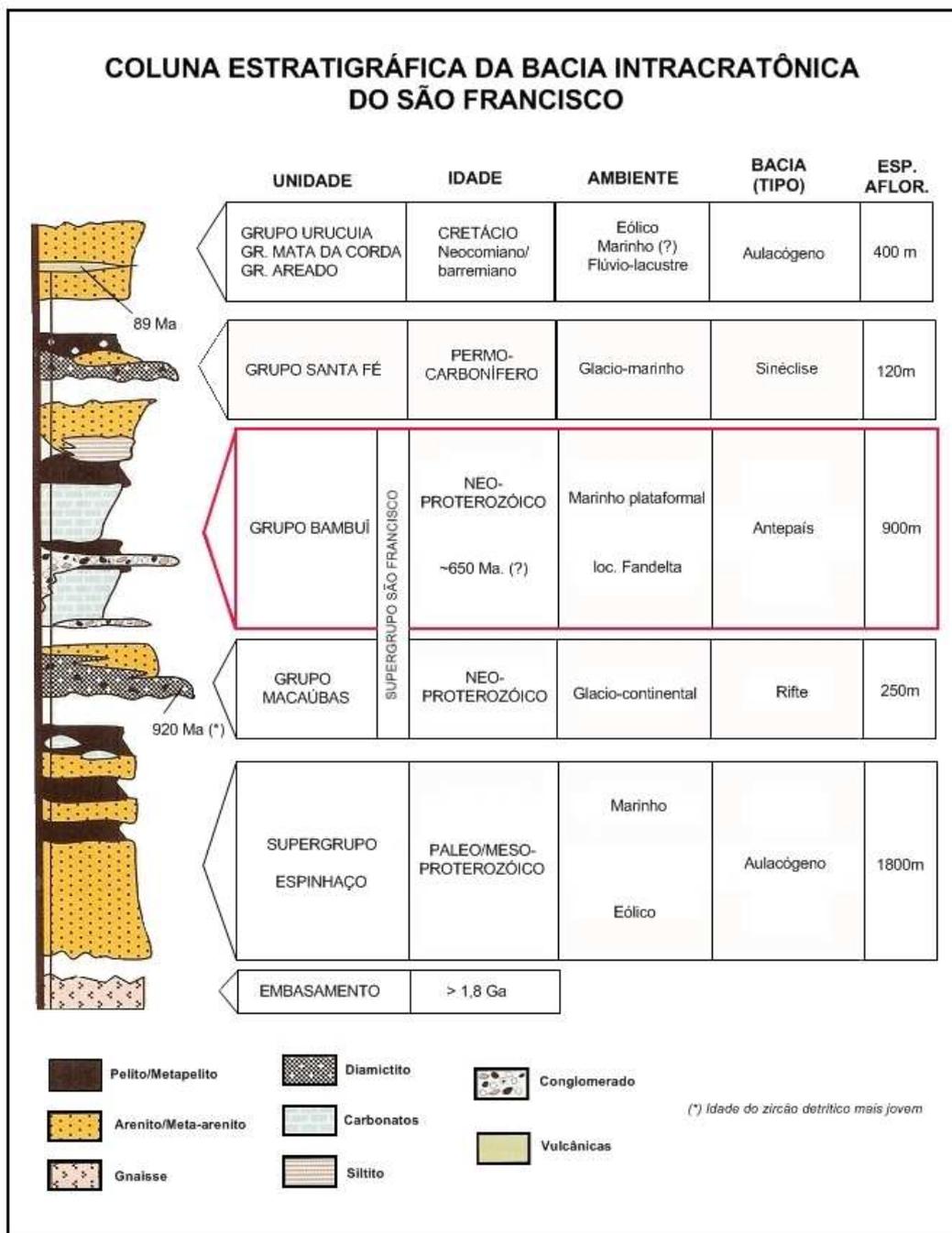


Figura 2.1. Coluna estratigráfica da Bacia Intracratônica do São Francisco. Fonte: Alkmim e Martins-Neto (2001).

2.2 O Grupo Bambuí e coberturas fanerozóicas no norte de Minas Gerais

Na área em estudo as principais unidades aflorantes são o Grupo Bambuí e as unidades fanerozóicas, especificamente o Grupo Urucua e as coberturas cenozóicas. Essas unidades serão descritas a seguir.

2.2.1 O Grupo Bambuí

O Grupo Bambuí constitui a unidade de maior extensão em área da Bacia do São Francisco. Reúne uma sucessão de rochas neoproterozóicas carbonáticas e pelíticas depositadas em ambiente marinho, que passa, na borda da Bacia do São Francisco e no topo, para conglomerados e arenitos flúvio-deltáicos. A figura 2.2 contém a divisão litoestratigráfica mais aceita do Grupo Bambuí e as unidades geológicas de topo e base encontradas no norte de Minas Gerais.

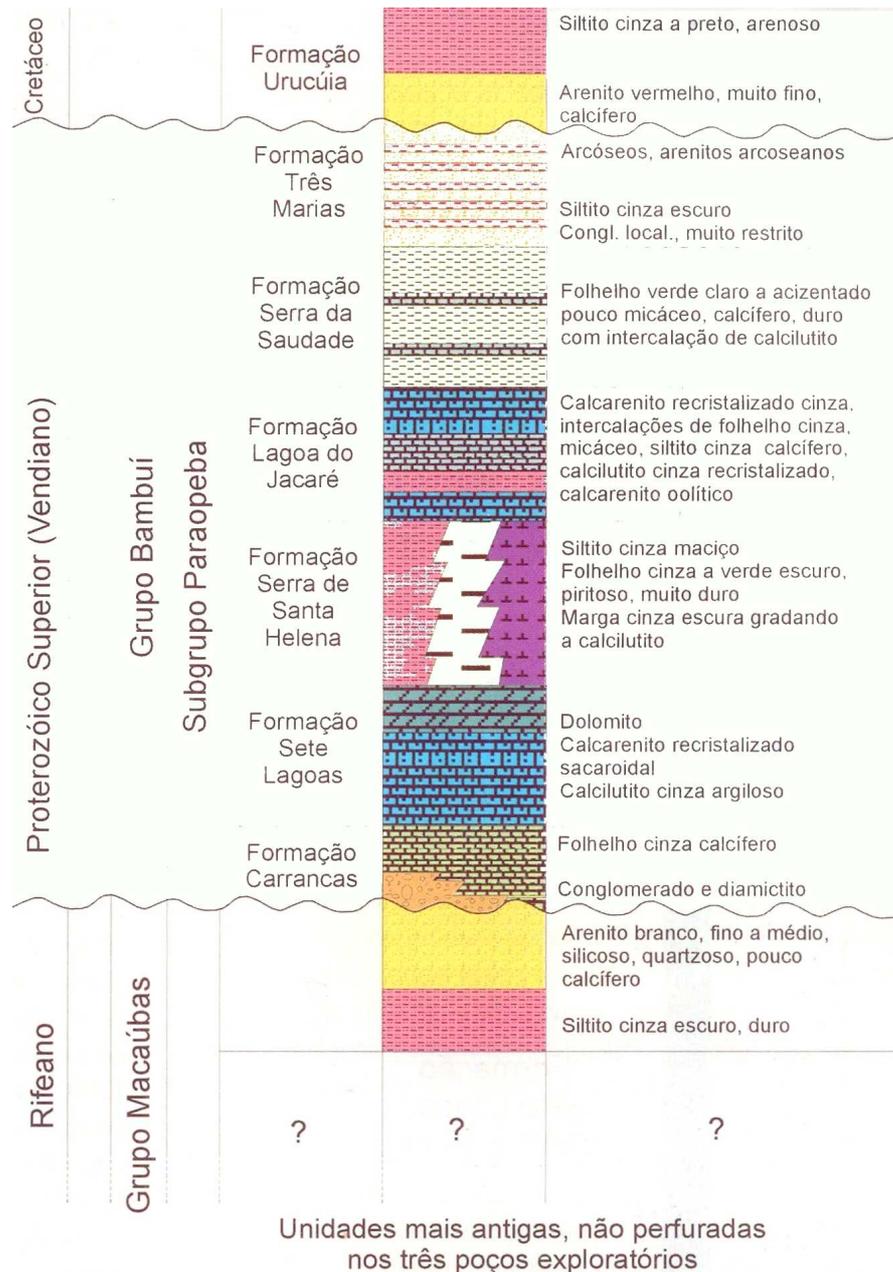


Figura 2.2. Coluna litoestratigráfica resumida do Grupo Bambuí e das unidades de topo e base, construída através de dados de furos de sondagens na Bacia do São Francisco apresentados por Fugita e Clark Filho (2001).

A bacia Bambuí foi classificada por Martins-Neto e Alkmim (2001) como do tipo *foreland*, gerada pelo cavalgamento e sobrecarga tectônica durante a orogênese brasileira na Faixa Brasília na margem oeste do cráton. A Fm. Três Marias representa o assoreamento final dessa bacia, e, na sua porção superior, mostra contribuição de sedimentos a partir da Faixa Araçuaí.

Martins e Lemos (2007) fizeram a análise da bacia do São Francisco a partir da estratigrafia de sequências e análises de $\delta^{13}\text{C}$. A Megassequência São Francisco foi dividida em quatro sequências deposicionais com a sedimentação do Grupo Bambuí relacionada às sequências 2 a 4, que depositaram entre 800 e 600 milhões de anos.

A sequência 1 corresponde às rochas glaciogênicas da Fm. Jequitaí, pertencente ao Grupo Macaúbas. A sequência 2 engloba a sedimentação carbonática progradacional em rampa distalmente escarpada, sendo representada por parte da Fm. Sete Lagoas. Os sedimentos do topo da Fm. Sete Lagoas até o topo da Fm. Lagoa do Jacaré são associados a sequência 3, com sedimentação carbonática-siliciclástica em rampa homoclinal. Já a sequência 4 foi depositada em contexto de plataforma rasa, progradacional, predominantemente siliciclástica que se encerra com a chegada do sistema flúvio-deltáico da Fm. Três Marias (Chiavegatto 1992 *in* Martins e Lemos 2007).

A estratigrafia no norte de Minas Gerais foi recentemente retomada por Iglesias e Uhlein (2009). Nesse trabalho são apresentados os resultados do mapeamento geológico (Fig.2.3 e 2.4) e levantamento estratigráfico (escala 1:500.000) onde foram identificados gnaisses arqueanos, pertencentes ao embasamento cristalino, rochas carbonáticas e terrígenas que compõem o Grupo Bambuí, arenitos do Grupo Urucuia e coberturas.

Os calcários e dolomitos da Fm. Sete Lagoas afloram nas serras dos municípios de Januária, Itacarambi e em uma faixa estreita próximo a Montalvânia, na margem esquerda do rio São Francisco. Localmente, para o topo dessa unidade, existem níveis detríticos finos, representando contato gradual com os pelitos da Fm. Serra de Santa Helena. A espessura estimada nas áreas aflorantes é de cerca de 200 m. Já para sudeste e para norte, em direção às regiões de Lontra e Montalvânia, a espessura da formação atinge 330 e 500 m, respectivamente.

A Fm. Serra de Santa Helena é composta por siltitos, folhelhos e margas de cores esverdeadas (arroxeados quando intemperizados) e intercalações métricas de calcário cinza escuro. Apresenta ampla distribuição, aflorando na base das escarpas das serras do Sabonetal, do Bom Sucesso (Lontra) e de São Francisco, em altitudes situadas entre 505m e 640m, apresentando, portanto, espessura máxima de cerca de 135m (Iglesias e Uhlein 2009).

Segundo Iglesias e Uhlein (2009) a Fm. Lagoa do Jacaré é composta por calcários pretos a cinza, localmente oolíticos e pisolíticos, brechas intraclásticas, margas e intercalações de

siltitos e folhelhos de cor esverdeada. A espessura da Fm. Lagoa do Jacaré atinge cerca de 140 m na serra do Sabonetal.

A Fm. Serra da Saudade sobrepõe-se em contato concordante e gradacional à Fm. Lagoa do Jacaré, e é representada por uma sucessão de siltitos, siltitos argilosos e folhelhos de cor esverdeada (amarelos, quando intemperizados) finamente laminados. Iglesias e Uhlein (2009) mapearam a Fm. Serra da Saudade na margem direita do rio Verde Grande, aflorando no sinclinal da serra do Jaíba próximo à cidade de Verdelândia, e no vale do rio Paracatu.

A Fm. Três Marias é representada por um conjunto de arcóseos, arenitos e siltitos, de cor verde a cinza-esverdeado, contendo raras lentes de argilitos, com espessura máxima de 100m. Apresenta contato basal gradativo e transicional com Fm. Serra da Saudade, e contato erosivo e discordante com os calcários sobrepostos aos siltitos da Fm. Serra da Saudade na serra da Jaíba (Iglesias e Uhlein 2009).

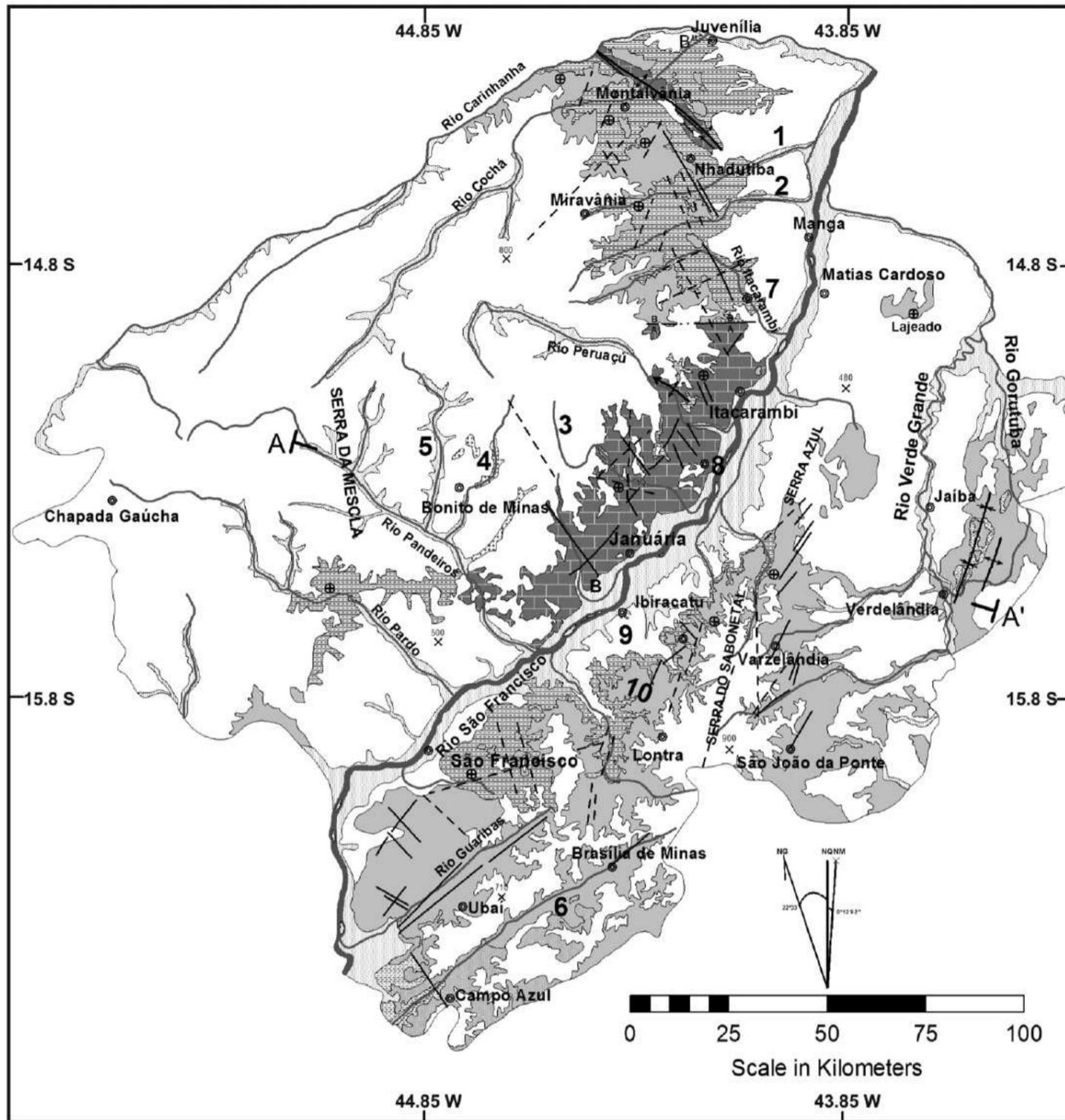
Entretanto, os calcários aflorantes na serra da Jaíba foram denominados por Chiavegatto *et al.* (2003) como Fm. Jaíba. São calcilutitos, laminitos algálicos e raros corpos de estromatólitos, exibindo dobramentos variáveis, com espessura entre 30 e 80m e extensão de cerca de 30 km. Essas rochas também foram estudadas por Freitas *et al.* (2008).

