

# INFLUÊNCIA DO ARCABOUÇO HIDROESTRATIGRÁFICO NAS OCORRÊNCIAS DE ARSÊNIO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS AO LONGO DO CORREDOR TERMAL DO RIO URUGUAI (ARGENTINA – BRASIL – URUGUAI)

Didier GASTMANS <sup>1</sup>, Gerardo VEROSLAVSKY <sup>2</sup>, Hung Kiang CHANG <sup>1</sup>,  
Josefina MARMISOLLE <sup>2</sup>, Alejandro OLEAGA <sup>3</sup>

(1) *Laboratório de Estudos de Bacias, LEBAC. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, UNESP/Campus Rio Claro. Avenida 24-A, 1515 – Bela Vista. CEP 13506-900. Rio Claro, SP.*

*Endereços eletrônicos: gastmans@rc.unesp.br; chang@rc.unesp.br*

(2) *Facultad de Ciencias – UDELAR. Iguá, 4225. CP 11400. Montevideo, Uruguay.*

*Endereços eletrônicos: gerardo@fcien.edu.uy; jmarmisolle@fcien.edu.uy*

(3) *INGESUR SRL, Requena, 1062/Ap. 302. CP 11200. Montevideo, Uruguay.*

*Endereço eletrônico: aoleaga@adinet.com.uy*

Introdução

Arcabouços Geológico e Hidrogeológico

Geologia da Região do Corredor Termal do Rio Uruguai

Hidrogeologia da Região do Corredor Termal do Rio Uruguai

Material e Métodos

Discussão dos Resultados

Caracterização Hidrogeoquímica das Águas Subterrâneas

Presença de Arsênio nas Águas Subterrâneas

Cenário Geológico para a Origem de Arsênio

Conclusões

Agradecimentos

Referências Bibliográficas

**RESUMO** – Localizado na fronteira entre Argentina, Brasil e Uruguai, o Corredor Termal do Rio Uruguai apresenta como principal atividade econômica o turismo termal, que se utiliza das águas do Sistema Aquífero Guarani (SAG). Estudos recentes vêm apontando a ocorrência de concentrações anômalas de arsênio nas águas do SAG nesta região. Os arcabouços geológico e hidrogeológico da área estão associados à evolução da Bacia do Paraná ao sul da Dorsal Assunção-Rio Grande, onde ocorrem sedimentos paleozóicos marinhos e sedimentos continentais permiano-eotriássicos e mesozóicos, recobertos por lavas basálticas da Formação Serra Geral. Foram descritas ocorrências de *coatings* de óxidos de ferro recobrindo, principalmente, os grãos dos arenitos das Formações Buena Vista e Sanga do Cabral, unidades estas subjacentes ao SAG. As ocorrências de arsênio, identificadas na área, estão associadas a águas subterrâneas com pH superior a 8,0 e bicarbonatadas sódicas. O processo de desorção, a partir de arsênio adsorvido em óxidos e hidróxidos de Ferro, em função do elevado pH, é responsável pelas anomalias observadas, indicando que sua origem está associada aos arenitos das unidades subjacentes ao SAG. O aumento nas concentrações de cromo e urânio, também relacionado ao aumento de pH nas águas subterrâneas, aponta para a necessidade de cuidados especiais na utilização das águas subterrâneas da região.

**Palavras-chave:** Sistema Aquífero Guarani, contaminação natural, arsênio, águas termais.

**ABSTRACT** – D. Gastmans, G. Veroslavsky, K..H. Chang, J. Marmisolle, A. Oleaga - Influence of hydrostratigraphic framework in arsenic occurrence in groundwater along the Uruguay River thermal corridor (Argentine-Brazil-Uruguay). The Thermal Corridor of Uruguay River is located in the triple border of Argentine, Brazil and Uruguay, and shows an intense economic thermal tourism activity, mainly based on groundwaters from Guarani Aquifer System (GAS). Recent studies have pointed out the occurrence of high concentrations of arsenic (>10 µg/L) in GAS groundwater in this area. The complex geological and hydrogeological framework in the area is associated to the Paraná Basin geological evolution south of the Assuncion-Rio Grande Arch; it encompasses paleozoic marine sequences and continental sequences permian/eotriassic to mesozoic in age, which are covered by basaltic lavas of Serra Geral Formation. Iron oxide coatings have been described in sandstones of Buena Vista and Sanga do Cabral formations, which underlie GAS units. Arsenic occurrence is associated to sodium bicarbonate groundwater with pH values over 8.0. Arsenic is released to groundwater by desorption from iron oxides/hydroxides, as result of the higher pH of these waters, indicating that arsenic is released from the units that underlie GAS units. Increase in chromium and uranium concentrations are also related to high pH groundwaters, thus indicating special care on using groundwater from this region.

**Keywords:** Guarani Aquifer System, natural contamination, arsenic, thermal water.

## INTRODUÇÃO

A ocorrência natural de arsênio (As) em concentrações anômalas, acima dos limites de potabilidade recomendados pela OMS (10 µg /L), vem sendo observada em águas subterrâneas nas mais diversas

unidades aquíferas do mundo. Estas ocorrências vêm suscitando a realização de novos estudos, que geralmente buscam a caracterização e compreensão dos processos hidrogeoquímicos envolvidos na origem destas anomalias, de maneira a permitir que medidas preventivas sejam adotadas, minimizando os riscos de exposição das populações consumidoras do recurso