De maneira geral, o Grupo Bambuí no norte de Minas Gerais apresenta-se pouco deformado, exceto a leste do rio Verde Grande onde é observada influência dos dobramentos da Faixa Araçuaí. Entretanto a estrutura está controlada pela disposição do embasamento, que foi soerguido no início da sedimentação do Grupo Bambuí (Iglesias e Uhlein 2009), quando provavelmente ocorreu a formação do Alto de Januária.

Segundo os autores citados a base do Grupo Bambuí (Fm. Sete Lagoas) mostra sedimentação em contexto extensional, enquanto que o topo (Formações Serra da Saudade e Três Marias) representa sedimentação em contexto compressivo (bacia *foreland*).

Na margem esquerda do rio São Francisco afloram as rochas carbonáticas da Fm. Sete Lagoas, enquanto na margem direita, a sucessão pelito/carbonática das formações Serra de Santa Helena e Lagoa do Jacaré. Esse fato é interpretado como resultado do rebaixamento do bloco a leste do rio devido a existência de uma falha de gravidade de direção NNE, que controla a drenagem do rio São Francisco e se encontra mascarada pelas extensas coberturas da planície aluvial (Robertson 1963).

O Grupo Bambuí, especificamente a Fm. Sete Lagoas e Lagoa do Jacaré no norte de Minas Gerais, tem sido alvo de pesquisas relacionadas às mineralizações Pb-Zn-Ag-F hospedadas nesta unidade. Há ocorrências de fluorita localizadas especialmente ao longo do vale do rio São Francisco, na região de Januária, Itacarambi e Montalvânia (Bizzi *et al.* 2003).



COLUNA LITOESTRATIGRÁFICA		SÍMBOLOS ESTRUTURAIS		CONVENÇÕES CARTOGRÁFICAS	
	Sedimentos Quaternários		Contato geológico		Drenagem
	Cobertura Cretácicas a Quaternárias		Falha indiscriminada		Cidade
	Formação Três Marias		Falha inferida		Ponto cotado
	Formação Serra da Saudade		Falha encoberta	1	Rio Calindó
	Formação Lagoa do Jacaré		Falha com indicação do boco: A - alto, B - baixo	2	Rio Japoré
	Formação Serra de Santa Helena		Eixo de dobra sinclinal	3	Riacho da Cruz
	Formação Sete Lagoas		Eixo de dobra anticlinal com indicação de caimento	4	Riacho do Borrachudo
	Pré-cambriano indiferenciado		Acamamento Horizontal	5	Córrego Catolé
			Traco de seção geológica	6	Rio Paracatú
				7	Sao Joao das Missoes
				8	Levinópolis
				9	Pedras de Maria da Cruz
				10	Serras do Bom Sucesso

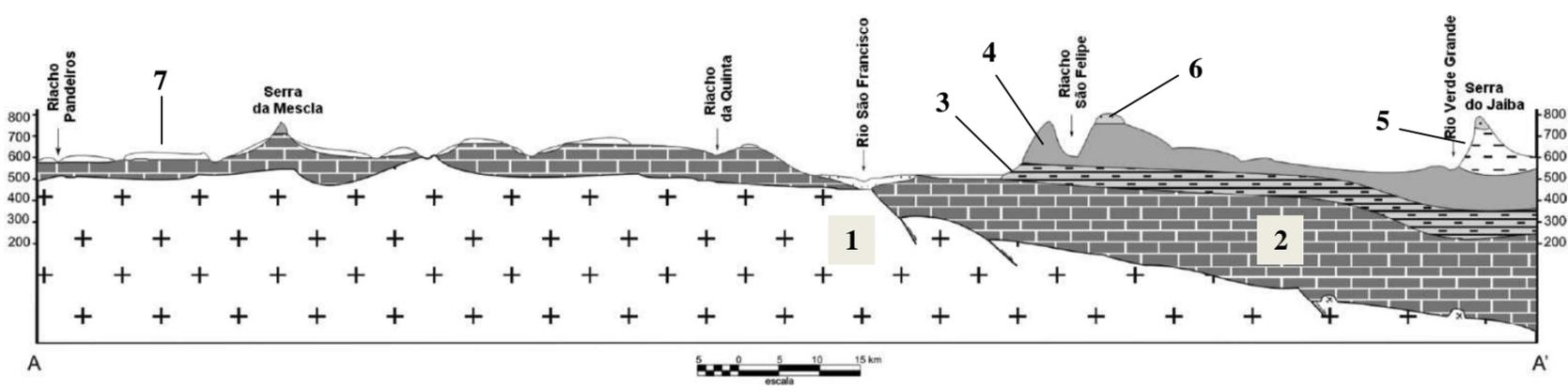


Figura 2.3 Mapa geológico do Vale do rio São Francisco no norte de Minas Gerais e seção geológica esquemática. 1- Embasamento. 2- Fm. Sete Lagoas. 3-Fm. Serra de Santa Helena. 4- Lagoa do Jacaré. 5- Serra da Saudade. 6- Três Marias. 7- Grupo Urucua (Fonte: Iglesias 2007 in Iglesias e Uhlein 2009).

Considerando os projetos LETOS (Baptista e Meneguesso 1976) e Bambuí Norte (METAMIG 1977 *in* Iglesias 2007) a província metalogenética do Bambuí (Pb-Zn-Ag-F) pode ser dividida em três distritos: Montalvânia, Itacarambi e Januária.

O distrito de Montalvânia destaca-se por apresentar predominância de fluorita em relação aos minerais de zinco e chumbo, onde esta ocorre preenchendo fissuras e veios que ligam lentes estratiformes ao longo de fraturas nos calcários das formações Sete Lagoas e Lagoa do Jacaré. A maior parte das mineralizações está orientada segundo a direção das falhas regionais NW-SE e segundo as falhas diagonais a essas. Em vários afloramentos foram observados cristais de fluorita no núcleo de oólitos (Beurlen 1973).

No distrito de Itacarambi a mineralização de fluorita ocorre em fissuras e fraturas nos calcários cinzas e dolomitos rosados da Fm. Sete Lagoas. As rochas apresentam um suave dobramento caracterizado pelo anticlinal de Itacarambi e exibem falhas de direção N40-50W.

O distrito de Januária contém ocorrências localizadas no topo dos morros testemunhos na planície do rio São Francisco, onde a fluorita ocorre em manchas e preenchendo planos de laminação no contato dolomito sacaróide rosado/dolomito sublitográfico. A morfologia é irregular e formam-se bolsões, veios e pequenos filões. A fluorita apresenta-se como mineral secundário e os locais mineralizados estão geralmente associados à falhamentos de gravidade de pequeno rejeito.

Anderson e Macqueen (1990 *in* Bizzi *et al.* 2003) interpretaram as mineralizações de Pb-Zn-Ag-F como depósitos epigenéticos do tipo MVT (*Mississippi Valley Type*). Pinto *et al.* (2001) destaca que as mineralizações já foram entendidas como: *epigenéticas*, com o alojamento dos fluidos hidrotermais nas zonas de maior porosidade e permeabilidade (Robertson 1963), *condicionadas a paleogeografia* com concentração diagenética (Dardenne e Freitas Silva 1998) e do tipo MVT, *com envolvimento de fluidos hidrotermais congênicos* (Dardenne e Schobbenhaus 2000).

2.2.2 O Grupo Urucuia

O Grupo Urucuia, de idade cretácea, ocorre na parte setentrional da Bacia Sanfranciscana, e apresenta espessura de 25 a mais de 200 metros. É identificado pela deposição predominantemente arenosa, em clima árido, durante os eventos de reativação tectônica associados à abertura do Atlântico Sul. A sedimentação ocorreu em ambiente *wadi* com sistemas eólicos e lacustre no topo (Campos e Dardenne 1997).

O Grupo Urucuia é constituído predominantemente por arenitos quartzosos, avermelhados e brancos, de granulação fina a média, com grãos arredondados, bem selecionados e matriz argilosa escassa. Os arenitos se apresentam frequentemente compactos, muito

silicificados, exibindo fratura conchoidal quando percutidos. Em alguns locais, na base da unidade, afloram argilitos, siltitos e finos conglomerados monomíticos (Iglesias e Uhlein 2009).

Campos e Dardenne (1997) dividiu o Grupo Urucuia em duas Formações: Posse e Serra das Araras. A primeira constitui o maior volume dos litotipos desse grupo e foi dividida em duas fácies: (1) fácies eólica, com predominância de quartzos-arenitos e arenitos muito finos a médios, bem selecionado, com boa maturidade textural e mineralógica, a qual associam níveis de pelitos lacustres e conglomerados fluviais ; (2) fácies fluvial-entrelaçado, com arenitos feldspáticos e quartzos-arenitos, finos, claros a ocre, argilosos ou não.

A Fm. Serra das Araras apresenta fácies de planície aluvial. São arenitos polimodais, silicificados, com argilitos oxidados no topo e conglomerados vermelhos na base, com seixos de quartzo, quartzito, e arenito da própria unidade.

No norte de Minas Gerais o Grupo Urucuia ocorre em extensa área, concentrando-se principalmente nos chapadões (600 - 800 m) a oeste do rio São Francisco. A leste do rio o Grupo Urucuia constitui uma faixa de mais de 50 Km de comprimento, desde São João da Ponte até o extremo setentrional da serra do Sabonetal (Sgarbi 2001).

2.2.3 Coberturas cenozóicas

As coberturas cenozóicas são resultado dos intensos processos erosivos que afetaram as rochas cretácicas e pré-cambrianas, e podem ser classificadas como coberturas aluvionares, coluvionares e eluvionares.

As coberturas aluvionares distribuem-se em faixas ao longo dos rios São Francisco, Verde Grande e seus principais tributários. São caracterizadas por depósitos resultantes do retrabalhamento fluvial de materiais detríticos diversos de espessura muito variável (até 40 metros), constituídas por areias brancas, amareladas, com grãos angulosos a arredondados, leitos conglomeráticos, argilas e concreções calcárias (Iglesias e Uhlein 2009).

Como caracterizado por Silva (1984) os aluviões antigos do rio Verde Grande contêm cascalho em matriz areno-argilosa avermelhada, predominam clastos de quartzitos e quartzo de veio, de granulometria variada, principalmente seixos, porém com blocos e matacões esparsos. Esse depósito pode compor faixas de até 15 km de largura ao longo desse rio.

As coberturas coluvionares são compostas por sedimentos resultantes da erosão das rochas presentes nas formas de relevo elevadas. São constituídas por areias vermelhas ou esbranquiçadas e elevada proporção de argila.

As coberturas eluvionares correspondem às areias e argilas inconsolidadas, que se desenvolvem a partir do intemperismo do substrato rochoso. As areias provenientes do Grupo Urucuia podem formar depósitos que atingem espessuras da ordem de 20 a 30 m. Distribuem-se

nas extensas chapadas da área e frequentemente apresentam forte lateritização. Os depósitos eluvionares gerados a partir do intemperismo dos calcários impuros e pelitos do Grupo Bambuí são constituídos predominantemente por argilas avermelhadas (Iglesias e Uhlein 2009 e Costa 1978).

2.3 Sistemas aquíferos e concentrações de fluoreto na região de Jaíba, Verdelândia e Varzelândia

Estudos hidrogeológicos importantes na região em estudo foram realizados nas décadas de 1970 e 1980 pelo Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), em que parte dos resultados foram apresentados por Silva (1984) na região de Jaíba. Esse autor apresenta análises morfoestrutural, hidrogeológica e hidroquímica do aquífero cárstico do Jaíba e traz importantes dados sobre a potencialidade hidrogeológica da região. Silva (1995) propõem um modelo hidrogeológico de funcionamento hidráulico do aquífero cárstico de toda a bacia do rio Verde Grande, com base em mapeamento hidrogeológico, processamento de dados de mais de 1200 poços, além dos estudos hidrogeológicos, locação e acompanhamento dos resultados de mais de 400 poços na região.

Recentemente, trabalhos em Minas Gerais importantes para o conhecimento hidrogeológico e hidroquímico voltados para a questão do flúor nas águas subterrâneas são apresentados por Diniz (2003), Velásquez *et al.* (2007), Freitas *et al.* (2008), Velásquez *et al.* (2009).

A partir dos trabalhos anteriormente citados foram compilados os dados importantes para a caracterização do contexto hidrogeológico e das concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas na região em estudo. No norte de Minas Gerais, a leste do rio São Francisco, ocorrem dois sistemas aquíferos principais que serão descritos a diante: o sistema cárstico-fissural do Grupo Bambuí e o sistema aquífero granular, este último composto pelas rochas arenosas do Grupo Urucuia e os depósitos sedimentares cenozóicos.

2.3.1 Sistema Aquífero Cárstico-fissural do Grupo Bambuí

Os municípios de Jaíba, Verdelândia e Varzelândia localizam-se próximo a confluência do rio Verde Grande e São Francisco, e, portanto, são áreas de descarga regional do sistema hidrogeológico da bacia do rio Verde Grande. Silva (1995) propõem que, na maior parte das áreas, a bacia hidrográfica do rio Verde Grande é coincidente com os limites da bacia

hidrogeológica, com existência de um fluxo subterrâneo de direção aproximada NS (coerente com a drenagem superficial) até o nível de base regional que é o rio São Francisco.

O vale do rio Verde Grande abrange a zona cratônica e a faixa de dobramentos Araçuaí, onde afloram rochas metamórficas e sedimentares do proterozóico ao cretáceo. Predominam em área as rochas neoproterozóicas do Grupo Bambuí. Existe uma compartimentação do aquífero em várias sub-bacias hidrogeológicas ao longo do vale do rio Verde Grande, devido às variações litológicas, faciológicas, existência de falhamentos e fraturas que individualizam blocos tectônicos. Entretanto, os diversos aquíferos presentes (fissurados, cárstico-fissurados, porosos, livres e confinados, com diferentes características geométricas, hidrodinâmicas e de armazenamento) estão relacionados, formando um conjunto hidráulico regional (Silva 1995).

Foi identificado por Silva (1995) três tipos principais de recarga dos aquíferos da bacia do rio Verde Grande:

1) infiltração direta das águas de chuva na superfície em toda a bacia (a taxa de infiltração é bastante variável dependendo da permeabilidade dos terrenos, gradiente topográfico, disponibilidade de chuvas, intensidade de carstificação, etc.);

2) aporte de águas drenadas das serras na borda leste da bacia do rio Verde Grande (faixa Araçuaí) – grande parte dessa água é infiltrada para o sub-solo quando os rios ou riachos atravessam as áreas cársticas;

3) percolação ou restituição das águas dos arenitos fanerozóicos (Grupo Urucuaia) que recobrem os chapadões nas bordas sul e sudoeste da bacia do rio Verde Grande.

Nos municípios de Varzelândia, Verdelândia e Jaíba pesquisas indicam que a infiltração direta de águas meteóricas é bastante restrita. Os municípios em estudo localizam-se na porção norte da sub-bacia do Verde Grande, onde o clima é classificado como tropical quente do sub-tipo semi-árido, com período seco igual ou superior a seis meses (Patrus *et al.* 2001 segundo os critérios de Nimer 1979). No período de 1996 a 2006 os dados climatológicos obtidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia para a estação de Mocaminho (Jaíba), apontam temperatura média anual de 26,6°C e precipitação média anual de 858,7mm, concentradas principalmente entre os períodos de novembro a março e com raros eventos de chuva no período entre maio e setembro (Silva *et al.* 2008).

A região de Jaíba apresenta deficiência hídrica de 822mm ao ano, com pequeno excedente nos meses de novembro, dezembro e janeiro (Fig. 2.4, Silva *et al.* 2008). Esses valores são explicados pela baixa pluviosidade conjugada com temperaturas elevadas e grande insolação. Os resultados foram obtidos seguindo a metodologia para cálculo do balanço hídrico-climatológico de Thornthwaite e Matter (1955 *in* Silva *et al.* 2008), adotando 50mm como a Capacidade de Armazenamento do Solo – CAD, para o período de 1996 a 2006.

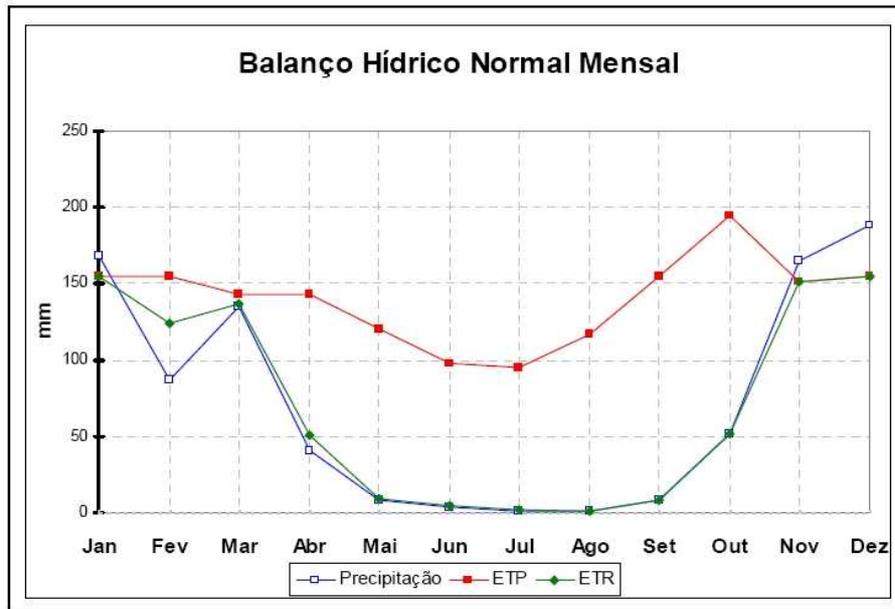


Figura 2.4 Extrato do balanço hídrico mensal no período de 1996-2006 para a estação meteorológica de Mocambinho, Jaíba, MG. Fonte: Silva et al. (2008). ETP – evapotranspiração potencial e ETR – evapotranspiração real.

Estudos hidrológicos realizados em três estações no município de Verdelândia (Velásquez *et al.*, 2009), no período de novembro de 2007 e outubro de 2008, apontaram total de chuvas igual a 725,17 mm (média da pluviometria anual nas três estações). Foram observados episódios de chuvas intensas (>50mm/dia) que podem significar 26% a 49% da precipitação anual na estação. As chuvas intensas favorecem o escoamento superficial em detrimento da infiltração. O balanço hídrico realizado e os dados obtidos pelos infiltrômetros (instalados em cambissolos e latossolos em topos planos) indicaram a não existência de excedente hídrico e de infiltração. Segundo Velásquez *et al.* (2009) a principal forma de recarga na região ocorreria pela infiltração de águas em zonas de absorção cárstica e fraturas abertas aflorantes.

Na região de Verdelândia e Varzelândia o rio Verde Grande corre entre as serras da Jaíba, a leste, e serra do Sabonetal e São Felipe, a oeste. A norte, no município de Jaíba o rio atravessa uma grande região plana até a sua confluência com o rio São Francisco.

Segundo Freitas *et al.* (2008) o fluxo da água subterrânea nos municípios de Jaíba, Verdelândia e Varzelândia, tende para NE e NW tendo como exutório natural o rio Verde Grande, exceto a norte de Jaíba, onde as águas do rio são capturadas pelo aquífero no sentido NE. Em outros trechos do rio Verde Grande Silva (1984) também identificou esse comportamento ora influente ora efluente do rio. A noroeste da serra do Sabonetal, fora da bacia do Rio Verde Grande o fluxo subterrâneo superficial é em direção ao rio São Francisco.

As rochas pelito-carbonáticas que compõem o aquífero cárstico-fissural Bambuí nessa área foram associadas inicialmente às rochas da Fm. Sete Lagoas, Serra de Santa Helena e Três Marias (Silva 1984). Trabalhos mais recentes (Iglesias *et al.* 2010 e Freitas *et al.* 2008) entretanto, agrupam os pelitos e carbonatos aflorantes às formações Lagoa do Jacaré, Serra da Saudade e Três Marias, sendo que a principal unidade aquífera é a Fm. Lagoa do Jacaré.

A Fm. Lagoa do Jacaré é constituída de calcários fraturados e carstificados. Grande parte dos calcários está sob coberturas detrítico-arenosas, às vezes, associado com o manto de intemperismo *in situ* ou sobreposto pela Fm. Serra da Saudade.

As características construtivas e os parâmetros hidráulicos dos poços e os parâmetros hidrodinâmicos do aquífero na região de Jaíba e próximo a Matias Cardoso (Tabela 2.1) são bastante variados, o que reflete a heterogeneidade do sistema aquífero Bambuí (Silva 1984). Mesmo em um horizonte aquífero as heterogeneidades texturais, relacionadas às diferentes estruturas sedimentares e de deformação, implicam em condições hidrodinâmicas distintas.

Tabela 2.1. Parâmetros hidrodinâmicos do aquífero na região de Jaíba (Silva 1984 com base no “Projeto Karst”- CETEC 1981)

Parâmetro	Valores	Observações
Transmissividade	Médias entre 30.10^{-5} a $50.10^{-5} m^2/s$	Maiores transmissividades ocorrem nos arredores de Manga, na área do Morro Catarino, sul e sudeste de Jaíba, no médio vale do riacho Tapera e no córrego Escuro.
Coefficiente de armazenamento	Valores estimados em dois poços: $2,0 .10^{-2}$ e $0,9.10^{-2}$	Melhores armazenamentos ocorrem na área de Jaíba, médio vale do riacho Tapera, no Córrego Escuro a nordeste de Jaíba.
Capacidade específica	Média $1,5.10^{-3} m^3/s/m$ Mediana $0,34.10^{-3} m^3/s/m$	Maiores capacidades específicas ocorrem entre o Morro Catarino e Jaíba e a sul dessa localidade.
Restituição anual do aquífero para o Rio São Francisco	$14,3.10^6 m^3$	A vazão mínima do rio é muito maior que a contribuição subterrânea
Restituição anual do aquífero para o rio Verde Grande	Contribuição leste $0,33 m^3/s$ Contribuição norte $0,23m^3/s$	Descarga subterrânea ao rio entre Verdelândia e Jaíba: $0,5$ a $1,0m^3/s$ – representa um incremento de 10 a 20% da vazão do rio. Entre Jaíba e Gado Bravo quase não existe restituição do aquífero ao rio. Talvez ocorra infiltração de água do rio para o aquífero da ordem de 20% de sua vazão. Entre Gado Bravo e a embocadura do rio Verde Grande praticamente não há troca importante entre o rio e o aquífero.
Reserva reguladora máxima	$32.10^6 m^3/ano$	

A análise hidrogeológica integrada realizada pelo autor acima citado aponta os arredores de Jaíba como o local de maior potencialidade hídrica, devido a intensa carstificação, com grande densidade de dolinas e fraturas. Entretanto os parâmetros hidrodinâmicos nessa zona são bastante variados. A recarga nessa área é dada pela água da chuva, em pontos próximos aos rios

Verde Grande e São Francisco, por águas infiltradas na serra do Sabonetal e nas cabeceiras do córrego Escuro.

O estudo estatístico das entradas d'água (Freitas *et al.* 2008) realizada através de poços perfurados em Jaíba, Verdelândia e Varzelândia indica uma carstificação importante entre as cotas 420 a 480. Entretanto a carstificação não ocorre de forma homogênea.

Outras zonas de carstificação mais intensa destacadas por Silva (1984) são: vales do córrego Escuro e Vereda das Éguas e região norte do riacho Tapera. Carstificação e fraturamento mais profundos ocorrem a norte de Jaíba assim como as maiores espessuras do aquífero. As menores espessuras saturadas aparecem na margem do rio São Francisco, a nordeste do Morro Catarino, a sul de Jaíba e no vale do córrego Escuro.

Segundo Silva (1984) o sistema de fratura das rochas na região de Jaíba é resultante de um esforço compressivo de direção 130-140 graus (Tabela.2.2). As fraturas distensivas (transversais, N40-50W) são as mais favoráveis a circulação da água subterrânea e a carstificação devido à maior abertura. As zonas mais fraturadas como a Serra do Sabonetal e as regiões a norte e nordeste de Jaíba, assim como as regiões de alta concentração de dolinas foram consideradas importantes para a infiltração direta das águas meteóricas.

Tabela 2.2. Tipos de fraturas identificadas por Silva (1984) na região de Jaíba

Tipo de fratura	Azimute das fraturas
Longitudinal	30-40
Transversal	130-140
Diagonais	110-120; 10-20
Mais frequentes	30-40; 110-120
Frequentemente associadas as dolinas	10-20; 110-120; 140-150
Grandes fraturas	130-140
Fraturas pouco profundas	40-50

2.3.2 Sistema Aquífero Granular

O sistema aquífero granular engloba as coberturas cenozóicas (alúvios, colúvios e elúvios) e o Grupo Urucuia. As coberturas detríticas-lateríticas e coluvionares recobrem grande parte de Jaíba, Verdelândia e Varzelândia e os depósitos aluvionares localizam-se no vale do rio Verde Grande e em alguns trechos do córrego Macaúbas e do rio Arapoim que atravessam os municípios de Varzelândia e Verdelândia (Iglesias 2007 e Freitas *et al.* 2008). Esse sistema é fonte de abastecimento da população por meio de cisternas, localizadas principalmente nos depósitos aluvionares.

Além das coberturas, compõem o sistema aquífero granular as fácies flúvio-eólicas cretáceas do Grupo Urucuia, formando espessos tabuleiros nas serras de São Felipe e Sabonetal.

Predominam quartzo-arenitos e arenitos feldspáticos eólicos, bem selecionados, com níveis conglomeráticos em menor proporção, e partes silicificadas. Os arenitos na bacia do rio Verde Grande normalmente são muito porosos e podem absorver grande quantidade de água pluvial e transmiti-la para os aquíferos cárstico-fissurados do Grupo Bambuí, ora diretamente sobre os calcários, ora formando nascentes e veredas nas áreas de ocorrência de rochas pelíticas pouco permeáveis (Silva 1995).

Segundo a delimitação proposta por Gaspar e Campos (2007) a área efetiva do Sistema Aquífero Urucuia é a área em que as rochas do Grupo Urucuia desempenham a função armazenadora, reguladora e de filtro. Segundo esses autores isso ocorre apenas a norte do rio Carinhonha, sendo que as ocorrências dessa unidade em Minas Gerais não estariam incluídas, apesar de poderem apresentar armazenamento restrito ou local. Gaspar e Campos (2007) explicam que os poços que atravessam as rochas do Grupo Urucuia na porção sul normalmente são abastecidos pelo sistema-aquífero carstico-fissural Bambuí, sendo as rochas do Grupo Urucuia pertencentes a zona não saturada.

Ainda que o Grupo Urucuia não seja explorado por poços na região em estudo, sabe-se que as camadas tabulares de arenitos porosos no topo das elevações são importante áreas de recarga do sistema aquífero cárstico-fissural com grande número de nascentes associadas ao contato dessas unidades.

2.3.3. Concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas no norte de Minas Gerais

Diniz (2006) estudou as concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas em Minas Gerais com base em 383 poços. Nesse estudo o município de Verdelândia foi destacado por apresentar os valores de fluoreto mais elevados (7,86 mg/L e 11 mg/L) seguido pela região do Jequitinhonha, zona da Mata e vale do rio Doce.

As concentrações elevadas de flúor nas águas subterrâneas em Minas Gerais podem ocorrer em tipos aquíferos diferentes: carbonático, pelítico, pelítico-carbonático, basáltico, xistoso e granítico-gnáissico. Entretanto o aquífero com maior frequência de ocorrências de concentrações elevadas de fluoreto em Minas Gerais foi o aquífero cárstico, que reúne as rochas carbonáticas do Grupo Bambuí.

Do total de poços analisados por Diniz (2006), 6,54% apresentam concentrações de fluoreto superiores ao limite máximo para potabilidade permitido pela Portaria M.S.518/2004 (1,5 mg/L F⁻). Entretanto, considerando a temperatura no estado (26,4°C a 32,5°C), que favorece o aumento do consumo de água, as concentrações máximas recomendadas não devem ultrapassar

0,8 mg/L (Portaria nº635/BSB de 26 de Dezembro de 1975 do Ministério da Saúde, Brasil 1976). Dessa forma registrou-se 37 poços no estado com concentrações superiores a esse limite.

Velásquez *et al.* (2007) através da análise de 125 amostras em 25 municípios do norte de Minas Gerais, entre eles Verdelândia, Varzelândia e Jaíba, concluíram que para as águas subterrâneas no sistema aquífero Bambuí:

- A concentração média de fluoreto é de 0,75 mg/L;
- 23% (29 amostras) estão acima de 0,8 mg/L;
- 10,4% (13 amostras) encontram-se acima de 1,5 mg/L;
- existem valores excepcionais em poços em Verdelândia (concentrações iguais a 4,8 mg/L e 11,0 mg/L).

Os valores de fluoreto para 9 amostras de águas em cisternas variam de 0,11 a 0,71, com média de 0,33 mg/L F⁻ (Freitas *et al.* 2008). Vinte por cento das amostras apresentam valores superiores a 0,4 mg/L F⁻, *background* regional para as águas freáticas no norte de Minas Gerais, definido por Velásquez *et al.* (2007).

As concentrações elevadas de fluoreto nas águas subterrâneas analisadas no estado de Minas Gerais, em 25 municípios e nos municípios de Jaíba, Verdelândia e Varzelândia têm correlação positiva com o sódio e negativa com o cálcio (Diniz 2006, Velásquez *et al.* 2007 e Freitas *et al.* 2008). Correlações positivas com o fluoreto foram registradas ainda por Velásquez *et al.* (2007) e Freitas *et al.* (2008) para o pH, condutividade elétrica e STD, enquanto o Eh correlaciona-se negativamente com este elemento. Regionalmente, Velásquez *et al.* (2007) observaram também a tendência de concentrações elevadas de flúor na água estarem associadas a valores baixos de vazão e a poços associados a fotolineamentos. Na área pesquisada por Freitas *et al.* (2008) não foi observada correlação significativa entre flúor e as vazões dos poços.

A constatação de águas com elevado teor de flúor em poços próximos a fotolineamentos, no trabalho de Velásquez *et al.* (2007), aponta para a hipótese das ocorrências de fluorita estarem associadas com as descontinuidades rúpteis dos calcários do Grupo Bambuí. Entretanto, as rochas pelíticas foram consideradas fontes potenciais de contaminação, embora não tenham sido detectados minerais de flúor nesta litologia pelos métodos de investigação adotados naquele trabalho.

Martinez *et al.* (2010) avaliaram a probabilidade de concentrações elevadas de fluoreto em função das unidades hidroestratigráficas do sistema aquífero cárstico-fissural Bambuí. Segundo os autores, o nível superior da Fm. Sete Lagoas, a Fm. Lagoa do Jacaré e o nível inferior da Fm. Sete Lagoas, em ordem decrescente, são as unidades de maior probabilidade de ocorrência de águas subterrâneas com concentrações elevadas de fluoreto. Além dos valores de fluoreto, essas unidades apresentam outros parâmetros hidroquímicos específicos, como C.E,

Mg^{2+} , SO_4^{-2} , que refletem a influência das porções dolomíticas, em muitos casos hospedeiras das mineralizações de fluorita.

2.4 Geoquímica do flúor e casos de contaminação por fluoreto

Apresenta-se a seguir uma síntese sobre as características geoquímicas do flúor, e sua abundância no ambiente geológico, e casos de contaminação de aquíferos por fluoreto no Brasil e no mundo.

2.4.1 Características do flúor e distribuição na crosta

O flúor é o elemento mais leve do grupo dos halogênios e o mais eletronegativo e reativo dos elementos químicos. Em sua forma biatômica (F_2) e em condições normais de temperatura e pressão é um gás de coloração amarelo-pálido. Devido a sua alta reatividade é encontrado combinado, principalmente em compostos com ligações iônicas na fase sólida.

Apresenta raio iônico muito similar ao OH^- e substitui facilmente a hidroxila (Hem 1985) em minerais tardios nas rochas ígneas. O flúor é móvel em altas temperaturas, e por ser um elemento leve e volátil é encontrado em soluções hidrotermais juntamente com o boro, e em frequência menor, com o cloro.

Elemento litófilo, o flúor é encontrado na crosta terrestre na concentração de 625 mg/kg. É mais abundante que o cloro (130 mg/kg) que também pertence ao grupo dos halogênios. As maiores concentrações ocorrem nas rochas ígneas alcalinas, ácidas e intermediárias, em veios mineralizados e em rochas sedimentares com reações biogeoquímicas envolvidas.

A fluorita (CaF_2) é o seu principal mineral e ocorre em depósitos localizados em veios hidrotermais, em rochas graníticas e alcalinas, e mais raramente como mineral autigênico em sedimentos. Os minerais primários importantes são o anfibólio e a biotita, e nesses minerais o flúor ocorre substituindo a hidroxila. Outros minerais que contêm flúor são: a criolita (Na_3AlF_6), o topázio ($Al_2F_2Si_4$) e a flúor-apatita ($Ca_5(PO_4)_3F$).

Nas rochas sedimentares os minerais que contêm flúor são raros e, entre eles, destacam-se apatita, aragonita, argilominerais, opala e fluorita. A fluorita é encontrada como cimento em arenitos e sedimentos carbonáticos. Em sedimentos marinhos o flúor é concentrado através da adsorção em argilominerais e por processos biogeoquímicos que envolvem remoção de fósforo.

As concentrações médias desse elemento nas rochas sedimentares estão registradas na tabela 2.3. Nas rochas metamórficas o registro de minerais de flúor é raro, e está relacionado com a fluorita e apatita em xistos e gnaisses.

Tabela 2.3. Teor médio de flúor em rochas sedimentares.

Rochas Sedimentares	Teor médio de Flúor (ppm)		
	Hem (1985)	Brownlow (1979)*	Krauskopf e Bird (1995)**
Arenitos	220	9,8-120	270
Folhelhos	560	700	600
Rochas carbonáticas	112	38-100	330
Carvões	40 a 480	-	-
Fosforitos	24000 a 41000	-	-

* dados de Connor e Shacklette (1975) ** dados de Turekian e Wedepohl (1961)

2.4.2 Dinâmica do Flúor

O ciclo hidrogeoquímico do flúor (Fig.2.5) envolve a transferência do elemento da geosfera para a atmosfera e hidrosfera, onde é disponibilizado para os vegetais e animais.

O flúor pode ser encontrado em concentrações elevadas em rochas plutônicas e vulcânicas alcalinas. Através da circulação de fluidos geotermiais e de emissões vulcânicas (cinzas e gases ricos em HF) este elemento pode ser transportado até camadas superiores da crosta e para a atmosfera. No intemperismo das rochas ígneas o flúor tende a ser transportado preferencialmente a partir das micas e anfibólios.

A interação da água subterrânea com os fluidos geotermiais enriquecidos, ou com regiões mineralizadas (especialmente mineralizações de fluorita), permite a mobilização e transporte do flúor e acúmulo nos aquíferos e em lagos geotermiais, onde pode alcançar dezenas a centenas de mg/L, como ocorre nos lagos alcalinos no *Rift Valley* no leste africano (Selinus *et al.* 2004).

A concentração do flúor nas águas subterrâneas e superficiais em áreas fora do contexto geotermal é em geral baixa (Tab.2.4). A fluorita é o principal mineral responsável pela concentração de fluoreto na água, já que este mineral tem uma constante de dissolução favorável mesmo a baixas temperaturas. Sua solubilidade é diretamente proporcional à temperatura e salinidade da água. Além disso, a concentração tende a ser maior em águas cujo tempo de residência no aquífero é maior (Saxena e Ahmed 2001).

O íon F^- é a forma dominante na maior parte das águas naturais. Complexos com cálcio, magnésio e sódio aparecem em quantidades menores. Em águas ácidas, pH em torno de 3,5, a forma dominante tende a ser HF.

Fatores climáticos (e.g. baixa precipitação pluviométrica) tendem a aumentar a concentração devido à lenta renovação das águas do aquífero e devido ao menor efeito da diluição química pela água da chuva infiltrada (Selinus *et al.* 2004). Em regiões semi-áridas devido a evapotranspiração as concentrações de flúor podem ser até 100 vezes maiores nas águas subterrâneas.

Tabela 2.4. Concentrações de fluoreto nas águas naturais. Fonte: Modificado de Hem (1985 in Marimon 2006).

Águas não poluídas	Concentração (mg/L F ⁻)
Águas superficiais	0,1 - 0,4
Maioria dos rios do mundo	0,01 - 0,02
Águas subterrâneas	0,1 - 3,0
Águas marinhas	0,3 - 1,3

Nos aquíferos em rochas carbonáticas pode haver dissolução de flúor-apatitas ou de fluorita, e a concentração de fluoreto na água subterrânea tende a aumentar ao longo do fluxo (Fig. 2.5). Em geral altas concentrações de fluoreto na água são típicas de águas bicarbonatadas sódicas, com relativamente baixas concentrações de Ca²⁺ (menor ou igual a 20 mg/L), com pH neutro a alcalino (Selinus *et al.* 2004).

Normalmente é esperado para água meteórica concentrações de flúor baixas (aproximadamente ou maiores que 0,0001 mg/L) apesar dos dados disponíveis serem pouco precisos. Em áreas costeiras, a chuva pode ter influência dos aerossóis marinhos e ser enriquecida por fluoreto dezenas de vezes. Esse enriquecimento pode ocorrer ainda devido ao lançamento na atmosfera de gases vulcânicos, poluentes como clorofluorcarbonetos ou emissões industriais (as concentrações podem chegar a 0,220 mg/L ou mais). Aerossóis industriais são produzidos durante a queima de carvão, produção de tijolos e derretimento de alumínio. O flúor é liberado da estrutura de argilominerais, onde substituíam o OH⁻, durante o aquecimento em alguns processos industriais.

As concentrações de flúor nas águas superficiais são maiores do que nas águas da chuva e na maioria dos casos são menores que 0,300 mg/L. A água do mar apresenta concentrações entre 0,3 a 3 mg/L, e esse flúor é aproveitado pela fauna marinha (Selenius *et al.* 2004 e Hem 1985).

De forma geral, os solos retêm ao invés de liberar o flúor, porém o aporte contínuo deste elemento pode fazer com que sua capacidade de retenção seja excedida. Nesse caso o fluoreto é transportado para as águas subterrâneas. Os solos apresentam concentrações que variam de 20 a 500 mg.kg⁻¹, com aumento em regiões mineralizadas (Kabata-Pendias e Pendias 1984, *in* Selinus *et al.* 2004). A quantidade de flúor que um solo pode adsorver varia de acordo com o pH, salinidade, tipo de solo e a concentração de flúor. A adsorção é favorecida em condições levemente ácidas.

O flúor é adsorvido em argilominerais pelo deslocamento da hidroxila da superfície, e esse processo de adsorção depende do pH e da concentração do fluoreto na solução. A adsorção é bastante favorecida com a presença de Fe(OH)₃ ou Al(OH)₃ e solos ricos em matéria orgânica (Fuge e Andrews 1988, *in* Selinus *et al.* 2004).

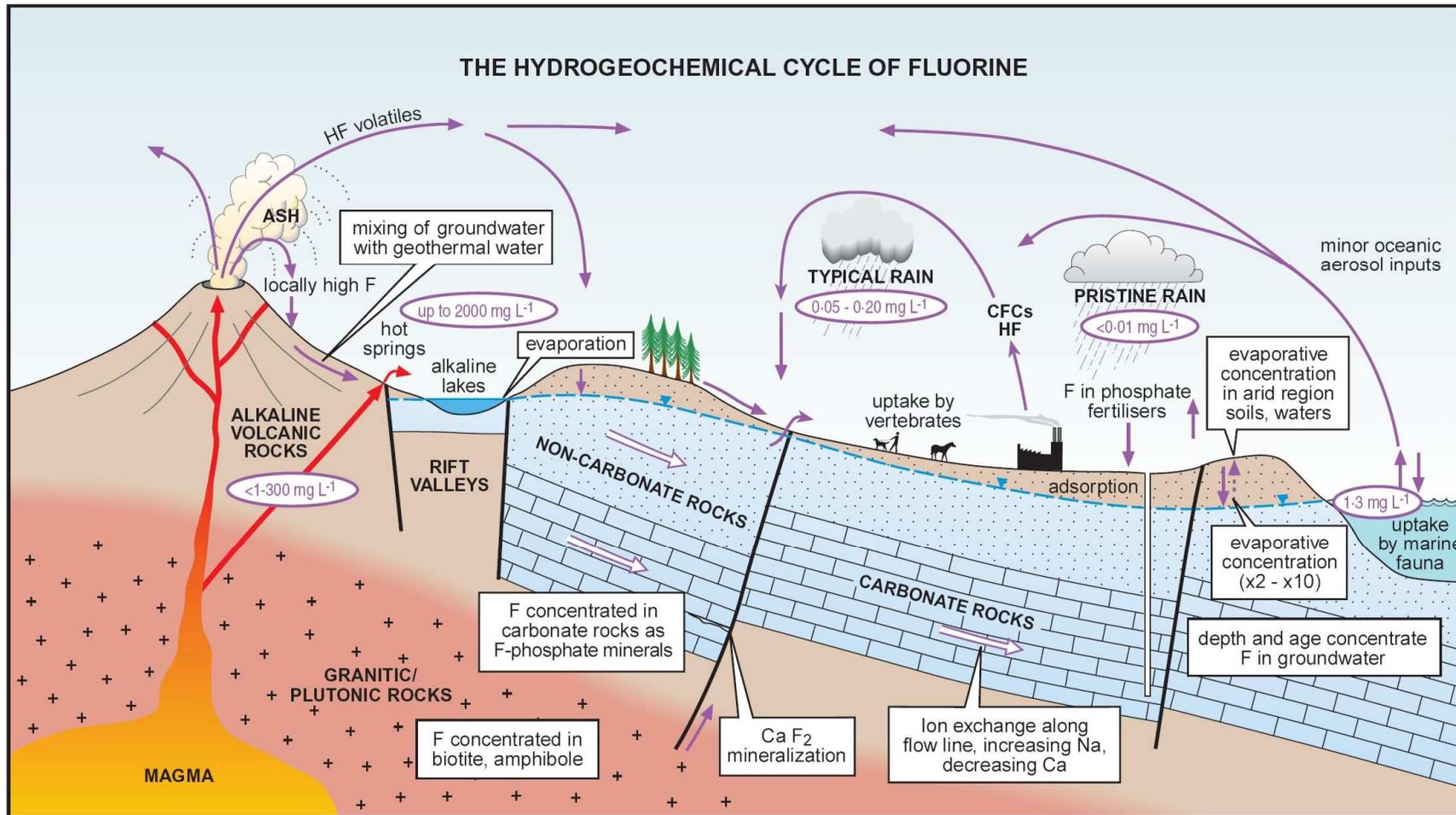


Figura 2.5 Ciclo Hidrogeoquímico do flúor (Selenius et al. 2004).

A influência das atividades antrópicas nas concentrações de flúor nos diversos ambientes pode ser significativa, tendo em vista a variedade e as aplicações dos compostos fluoretados. O flúor é utilizado em fertilizantes fosfatados, na fabricação de inseticidas, na síntese de substâncias usadas na indústria nuclear, em processos petroquímicos e no tratamento de água.

2.4.3 Casos de concentrações de fluoreto elevadas em águas subterrâneas

O conteúdo de flúor nas águas naturais vem sendo bastante estudado desde 1930. Foi durante essa década que houve o reconhecimento da importância do flúor na formação dentária humana e o papel da ingestão desse elemento através da água no controle das características estruturais dos dentes (Hem 1985).

Muitas pesquisas foram direcionadas à determinação das concentrações de flúor na água subterrânea com investigação das causas naturais e antrópicas dessas concentrações. De forma geral as águas subterrâneas apresentam concentrações de fluoreto inferiores às consideradas prejudiciais a saúde. Entretanto, aquíferos com concentrações elevadas são reconhecidos em várias regiões do mundo. Em muitos deles a fluorose endêmica torna-se um problema.

As áreas mais afetadas em escala mundial são: região árida da China, Índia, Sri Lanka, África ocidental (Gana, Costa do Marfim, Senegal), norte da África, o *Rift Valley* do leste africano (Kenya, Uganda, Tanzânia, Etiópia, Ruanda), o norte do México, porção central da Argentina, e em alguns locais no Paquistão (Selinus *et al.* 2004).

No início da década de 1980 foi estimado que cerca de 260 milhões de pessoas em 30 países ingerem água com mais de 1 mg/L F⁻ (Smet 1990 *in* Selinus *et al.* 2004). Na Índia 62 milhões de pessoas estão sob o risco de desenvolver fluorose devido a ingestão de águas com concentrações elevadas de fluoreto (Jacks *et al.* 2005).

Jacks *et al.* (2005) apresentam um estudo sobre os fatores influentes no enriquecimento de fluoreto nas águas na Índia, especialmente a sul do vale do rio Ganges, no domínio das rochas cristalinas, e na zona árida na porção noroeste do país. Segundo o autor, em geral, o flúor na água subterrânea é resultante do intemperismo dos minerais apatita, biotita, hornblenda e fluorita presentes nas rochas e solos. Em algumas porções da Índia o flúor é derivado da deposição atmosférica (onde o flúor é trazido da atmosfera para o solo ou superfície das águas), através das chuvas e deposição de poeira e emissões industriais (fábrica de fosfatos e queima de tijolos). Em muitas partes da Índia, o flúor pode ser concentrado nas águas subterrâneas devido a evapotranspiração de águas com alcalinidade residual ($\text{Ca}^{2+} < \text{HCO}_3^-$), sendo as concentrações de flúor governadas pelo equilíbrio de adsorção e solubilidade da fluorita.

A influência da evapotranspiração em regiões de solos alcalinos é ilustrada pelos autores anteriormente citados a partir dos resultados de Jacks *et al.* (1993) e Jacks and Sharma (1995). Foi observado em uma vertente de aproximadamente 1km, no distrito de Coimbatore - Tamil Nadu (Índia), a formação de uma sequência de concreções com concentrações de Mg e F crescentes na direção do fluxo, devido a evapotranspiração em solo alcalino. Nas porções mais altas há formação de calcrete e as águas são bicarbonatadas cálcicas. Na porção média da vertente as águas contêm menos cálcio e há precipitação de Mg-calcita e dolomita. Já nas porções mais baixas a água nos poços são bicarbonatadas sódicas, e a fase sólida é formada por dolomita e fluorita. A retirada de cálcio do sistema favorece o aumento das concentrações de magnésio e flúor (há um aumento da solubilidade da fluorita) até que o índice de saturação desses elementos seja alcançado. Nessa situação há uma elevação do pH e predominância do Na sobre o Ca.

Nesse mesmo contexto, em climas áridos - com índice de precipitação anual menor que 300mm – pode haver formação de palygorskita e sepiolita (silicatos hidratados de magnésio e alumínio) no solo. Em especial a sepiolita pode conter quantidades consideráveis de F⁻ nas posições OH. Com a elevação do pH o flúor pode ser liberado, sendo substituído pelo OH na estrutura.

Na Índia existem muitas áreas cujos solos se tornaram alcalinos, com salinidade elevada e alto teor de sódio, devido à irrigação intensa. Tal circunstância torna possível o aumento das concentrações de flúor na água aumentando os riscos de fluorose dentária e óssea na população abastecida pelas águas subterrâneas.

Kundu *et al.* (2001) estudaram as águas subterrâneas ricas em fluoreto do ponto de vista geoquímico, em Nayagarh, distrito de Orissa (Índia). A região é constituída por rochas metamórficas de alto grau que em sua porção mais fraturada e intemperizada constitui um aquífero. Esse aquífero é abastecido por águas meteóricas e apresenta concentrações de fluoreto entre 0,16 e 10,1 mg/L. A região apresenta fontes termais, cujas águas são enriquecidas em fluoreto (12 a 13 mg/L), localizadas a sudoeste de Singhpur. Segundo dados de resistividade, o embasamento granítico nesse local é raso. Os dados hidrogeoquímicos e a análise da componente principal (estatística multivariada) indicam que as águas com altas concentrações de fluoreto observadas são resultantes da mistura com as águas termais. A distribuição espacial do fluoreto mostra que as concentrações desse elemento são maiores próximo a fonte e decrescem afastando da fonte em direção a leste e sudeste (de acordo com o gradiente topográfico) indicando que existe uma diluição das águas a partir da mistura com as águas superficiais pobres em fluoreto e das águas não termais.

As águas quentes foram interpretadas como águas mais profundas, com concentrações elevadas de fluoreto resultantes do tempo de interação longo da água com o granito do embasamento. Essas águas chegariam até a superfície através de fraturas profundas. Os autores observaram, também, a existência de uma correlação positiva entre o flúor, sódio, bicarbonato e pH, e uma correlação negativa do flúor com o cálcio e magnésio. Entende-se que as altas concentrações de fluoreto e baixas concentrações de cálcio e magnésio são devidas a precipitação de CaCO_3 , com a não incorporação de F.

A relação positiva entre o fluoreto e bicarbonato é explicada considerando a equação *da lei das massas* para calcita e fluorita em contato com a água (Handa 1975):



$$K_{\text{cal-fluor}} = a_{\text{HCO}_3^-} / a_{\text{H}^+} (a_{\text{F}^-})^2$$

Como $K_{\text{cal-fluor}}$ é uma constante, em águas com pH razoavelmente constante, o aumento ou diminuição na concentração de fluoreto é acompanhada pela variação da concentração de bicarbonato. O aumento do bicarbonato acompanha o aumento do fluoreto, por isso aumenta a solubilidade da fluorita na água.

Sujatha (2003) estudou as concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas na porção sudeste do distrito de Ranga Reddy em Andhra Pradesh, Índia. A área apresenta clima semi-árido com importante perda de água superficial e subterrânea por evaporação, em terreno de rochas cristalinas arqueanas (granitos e pegmatitos). As concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas são controladas pela distribuição de Ca^{2+} e SO_4^{2-} , a força iônica e a presença de íons complexos nessa composição. As águas bicarbonatadas sódicas sempre apresentaram concentrações mais altas de fluoreto e a partir dos estudos de coeficientes de correlação observou-se que o fluoreto tem relação inversa com o Ca^{2+} e positiva com HCO_3^- .

Segundo Sujatha (2003) no período pré-monção as concentrações de flúor variam de 0,7 a 4,8 mg/L, enquanto no período pós-monção 0,4 a 4,2 mg/L. A diminuição das concentrações no período pós-monção podem ser explicadas pela diminuição da concentração iônica devido à diluição pela mistura com a água meteórica. Em algumas áreas, porém, ocorre o contrário, o que indica uma provável contaminação do solo por fertilizantes.

A distribuição heterogênea do fluoreto nas águas subterrâneas foi atribuída por esse autor à variação da abundância de minerais ricos em flúor nas rochas e a variação da aplicação de fertilizantes nos solos nas diversas localidades. A irrigação com águas com quantidades pequenas de fluoreto também tendem a concentrar flúor no solo. Se existe carbonato suficiente para a precipitação de calcita sem a remoção de fluoreto, esses íons podem infiltrar e contaminar o aquífero profundo, caso não exista, o flúor será removido ou co-precipitado com a calcita.

Datta *et al.* (1996) investigou as fontes e os processos que controlam as concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas utilizando o isótopo ^{18}O , na região de Delhi na Índia. A área pesquisada apresenta clima semi-árido e é parte da Planície Aluvial Indo-Ganges. A planície é composta por 122m de sedimentos predominantemente argilosos, com areia e cascalho, com solos alcalinos e salinos. É cortada por uma serra composta por quartzitos com xistos intercalados e pegmatitos. Na área investigada a água subterrânea é um recurso muito importante para suprir a demanda de água para consumo e irrigação, entretanto os estudos mostraram que 50% da área é afetada por concentrações de fluoreto acima do limite máximo permitido. As concentrações variam de 0,10 a 16,5 mg/L e sugerem fontes pontuais e não pontuais. As concentrações mais elevadas (3-16 mg/L) estão próximas a fábrica de tijolos que comumente utilizam sais de flúor. Essas fábricas seriam fontes pontuais de contaminação.

As áreas ao redor de Delhi apresentam águas enriquecidas em fluoreto (1,5 -13 mg/L) e os estudos demonstraram que existe uma tendência de migração das plumas das áreas contaminadas a oeste, sudoeste e norte em direção a área de Delhi, indicando a importância da recarga através do fluxo lateral.

Considerando as águas com concentrações de fluoreto maiores que 1ppm, observa-se também que existe uma relação positiva entre as concentrações de fluoreto e as concentrações de ^{18}O , mostrando que as águas ricas em fluoreto são águas isotopicamente enriquecidas ou evaporadas, sendo relacionadas às águas de irrigação e as águas do *run-off* superficiais. Segundo Datta *et al.* (1996) essas seriam fontes não pontuais, responsáveis pela lixiviação do flúor acumulado nos solos.

Apesar dos solos serem essencialmente argilosos, com pressuposta capacidade elevada de adsorção, as condições alcalinas e a presença de horizontes arenosos fazem com que a capacidade de retenção desse elemento seja diminuída, tornando possível a lixiviação e entrada para o aquífero. Parte da acumulação do flúor nos solos pode ser explicada nas áreas agricultáveis pela irrigação com águas de poços já enriquecidas em flúor.

Portanto as pesquisas de Datta *et al.* (1996) indicam que as concentrações de fluoreto e de ^{18}O são muito variadas e dependem principalmente das diferentes formas de recarga e da quantidade de água proveniente de cada uma dessas formas - fluxo lateral, irrigação, *run-off* superficial. Os processos de adsorção e dispersão do flúor nos solos e a mistura de água subterrânea ao longo do fluxo são os controles principais das concentrações de fluoreto e a quantidade de ^{18}O na região de Delhi.

Das *et al.* (2003) pesquisou as concentrações de flúor nas águas subterrâneas e as condições geológicas e hidrogeológicas da região de Guwahati, capital de Assam, região

nordeste da Índia. Guwahati localiza-se na margem sul do Rio Brahmaputra (que corre de leste para oeste) a norte das montanhas Meghalaya, onde afloram rochas metamórficas precambrianas.

Das 235 amostras analisadas 10,7% apresentam concentrações de fluoreto superiores a 1,5 ppm. As concentrações de flúor decrescem gradualmente de leste para oeste sugerindo a existência de uma fonte a leste e a influência da diluição pelas águas do Rio Brahmaputra (0,18 mg/L de F⁻) a oeste.

Foi observado que as concentrações de flúor crescem com o aumento da profundidade da amostragem, sugerindo a existência de minerais em profundidade ricos em flúor (especialmente fluorita e apatita) nos granito-gnaisses do embasamento. Observou-se também, nas águas subterrâneas, a existência de uma correlação negativa do fluoreto com Ca²⁺, Mg²⁺ e dureza total, enquanto para os íons Na⁺, K⁺ e alcalinidade total a correlação é positiva.

Rukah e Alsokhny (2004) caracterizaram as águas subterrâneas no norte da Jordânia, com atenção especial para as concentrações de fluoreto e suas causas. Apesar das concentrações serem baixas (variam de 0,009 a 0,055 mg/L) foi possível observar as correlações geoquímicas do fluoreto. Através da análise do coeficiente de correlação de Spearman observou-se que existe uma correlação positiva fraca do F⁻ com o pH, HCO₃⁻ e Cl⁻, enquanto para o Ca²⁺ a correlação é negativa. Além dessas o F⁻ correlaciona-se fortemente com o Mg²⁺ e o Na⁺. A distribuição do fluoreto nas águas subterrâneas tende a acompanhar a topografia, com concentrações mais baixas nos topos. Como o aquífero é abastecido principalmente pela água meteórica, é possível que esse resultado indique apenas a concentração ao longo do fluxo, das áreas mais altas (zona de recarga) para as mais baixas (zonas de descarga).

Edmunds e Smedley (2004) apresentam vários estudos de casos, divididos de acordo com o contexto geológico, para ilustrar sistemas cujas águas subterrâneas apresentam concentrações elevadas de fluoreto.

Um caso que demonstra a influência direta das rochas graníticas alcalinas nas concentrações de flúor nas águas subterrâneas acontece no norte de Ghana. A área de Bolgatanga, região semi-árida a nordeste do país, apresenta rochas metaígneas e metassedimentares intrudidas por uma suíte de granitos, Suíte Granítica Bongo, que contém 0,2% de flúor. As águas em poços perfurados na área de Bongo podem chegar a concentrações maiores que 3,8 mg/L F⁻ (Smedley *et al.* 1995 e Apambire *et al.* 1997, ambos *in* Edmunds e Smedley 2004). Entretanto as águas provenientes de poços escavados, que captam água do aquífero raso, apresentam concentrações muito baixas de fluoreto (<0,4 mg/L), indicando que a fonte de flúor está em profundidade, em águas de maior tempo de residência associadas ao granito.

Na Península de Gaspé, no Canadá, existem águas subterrâneas com concentrações de até 28 mg/L que apresentam uma correlação clara com a profundidade. A área é uma planície

costeira coberta por 10 a 30 metros de alúvios, colúvios e sedimentos glaciais, com sedimentos do Carbonífero na base. Os poços abastecidos pelo aquífero da base apresentam concentrações em torno de 10,9 mg/L enquanto as águas do aquífero sedimentar acima apenas 0,1 mg/L de fluoreto. As concentrações altas de fluoreto são explicadas pela capacidade de troca catiônica dos sedimentos carboníferos, que permite o abrandamento das águas, com diminuição do cálcio e aumento do sódio.

Já um caso que ilustra a influência da concentração ao longo do fluxo em rochas sedimentares é apresentado por Edmunds (1973) e Edmunds e Walton (1983). Esses autores estudaram o aquífero carbonático de Lincolnshire, no leste da Inglaterra. Os calcários oolíticos de Lincolnshire, de idade jurássica, apresentam espessura aproximada de 30 metros e ocorrem entre camadas de argila e margas. Essas litologias mergulham suavemente em direção a ESE, onde não são mais aflorantes e configuram um aquífero de condições redutoras. A concentração de flúor nas águas subterrâneas armazenadas na região dos calcários aflorantes, em condições oxidantes, é muito baixa. As águas são do tipo bicarbonatadas cálcicas, saturadas em relação a calcita. Ao longo do percurso ocorre a troca iônica do cálcio pelo sódio, com liberação de sódio para as águas. Esse processo diminui a dureza da água e aumenta o pH (>8,5) e as concentrações de bicarbonato, aumentando também o fluoreto que chega a 5,6 mg/L. Aqueles autores creditam a fonte de flúor nos calcários a traços de minerais de fosfato.

Em Sri Lanka (Dissanayake 1991) ocorrem águas subterrâneas com fluoreto superior a 10 mg/L, com concentrações mais elevadas no leste e norte da região central do país. Apesar de quase todo o país apresentar rochas contendo minerais de flúor (rochas metamórficas pré-cambrianas) nos locais onde a precipitação média anual é maior que 2000mm as concentrações de fluoreto são, em geral, baixas. Nas zonas mais secas as concentrações de fluoreto variam muito, sendo coincidentes com as regiões de rochas com minerais máficos. As águas com concentrações de flúor maiores apresentam pH entre 6,0 a 7,9, alcalinidade de bicarbonato alta, com alta salinidade. A alta salinidade reflete a importância das reações entre água-rocha e a evaporação devido ao clima semi-árido.

As maiores concentrações de fluoreto registradas mundialmente estão no *Rift Valley* do Leste Africano (Selinus *et al.* 2004). O rifte se estende por 9 países, que apresentam concentrações elevadas de fluoreto na água subterrânea, nas fontes termais, nos lagos alcalinos, e em alguns rios. As concentrações elevadas são relacionadas a várias fontes e processos, entretanto existe uma contribuição forte das rochas vulcânicas hiperalcalinas (magmas nefelínicos e carbonatítico associado a depósitos de cinzas vulcânicas), da zona do rifte.

Os corpos de água na zona do rifte podem acumular fluoreto como resultado direto do intemperismo das rochas e da circulação de soluções geotermiais já enriquecidas em fluoreto. O

intemperismo de silicatos e cinzas vulcânicas produzem águas subterrâneas enriquecidas em NaHCO_3 que são relativamente pobres em Ca e Mg. Assim, em vez da fluorita ser o principal controle das concentrações de fluoreto nas águas a villuvianita (NaF) passa a controlar as concentrações (Jones *et al.* 1977). Entretanto a villuvianita é muito mais solúvel e permite alcançar concentrações de flúor muito mais altas nas águas subterrâneas.

Nanyaro *et al.* (1984) registraram concentrações de fluoreto entre 12 a 76 mg/L nas águas dos rios na vertente do vulcão Monte Meru, na Tanzânia e 15 a 63 mg/L nas nascentes associadas. As altas concentrações são atribuídas a alteração das rochas ígneas alcalinas ricas em flúor, da contribuição a partir de fumarolas e gases, e da redissolução da trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Esse mineral é rico em flúor e ocorre como uma incrustação sazonal em vales de rios e nas margens dos lagos resultante de extrema evaporação antes dos períodos de chuva (Nanyaro *et al.* 1984).

Lagos alcalinos e lagos em crateras do *Rifte* do Leste Africano apresentam as maiores concentrações de fluoreto registradas. No Lago Magadi, no Kenia, Jones *et al.* (1977) mediram concentrações de até 1980 mg/L. As águas do lago são muito salinas, devido principalmente a evaporação, com concentrações muito baixas de cálcio (devido a precipitação de carbonato e formação de travertinos), e são saturadas em relação a fluorita. A fluorita aparece como mineral autigênico nos sedimentos do lago Magadi. As águas nos poços perfurados nesse sedimento apresentam concentrações de até 2170 mg/L de fluoreto.

No Brasil também existem águas subterrâneas com concentrações de fluoreto elevadas. Os principais estados que apresentam dados publicados sobre o assunto são: Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Goiás e Minas Gerais.

No Rio Grande do Sul os elevados teores de fluoreto nas águas subterrâneas do aquífero Santa Maria, segundo Marimon (2006) decorrem provavelmente da desorção de esmectitas, potencializada pelo longo tempo de residência e mistura com águas de aquíferos subjacentes da Bacia do Paraná e do embasamento cristalino que contêm minerais de flúor.

A importância do longo tempo de residência e mistura de águas para as concentrações de fluoreto na Bacia do Paraná é reforçada por Nanni (2008). Segundo o autor, no aquífero Serra Geral o enriquecimento de fluoreto decorre da combinação da recarga ascendente em condições de alto confinamento e longo tempo de residência, associados a zonas de reduzida participação da recarga meteórica. A entrada do fluoreto no sistema é provavelmente relacionada a interação água-rocha no Sistema Aquífero Guarani e em aquíferos mais antigos.

Na região do Vale do Ribeira, Paraná, existem solos e sedimentos fluviais ricos em flúor associados a grandes reservas de fluorita. A fluorita é explorada nas minas de Cerro Azul e Mato Preto, onde ocorre, respectivamente, em enclaves de rochas carbonáticas no granito Três

Córregos (intrudido durante o ciclo orogênico brasileiro) e em rochas alcalinas do Cretáceo. Outros minerais de flúor presentes na área são: a apatita (associada às áreas mineralizadas com fluorita), em hornblenda e biotita (granitos), e ainda em esmectita e illita (resultantes da alteração dos metassedimentos siltico-argilosos do Grupo Açunguá). O flúor é transportado a partir do intemperismo das rochas e sedimentos levando ao aumento das concentrações de fluoreto das águas superficiais e nas águas subterrâneas (Andreazzini *et al.* 2005). As águas superficiais apresentaram concentrações de 0,07 a 2,54 mg/L, sendo águas inadequadas para consumo principalmente nas proximidades da jazida Mato Preto. As concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas amostradas no ambiente granítico variam de 0,33 a 1,13 mg/L.

No Rio de Janeiro, na região das bacias dos rios Casseribú, Macacú e São João, também existem águas impróprias para o consumo devido à concentração de fluoreto elevada. Nessa região há ocorrência de fluorose humana e animal. Os maiores teores de flúor (> 6 mg/L) ocorrem em poços profundos em área com ocorrência de veios de fluorita de origem hidrotermal, encaixados em falhas normais ou direcionais (Panagoulas e Silva Filho 2005).

Em Goiás, apesar do contexto geológico semelhante ao município de São Francisco (MG) - aquífero cárstico fissural Bambuí com presença de fluorita e flúor elevado nas águas subterrâneas - as águas subterrâneas não apresentam concentrações de fluoreto elevadas. Segundo Guimarães (2007) isso ocorre devido ao maior índice de pluviosidade que permite nessa localidade uma diluição maior das águas subterrâneas.

Como observado nos trabalhos anteriormente descritos as concentrações elevadas acontecem em aquíferos em distintos ambientes geológicos e normalmente são dependentes de mais de um fator. A tabela 2.5 apresenta um resumo dos diversos trabalhos em áreas de concentrações elevadas de fluoreto no mundo e os principais fatores que condicionam as concentrações de fluoreto em cada caso. Esses trabalhos são apresentados em Selinus *et al.* (2004), com exceção do trabalho de Kundu *et al.* (2001). Considerando a tabela 2.5 e os trabalhos apresentados nesse capítulo, em aquíferos no embasamento cristalino normalmente as concentrações de fluoreto estão muito relacionadas a composição química das rochas e a liberação do flúor para as águas através do intemperismo dos minerais. O mesmo acontece em locais com vulcanismo alcalino e fontes geotermiais. Nesses casos, as concentrações de flúor nas águas são máximas.

Já nos aquíferos em sedimentos e rochas sedimentares as concentrações primárias tanto nas rochas como na água tendem a ser baixas (exceto quando existem camadas vulcano-sedimentares ou de fosforitos). Entretanto, observa-se que o longo tempo de interação água-rocha, os fatores climáticos (baixa precipitação e alta evaporação) e as reações ocorridas ao

longo do fluxo do aquífero (ex: troca iônica Ca entre Na), podem causar concentrações maiores que 1,5 mg/L nas águas subterrâneas.

Nesses trabalhos também nota-se a influência das atividades antrópicas, principalmente a irrigação, queima de tijolos e presença de minas de carvão, que podem ser agravantes ou os principais causadores das concentrações elevadas de fluoreto.

Dentre os fatores naturais que contribuem positivamente para as concentrações elevadas de fluoreto nas águas subterrâneas nos diversos contextos geológico vale ressaltar a presença de minerais de flúor nos solos e rochas, o clima árido/semi-árido, o longo tempo de interação água-rocha e as condições hidroquímicas, em especial alcalinidade e salinidade elevada, a prevalência do sódio sobre as concentrações de cálcio e o pH neutro a alcalino.

Tabela 2.5. *Províncias com concentrações altas de fluoreto e os fatores naturais influentes, baseado em Selinus et al. (2004).*

Aquíferos no embasamento cristalino – Rochas ricas em minerais de flúor			
Trabalho	Local	F⁻ (mg/L)	Fatores influentes
Handa (1975) e Gupta <i>et al.</i> (1993)	Rajasthan, Índia	<1,5 a >10	Presença de granitos, vulcânicas ácidas e diques básicos e sedimentos enriquecidos em flúor, correlação negativa do fluoreto com o Ca, tempo de contato água-rocha.
Dissanayake (1991)	Sri Lanka	>10	Rochas metamórficas, pré-cambrianas ricas em minerais de flúor. Clima semi-árido, pH aproximadamente neutro, alcalinidade e salinidade elevadas.
Smedley <i>et al.</i> (1995)	Ghana (norte)	>3.8	Rochas graníticas alcalinas ricas em minerais de flúor, clima semi-árido
Áreas vulcânicas e fontes geotermiais - Soluções muito enriquecidas em flúor, cloreto, sódio e alcalis, com pH aproximadamente neutro.			
Trabalho	Local	F⁻ (mg/L)	Fatores influentes
Mahon (1964)	Nova Zelândia	1-12	Temperatura elevada das águas favorecendo a solubilidade da fluorita.
Ellis (1973) Nayaro <i>et al.</i> (1984) Gaciri e Davis (1993)	Rift Valley do Leste Africano	1-10 >1000 (fontes geotermiais ácidas)	Intemperismo das rochas vulcânicas hiperalcalinas, soluções geotermiais e frações voláteis muito ricas em flúor. Predominância do Na em relação ao Ca. Clima árido.
Kundu <i>et al.</i> (2001)*	Orissa, Índia	0,16-10,1	Mistura da água subterrânea e meteórica com as águas da fonte geotermal enriquecidas em fluoreto. Diminuição da concentração ao longo do fluxo, distanciando da fonte.
Aquíferos em sedimentos e em bacias sedimentares - Influência forte do clima, concentração ao longo do fluxo, tempo de residência, concentração de Na e Ca (trocas iônicas)			
Trabalho	Local	F⁻ (mg/L)	Fatores influentes
Smedley <i>et al.</i> (2002)	Província de La Pampa, Argentina	>29	Dissolução de minerais de flúor presente nos sedimentos (contêm cinzas vulcânicas riolíticas). Correlação positiva do fluoreto com o pH e HCO ₃ .
Fuhong e Shuquin (1988)	China		Clima árido. Influência da salinidade do solo e pH elevado.
Edmunds (1973) e Edmunds e Walton (1983)	Reino Unido – Lincolnshire	0,2 - 5,6	Aumento progressivo das concentrações de fluoreto ao longo do fluxo. Dissolução de fluorita presente nos calcários, troca iônica removendo o cálcio e adicionando o sódio.

PARTE II
CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA, OBJETIVOS E
METODOLOGIA

CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA E OBJETIVOS

A proposta dessa dissertação surgiu com base nos resultados dos trabalhos de Velásquez *et al.* (2009) e Freitas *et al.* (2008), ambos realizados em Jaíba, Verdelândia e Varzelândia. O primeiro investiga os fatores ambientais que contribuem para as ocorrências das elevadas concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas, buscando identificar as fontes do flúor e os processos geoquímicos e climáticos envolvidos na concentração desse elemento. Além da análise das águas subterrâneas foi realizada a caracterização química do solo, água atmosférica, água superficial, rochas e a caracterização isotópica das águas subterrânea e superficial visando à elucidação das formas de recarga, dos fluxos subterrâneos e da influência do tempo de contato água-rocha sobre a química da água. Freitas *et al.* (2008) realizaram o mapeamento geológico de parte dos municípios, especialmente Verdelândia, juntamente com o estudo hidrogeológico e hidroquímico com ênfase no fluoreto.

Os principais resultados obtidos para o entendimento da problemática do flúor na região de Jaíba, Verdelândia e Varzelândia estão apresentados nesses trabalhos e foram sintetizados e brevemente discutidos abaixo:

1) Dentre os 57 poços profundos analisados nos municípios de Jaíba, Verdelândia e Varzelândia, 21% apresentaram concentrações de fluoreto superior a 0,8 mg/L F⁻, sendo 12% > 1,5 mg/L F⁻. As concentrações de F⁻ variam de 0,12 a 11 mg/L no aquífero cárstico-fissural e de 0,11 a 0,71 mg/L no aquífero granular (freático). As concentrações de fluoreto acima de 1,5 mg/L raramente ultrapassam 3,0 mg/L. As anomalias são dispersas, entretanto foi observado uma tendência de concentrações de flúor maiores em poços perfurados ao longo do rio Verde Grande e no extremo noroeste da área, no Projeto Jaíba.

3) Os solos não são enriquecidos em flúor, apesar da presença de óxidos de ferro e alumínio que favorecem a capacidade de adsorção do elemento. Foram feitas análises em amostras representativas das três classes predominantes nos municípios de Jaíba Verdelândia e Varzelândia (cambissolo, latossolo vermelho amarelo e latossolo vermelho).

4) É possível que os cursos superficiais relativamente enriquecidos em flúor (a exemplo do rio Verde Grande amostrado: 0,28 a 0,47 mg/L F⁻) também contribuam indiretamente para as concentrações de flúor verificadas nas cisternas adjacentes a eles.

5) A análise da água da chuva indicou concentrações de flúor inferiores ao limite de detecção (<0,1 mg/L) utilizado pelo laboratório.

6) Por meio do monitoramento de 6 infiltrômetros instalados nas áreas de cobertura interfluviais e da análise do balanço hídrico (Velásquez *et al.* 2009), foi constatada a ausência de infiltração natural, fato importante para o entendimento da recarga do aquífero cárstico-fissural adjacente. Portanto a contaminação do aquífero profundo através da recarga pelo aquífero granular a partir de áreas elevadas, é considerada pouco provável. Pressupõe-se, então, que a recarga do aquífero profundo ocorra ao longo dos cursos d'água, nos fundos das dolinas e nos maciços rochosos carstificados. Essa hipótese é endossada pelo empobrecimento em ^2H e ^{18}O nas águas do sistema cárstico-fissural (indicativo de águas pouco evaporadas, de rápida infiltração) nas porções mais adensadas em dolinas e com menor espessura do solo.

7) O mapa potenciométrico indica as serras a oeste, serras de São Felipe e Sabonetal, como locais de recarga, mas naqueles trabalhos não foi realizada a caracterização geológica e geoquímica dessa área.

8) Há entrada de flúor no sistema aquífero pela dissolução da fluorita (índices de saturação de fluorita nas águas subterrâneas negativos), principalmente da fluorita encontrada nos calcários oolíticos e intraclásticos. A fluorita substitui aloquímicos e/ou está presente em veios de calcita nos calcários.

9) As altas concentrações de flúor são favorecidas pelo aumento do tempo de renovação das águas. As áreas de descarga apresentam mais ocorrências de concentrações altas de fluoreto, e realmente foi constatada correlação negativa entre os valores de trítio e as concentrações de fluoreto (o empobrecimento de trítio indica águas de tempo de renovação mais longo).

10) As concentrações de flúor elevadas são favorecidas (correlação de Person significativa) pelo aumento do pH, aumento da concentração de Na e diminuição das concentrações de cálcio, e ocorrem especialmente em águas bicarbonatadas sódicas.

Através desses resultados conclui-se que as concentrações de fluoreto são maiores no aquífero profundo, cárstico-fissural, cuja fonte principal de flúor tem sido relacionada os calcários. A disponibilização do flúor ocorre através da dissolução da fluorita presente nessas rochas.

Esses avanços sobre o entendimento da problemática do flúor no norte de Minas Gerais levam a novos questionamentos e direcionam para aplicação de outras metodologias de análise.

Primeiramente há a possibilidade de outras fontes de flúor nas áreas de recarga não estudadas na porção oeste, serras do Sabonetal e São Felipe no município de Varzelândia, que

podem apresentar rochas com minerais ricos em flúor. Nesse caso é necessário estabelecer a distribuição espacial e vertical das litologias e determinar a concentração de flúor em cada litotipo ou fácies identificadas.

Apesar dos trabalhos existentes ainda falta consolidar um modelo de circulação do aquífero, com caracterização hidroquímica considerando as variações das características dinâmicas, formas de recarga e a compartimentação estrutural.

Há a possibilidade de existir um controle estrutural na hidrogeoquímica das águas, sendo importante verificar se existem variações químicas nas águas de acordo com as direções preferenciais de fluxo em descontinuidades ou feições cársticas. O mapeamento das estruturas geológicas, a interpretação de lineamentos e a correlação estatística das concentrações de fluoreto e poços associados aos lineamentos podem indicar se existe um controle estrutural no fluxo e na composição química das águas. Esta metodologia pode ajudar a interpretar a distribuição espacial do fluoreto.

O adensamento da rede de amostragem hidroquímica pode mudar a forma de visualização das anomalias e apresentar estatísticas mais apuradas.

Um questionamento pertinente para a investigação de águas subterrâneas com altas concentrações de fluoreto é se existe contaminação das águas por interferência antrópica. Em regiões de enfoque agrícola a utilização de fertilizantes fluoretados é uma fonte potencial de poluição. Na área em estudo, entretanto, os dados climáticos (excedente hídrico muito reduzido e os testes de infiltração) e as características dos solos apresentados em Velásquez *et al.* 2009, apontam a contaminação do aquífero cárstico-fissural pela infiltração de águas fluoretadas no aquífero granular como pouco provável.

Tendo em vista tais argumentos, pretende-se com esse trabalho, a avanço do entendimento dos processos naturais que contribuem com o enriquecimento de fluoreto nas águas subterrâneas, no aquífero cárstico-fissural do Grupo Bambuí na região de Verdelândia, Varzelândia e Jaíba.

3.1 Objetivos

3.1.1 Objetivo geral

Investigar os fatores geológicos e hidrogeológicos que exercem influência na distribuição espacial do fluoreto e na química das águas do Sistema Aquífero Cárstico-fissural do Grupo Bambuí na região de Verdelândia, Varzelândia e Jaíba.

3.1.2 Objetivos específicos

- a) realizar o mapeamento geológico e caracterizar a heterogeneidade composicional e textural das unidades geológicas;
- b) determinar as fontes de flúor nas rochas;
- c) elaborar o modelo hidrogeológico do sistema aquífero do Grupo Bambuí definindo as unidades hidrogeológicas e a dinâmica das águas no ambiente geológico;
- d) testar a existência de um controle estrutural no fluxo e na composição química das águas, com ênfase nas concentrações de fluoreto;
- e) testar o modelo hidrogeológico proposto através de estudos hidroquímicos e identificar, nos diferentes compartimentos do sistema aquífero cárstico-fissural Bambuí os processos que favorecem as concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas.

CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos são explicados a diante de acordo com os objetivos específicos pretendidos nesse trabalho.

4.1 Mapeamento geológico e caracterização das unidades geológicas

A distribuição lateral e vertical das rochas foi definida com base em descrição de afloramentos, interpretação da imagem de satélite Landsat Geocover (NASA 2000), do mapa topográfico, e com base na compilação de dados da literatura. Os resultados desses trabalhos são o mapa geológico, seções colunares e perfis geológicos apresentados no capítulo 5. O mapa foi vetorizado através do *software ArcMap 9.3*.

Os trabalhos de campo focaram a região de Varzelândia e Jaíba, principalmente nas serras do Sabonetal e São Felipe devido sua importância como área de recarga. Realizou-se duas campanhas de campo nos meses de Julho e Outubro de 2009, totalizando cerca de 32 dias e 193 pontos descritos (Tabela de pontos - Anexo I, Mapa de pontos - Anexo II e Mapa Geológico – Anexo III). A caracterização de campo inclui descrições das litologias, estruturas primárias e de deformação, texturas, composição e feições de dissolução com o objetivo de identificar as fácies sedimentares, associações de fácies e as unidades mapeáveis na escala 1:250.000. As medidas das fraturas, condutos, fendas e eixo de cavernas foram muito importantes para os estudos hidrogeológicos (item 4.3). As direções dessas estruturas foram tabuladas e representadas em diagramas de roseta por meio do programa *Stereonet 2.46*.

As unidades delineadas foram descritas com base no modelo de fácies e associações de fácies. A identificação das fácies e associações de fácies enfatiza os aspectos sedimentológicos e permite agrupar as rochas segundo um ambiente deposicional e, conseqüentemente, facilita a correlação estratigráfica. Essa organização permitiu caracterizar a heterogeneidade das rochas dentro da unidade geológica mapeada e auxiliou a amostragem das rochas para as análises petrográficas e mineralógicas, especialmente para identificação de minerais de flúor.

Seções colunares de detalhe foram levantadas a fim de estabelecer as associações de fácies nas serras de São Felipe e Sabonetal. A construção das seções colunares tornou possível a correlação com a estratigrafia levantada na região da serra da Jaíba por Freitas *et al.* (2008). As seções

construídas contribuíram para definir as variações verticais das litologias que podem interferir no comportamento das unidades como reservatório.

A simbologia adotada para as estruturas primárias, penecontemporâneas e secundárias e aplicada às seções colunares está na figura 4.1. A tabela 4.1 apresenta a nomenclatura utilizada para as fácies sedimentares propostas.

Para as descrições macroscópicas de rochas carbonáticas aplicou-se a classificação de Grabrau (1904), adjetivada pelos componentes aloquímicos identificados.

Estruturas Sedimentares	
	Estratificação e laminação plano-paralela
	Laminação cruzada
	Estratificação cruzada tabular
	Estratificação cruzada acanalada
	Estratificação ondulada
	Estratificação flaser
	Estratificação linsen
	Laminação microbiana
	Gradação normal
	Clastos imbricados
	Estromatólitos colunares
	Dobras convolutas
	Estilólitos
	Gretas de contração
	Camadas onduladas

Figura 4.1. Simbologia das estruturas sedimentares.

O extremo nordeste e noroeste de Jaíba e a região de Verdelândia foram mapeadas a partir da interpretação da imagem Geocover Landsat (NASA 2000) e compilação de dados, principalmente do levantamento geológico levantado por Freitas *et al.* (2008) e o mapeamento regional de Iglesias (2007). Foi também utilizado o controle de cotas observado pelos autores citados, já que na região as rochas apresentam mergulhos muito suaves.

Os critérios utilizados na interpretação da imagem de satélite são: cor, textura, lineamentos de relevo e padrões de drenagem. Essas características foram associadas às litologias mapeadas em trabalhos anteriores e nesse trabalho. Os lineamentos de relevo, traçados na imagem Landsat Geocover na escala 1:50.000, representam vales, drenagens encaixadas, dolinas/ovaladas alinhadas, eixo de dolinas elípticas, diferença de umidade na vegetação. Essas feições lineares foram muito importantes para a identificação de falhas, fraturas e estruturas cársticas.

Tabela 4.1. Código utilizado para a nomeclatura das fácies

NOMECLATURA DAS FÁCIES					
Nome da rocha			Adjetivos		
Conglomerado	CG	carbonático	cb	Laminado	l
Brecha	BR	argiloso	ag	estratificação granodrecrescente	gd
Arenito	AR	siltoso	st	gretas de ressecamento	gt
Arcócio	AC	arenoso	a	Fluidização	f
Subarcócio	ACS	intraclástico e oolítico	io	Carga	carg
Siltito	S	oolítico e intraclástico	oi	laminações microbianas	mb
Rítmito	RT	pisolítico e oncolítico	po	com intercalação de pelitos	p
Calcilito	CL	intraclástico	i	com intercalação de calcarenitos e pelitos	cp
Calcarenito	C	conglomerático	cg		
Calcirrudito	CR	matriz suportado	m		
Biolítico	BI	clasto suportado	c		
		rudáceo	r		

A figura 4.2 ilustra alguns dos critérios utilizados para a interpretação da imagem de satélite na região norte da serra do Sabonetal. A região plana na base da serra (Fig. 4.2, região 1) é uma superfície irregular, com pequenas depressões e vales rasos, descontínuos, e tonalidades avermelhadas, que reflete um substrato carbonático com cobertura sedimentar pouco espessa. São áreas normalmente utilizadas para agropecuária.

Nas escarpas no extremo norte da serra do Sabonetal e a oeste identificam-se intercalações de camadas de cor verde e azul. Essa intercalação, após confirmação de trabalhos de campo, é uma alternância de pelitos, margas e carbonatos (Fig. 4.2, região 2). Predominam carbonatos na porção azulada em cotas mais elevadas (Fig. 4.2, região 3). No topo da serra são vistas áreas cobertas por vegetação, com cor verde e textura irregular (Fig. 4.2, região 4). Essas áreas são coincidentes com camadas de pelitos, margas, arcóseos com litotipos areno-argilosos muito interperizados e solos porosos, capazes de reter maior umidade e permitir fixação de vegetação.

Na região plana a sudeste da serra, observa-se uma área de cor verde de textura lisa e homogênea (Fig. 4.2, região 5). As áreas com tais características foram entendidas como coberturas colúvio-eluvionares espessas. Essa interpretação é confirmada pela espessura do revestimento dos poços perfurados nessas áreas (Anexo VIII).

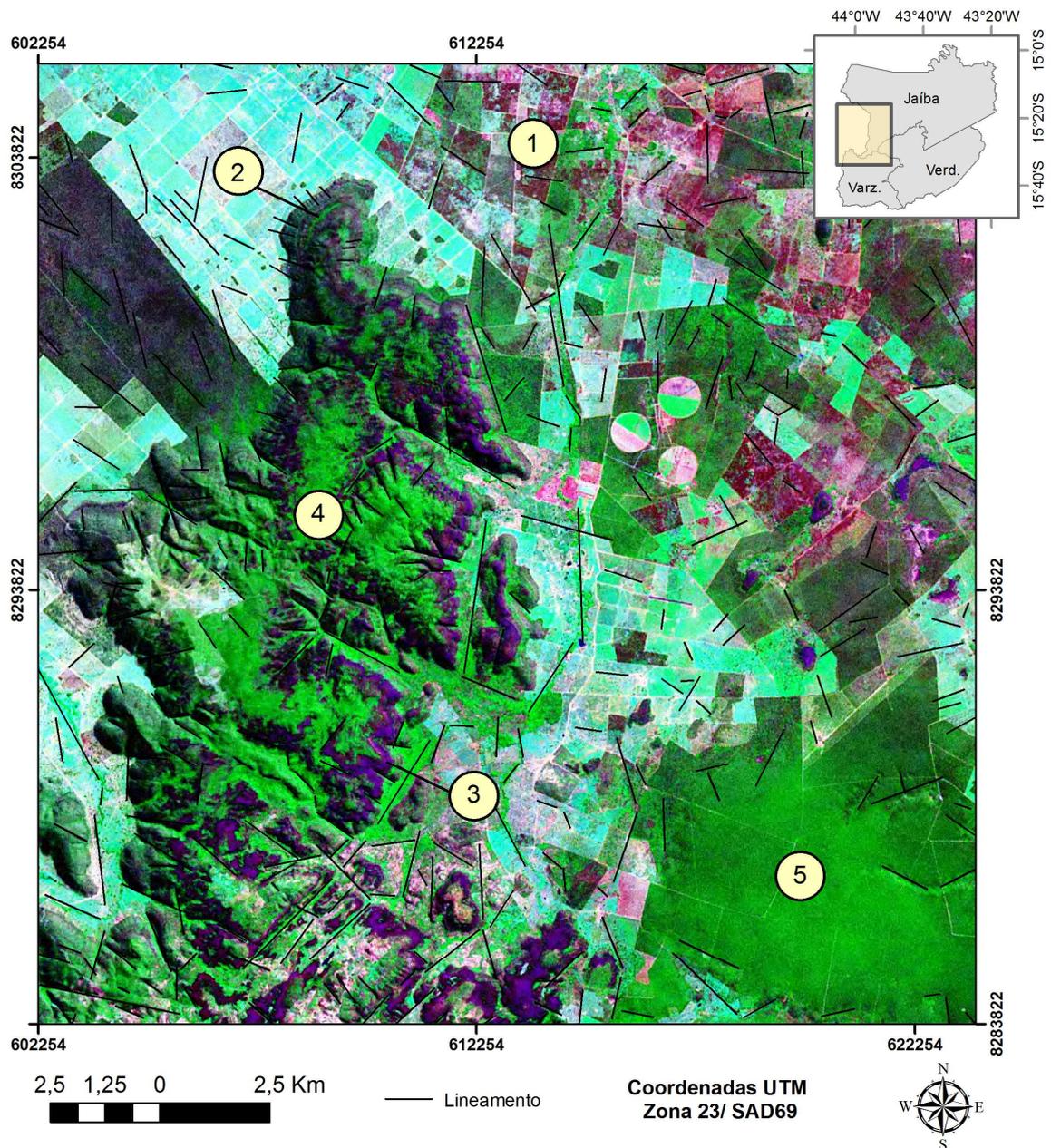


Figura 4.2. Área norte da serra do Sabonetal e as regiões de características geológicas distintas interpretadas através da imagem de satélite Landsat Geocover. Os traços representam feições lineares no relevo.

Na região da serra da Jaíba também são identificadas regiões planas, irregulares, de tonalidade avermelhada que refletem os terrenos carbonáticos aflorantes ou com manto de intemperismo pouco espesso (Fig. 4.3, regiões 1 e 2). Na figura 4.3 são nítidas as coberturas colúvio-eluvionares de cor esverdeada e textura lisa (região 3), e os aluviões nas áreas próximas aos meandros dos rios e córregos (região 4).

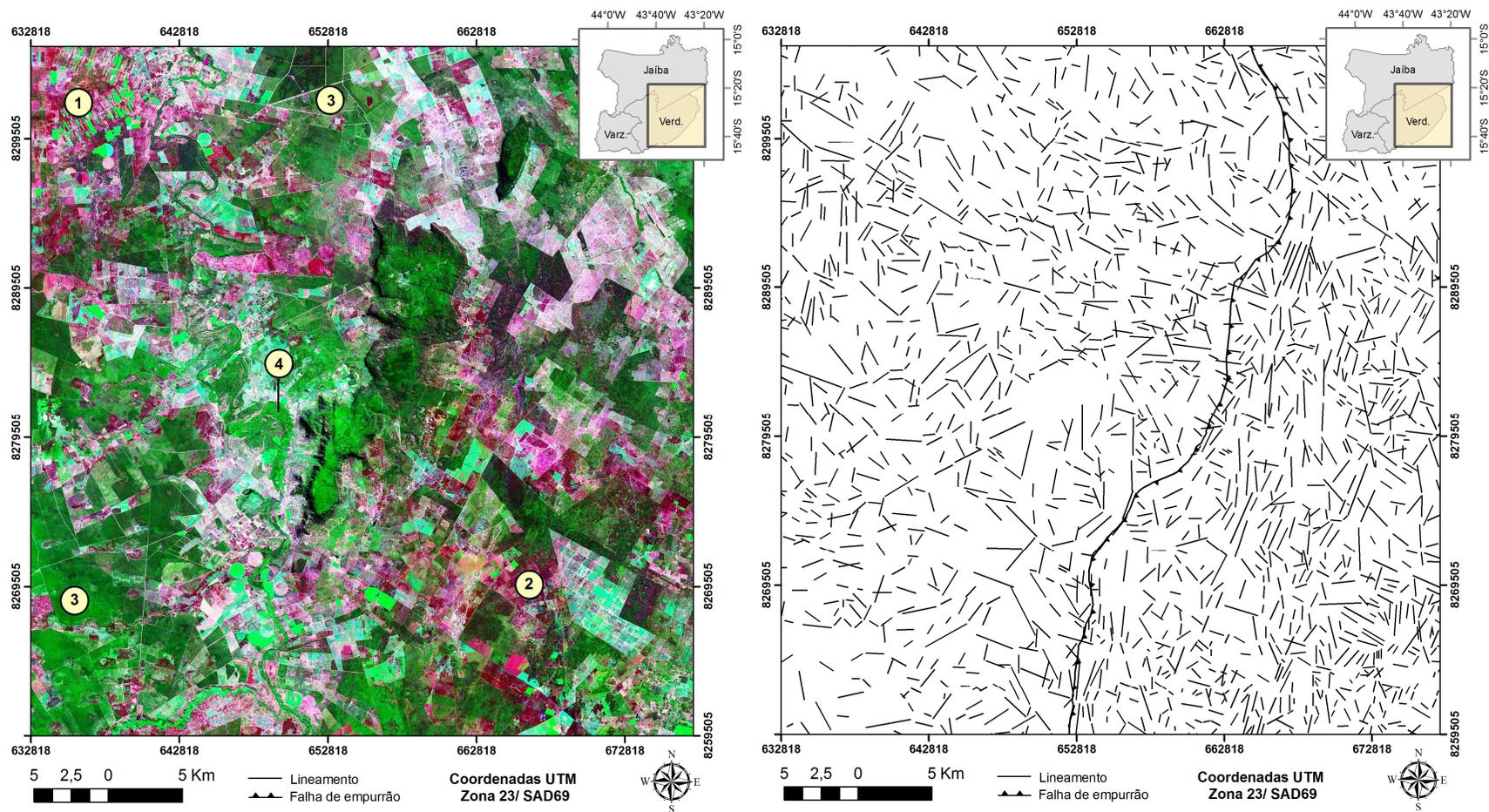


Figura 4.3. Área próxima a serra da Jaíba. **a)** Regiões de características geológicas distintas interpretadas através da imagem de satélite Landsat Geocover. **b)** Diferença entre o padrão de lineamentos nos terrenos a leste e oeste e falha interpretada.

Há diferença no padrão dos lineamentos de relevo a leste da serra da Jaíba e a oeste. A estrutura que delimita esses dois domínios foi interpretada como uma falha de empurrão (Fig.4.3). Essa falha mapeada inicialmente por Freitas *et al.* (2008) na região de Verdelândia e sul de Jaíba, foi prolongada para norte usando como critério o padrão de lineamentos (figura 4.3). A falha é coerente com a deformação dos calcários observados em afloramentos próximos a tal estrutura (calcários com oólitos e intraclastos estirados) e explica o contato lateral entre pelitos e calcários pertencentes a unidades estratigráficas distintas.

4.2 Determinação das fontes de flúor nas rochas

Com base no mapeamento geológico e estudo de fácies as rochas foram amostradas para estudos petrográficos e composicionais a fim de identificar as possíveis fontes de flúor.

Foram utilizadas 36 amostras representativas das diversas fácies para avaliar a presença de fluorita e outros minerais de flúor. As amostras foram analisadas por meio de lâminas delgadas e 21 amostras utilizando também análise mineralógica e de teor de flúor (Anexo IV).

As amostras foram laminadas no Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa (CPMTC). A descrição das lâminas objetiva identificar a composição mineral da rocha, especialmente a existência e a forma de ocorrência da fluorita.

Determinou-se, também a composição mineralógica das rochas por meio de difração de raios-X pelo método do pó e o teor de flúor nas amostras pelo método da potenciometria. A análise potenciométrica está baseada em medidas do potencial com auxílio de um eletrodo que permite determinar a concentração de uma espécie em solução (Kutschenko *et al.* 2005).

Segundo Souza *et al.* (2005) a potenciometria, empregando o eletrodo íon seletivo, é a metodologia mais utilizada na determinação de flúor, porém é uma técnica laboriosa, devido ao tempo gasto e a não possibilidade de determinar-se simultaneamente diferentes íons. Tais análises foram realizadas pelo Serviço de Tecnologia Mineral do CDTN / CNEN (executor e responsável técnico geólogo Walter de Brito). As amostras brutas foram preparadas no laboratório, onde se obteve as frações analíticas necessárias.

As ocorrências de fluorita foram plotadas no mapa geológico juntamente com as amostras cujo teor de flúor foi analisado. O mapa de isotores de flúor nas rochas foi construído utilizando o interpolador *natural neighbors*.

Tabela 4.2. Amostras selecionadas para análise petrográfica, mineralógica e geoquímica

n	Amostra		Fácies	UTM X	UTM Y	Cota
1	V37A*	AC	Arcóseo	655077	8282872	579
2	V115*	AC	Arcóseo	656025	8288254	633
3	V133F*	ACcg	Arcóseo conglomerático	655436	8283137	521
4	P26A	ACS	Subarcóseo	606175	8270608	787
5	P27B	ACS	Subarcóseo	606175	8270608	787
6	V6A*	BI	Biolitito	637969	8296441	472
7	P126A	BI	Biolitito	604759	8262695	783
8	V31F*	Cio	Calcarenito intraclástico e oolítico	635960	8279349	474
9	V5A*	Cio	Calcarenito intraclástico e oolítico	637100	8296398	473
10	V13*	Cio	Calcarenito intraclástico e oolítico	653935	8266662	494
11	V116C*	Cir	Calcarenito intraclástico rudáceo\	655980	8287915	608
12	V29A*	CL	Calcilitito	653847	8263869	493
13	P13A	CL	Calcilitito	600337	8256248	733
14	V73C*	Clcp	Calcilitito com calcarenito e pelito	651584	8274326	644
15	V116A*	CLcp	Calcilitito com calcarenito e pelito	655980	8287915	608
16	V73F*	CLmb	Calcarenito com laminações microbianas	651584	8274326	644
17	V8A*	CLmb + Cio	Calcarenito com laminações microbianas mais calcarenito oolítico e intraclástico	630295	8294891	479
18	M159	CLmb + Coi	Calcilitito/ calcarenito com possível laminação microbiana	623436	8282521	530
19	M164A	CLmb + Coi	Calcilitito/ calcarenito com possível laminação microbiana	625856	8274824	506
20	V63C*	Coi	Calcarenito oolítico e intraclástico	636632	8288967	488
21	V24A*	Coi	Calcarenito oolítico e intraclástico	655270	8272943	494
22	P54A	Coi	Calcarenito oolítico e intraclástico	601160	8266367	767
23	P39B	Coi	Calcarenito oolítico e intraclástico	598799	8283243	725
24	P13F	Coi-gd	Calcarenito oolítico e intraclástico com granodecrescência	600337	8256248	733
25	V9B*	CRi	Calcirrudito intraclástico	637291	8301083	471
26	P126C	CRi	Calcirrudito intraclástico	604759	8262695	783
27	M147A	CRi	Calcirrudito intraclástico	621850	8296438	533
28	V141*	Crpo	Calcirrudito psolítico e oncolítico	639890	8303621	480
29	V14*	RT	Ritmito	650174	8266081	476
30	V81A*	RT	Ritmito	652973	8281754	575
31	V1A*	RT	Ritmito	650263	8276960	429
32	V88*	RT	Ritmito	642944	8295105	475
33	P13G	Sa	Siltito laminado com camadas e lâminas arenosas	600337	8256248	733
34	P61A	Sf	Siltito com estruturas de fluidização	601370	8287083	537
35	V89A*	SI	Siltito laminado	642522	8295592	456
36	P42C	SLgt	Siltito laminado com gretas	598749	8282488	774

*Amostras selecionadas para análises mineralógicas e de teor de flúor

4.3 Definição das unidades hidrogeológicas e da dinâmica das águas

A descrição das unidades hidrogeológicas foi realizada com base em dados bibliográficos (Silva 1984, Silva 1995, Velásquez *et al.* 2009 e Freitas *et al.* 2008), na pesquisa geológica descrita no item 4.1 e na análise das características hidráulicas e construtivas de 292 poços (Anexo VI e Anexo VIII). As fontes de consulta para os dados dos poços são os documentos de outorga do IGAM, dados da COPASA, e os trabalhos de Velásquez *et al.* (2007) e Freitas *et al.* (2008).

Por meio do estudo do mapa geológico, das seções colunares e das características dos poços foi possível identificar as unidades que funcionam como aquífero e as que não funcionam. Entretanto, é importante ressaltar que a interpretação realizada é coerente com a escala regional desse trabalho e com as informações disponíveis. Apenas cerca de 20% dos poços apresentam perfil litológico associado. Para interpretar a condição hidrogeológica dos demais poços analisou-se a cota da boca do poço, a profundidade do revestimento, a cota do fundo do poço, a cota do nível d'água e as cotas das entradas d'água, quando disponíveis, associando-as às unidades geológicas delimitadas, tendo em vista a espessura interpretada para tais unidades. Ainda para caracterizar as unidades hidrogeológicas utilizou-se dados hidrodinâmicos dos poços e dados hidroquímicos das águas subterrâneas. As unidades hidrogeológicas foram nomeadas informalmente e apresentadas em mapa.

Para melhorar o entendimento do fluxo do aquífero selecionou-se 4 poços para coleta e análise de trítio. As análises foram realizadas no Laboratório de Trítio Ambiental, no CDTN, utilizando o cintilador líquido com enriquecimento eletrolítico (limite de quantificação do método 0,2 TU). Esses dados, e os resultados de 22 amostras de águas de poços profundos analisadas por Velásquez *et al.* (2009), foram utilizados para a confecção de um mapa de isoconcentrações de trítio e para correlação com o flúor.

O mapa de trítio natural nas águas subterrâneas e o mapa potenciométrico foram importantes para a interpretação da espacialização da recarga e dos fluxos.

O mapa potenciométrico foi gerado com base no nível estático informado nos documentos de outorga dos poços tubulares de produção, devido à impossibilidade de fazer a medição em campo. É importante esclarecer que nesse caso o mapa potenciométrico representa a interpolação do nível d'água aparente (não considera a interferência do bombeamento de poços próximos) e que a sua utilização para estudos em aquíferos cársticos têm muitas restrições. As interpretações que podem ser realizadas com segurança a partir desse mapa são: a identificação das zonas de recarga e descarga, as direções do fluxo em escala regional e a relação entre o rio Verde Grande e o aquífero. Tais interpretações foram realizadas e confirmadas através dos dados de trítio e pelas análises hidroquímicas. Identificou-se, ainda, áreas de surgência a partir da análise do mapa potenciométrico e do mapa topográfico, e tais áreas são coerentes com as observações de campo.

Utilizou-se o *software* ArcGis 9.3 para a construção dos mapas de isovalores (interpolador *kriging* para a construção do mapa de isovalores de trítio natural e o interpolador *natural neighbors* para os mapas de nível d'água, vazões e condutividade elétrica).

4.4 Investigação do controle estrutural no fluxo e na composição química das águas, com ênfase nas concentrações de fluoreto

A investigação da influência de fraturas, falhas e feições cársticas na dinâmica das águas baseou-se no estudo de poços e lineamentos de relevo. Os lineamentos foram traçados em escala 1:50.000 na imagem de satélite Geocover-Landsat (Anexo V) no *software* ArcMap 9.3, e utilizou-se um *buffer* de 250m para determinar se um poço encontra-se associado a um lineamento qualquer.

As feições lineares interpretadas podem representar fraturas e falhas ou dão indícios de circulação de água no carste (como vales secos, drenagens encaixadas, eixos de dolinas elípticas, alinhamento de dolinas e uvalas, contraste de umidade na vegetação).

A interpretação manual de feições lineares a partir da imagem de satélite permite selecionar lineamentos que podem ter associação com o fluxo subterrâneo. O *buffer* foi determinado tendo em vista a escala de interpretação dos lineamentos utilizada. A interpretação de lineamentos em escala de maior detalhe (1:25.000) é recomendada por Fernandes (2008) para melhorar a precisão da análise. Entretanto, devido ao tamanho da área de estudo (6.895 km²), a interpretação manual de lineamentos em escala de maior detalhe que 1:50.000 se torna inviável. Calculou-se os valores de azimute utilizando a coordenada dos pontos iniciais e finais dos lineamentos.

Inicialmente constatou-se, pela comparação entre os diagramas de frequência, a similaridade entre as direções de fraturas e feições cársticas medidas em campo e os lineamentos interpretados nas unidades aquíferas. Em seguida foram investigadas as diferenças das vazões e os parâmetros hidroquímicos (condutividade elétrica, cloreto e fluoreto) entre poços associados a lineamentos e poços não associados.

Para testar a existência de um controle estrutural no fluxo subterrâneo e identificar direções de fraturas de maior potencial hídrico foram selecionados poços que interceptam lineamentos. A partir desse procedimento avaliou-se o comportamento dos poços associados a lineamentos. Para esses poços testou-se também a existência de diferenças estatísticas dos parâmetros vazão, condutividade elétrica, cloreto e fluoreto entre as classes de lineamento. Os lineamentos foram divididos em seis classes: NS (N15W a N15E), NNE (N15-45E), ENE (N45-75E), EW (N75-90E e N75-90W), WNW (N45-75W) e NNW (N15-45W). Assim foi possível inferir as direções de fraturas mais favoráveis para a circulação das águas e as direções de menor/maior salinidade e flúor.

4.5 Estudo hidroquímico e das concentrações do flúor nas águas subterrâneas

O conhecimento hidroestratigráfico e a identificação da dinâmica das águas e dos tipos de fluxo conduziram a pesquisa para a investigação da distribuição espacial dos íons maiores e do fluoreto nas águas subterrâneas nos diferentes compartimentos. Assim foram propostas zonas hidrogeoquímicas, onde as águas subterrâneas apresentam características químicas semelhantes em contextos hidrogeológicos parecidos.

O conjunto de dados escolhido para representar quimicamente os aquíferos (Anexo VII) reúne amostras cujo balanço iônico apresenta erro inferior a 11% (calculado segundo o método de Logan 1965). As análises químicas foram obtidas das seguintes fontes:

- a) poços amostrados por Velásquez *et al.* (2007);
- b) coletas realizadas em abril de 2008 pelo IGAM (projeto de monitoramento semestral das águas subterrâneas nos municípios de Jaíba, Verdelândia e Varzelândia);
- c) 15 poços coletados durante a elaboração dessa dissertação de mestrado.

O uso de poços de monitoramento e da amostragem pelo método de baixa vazão é a metodologia mais indicada para amostragem de águas subterrâneas para análise hidroquímica, pois permite melhor preservação das características das águas. Entretanto, nesse trabalho as amostras foram retiradas diretamente de poços de produção, tendo em vista a ausência de poços de monitoramento e a impossibilidade de intervir no tempo de funcionamento dos poços. As águas foram coletadas (com medição *in locu* de pH, Eh, C.E., STD e temperatura) e armazenadas em frascos devidamente preparados e enviados para análise laboratorial (Laboratório da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC) observando o prazo para a execução das análises.

Após checar a consistência dos dados, tendo em vista o balanço iônico e a comparação com dados de amostras coletadas nos anos de 2008, 2009 e 2010 pelo IGAM, as características hidroquímicas das águas foram analisadas em conjunto com os dados geológicos e hidrogeológicos. O caráter regional do trabalho diminui o prejuízo devido ao método de amostragem. O que se atestou foi a existência de grande coerência entre os dados hidroquímicos, as características hidrogeológicas e os dados geológicos de campo.

Assim foi possível estabelecer zonas hidrogeoquímicas. Tais zonas foram caracterizadas utilizando os dados de entrada d'água, nível d'água, cotas de superfície e de fundo dos poços, dados hidroquímicos e a análise de isótopos de trítio natural. Observou-se as fácies hidroquímicas predominantes (definidas de acordo com o diagrama de Piper), os valores médios dos parâmetros

químicos e físico-químicos e a distribuição estatística dos valores por parâmetro (diagramas Box gerados no *software* Origin 6.0) em cada zona.

O modelo hidrogeológico e as características químicas dos aquíferos e das águas subterrâneas permitiram inferir os processos hidrogeoquímicos e as formas de recarga nas zonas definidas.

Foi calculado com auxílio do programa PHREEQC o índice de saturação da fluorita e calcita para cada amostra. Para o cálculo foram utilizados os valores de pH e temperatura medidos em campo e os valores dos íons maiores, do flúor e da alcalinidade medidos em laboratório. Testou-se nas zonas propostas a existência de troca catiônica utilizando os índices de troca de bases de Scholer (1962) e o índice de troca entre Na e Ca, sendo $it = (Ca + Mg) - HCO_3$.

Foi construído um mapa de isoconcentrações de fluoreto nas águas do Sistema Aquífero Cárstico-fissural do Grupo Bambuí para visualização da distribuição do fluoreto nas águas subterrâneas. Utilizou-se o *software* ArcMap. 9.3 e o interpolador *natural neighbors*.

Para confirmar as hipóteses levantadas utilizou-se a correlação estatística no *software* SPSS 8.0. Para os parâmetros que apresentaram distribuição normal (valor de $p < 0,005$) utilizou-se a *correlação de Spearman*. Para aqueles com distribuição não normal ($p > 0,05$) optou-se pela *correlação de Pearson*. Em casos em que um dos parâmetros correlacionados apresenta distribuição normal e o outro distribuição não normal utilizou-se a *correlação de Spearman*.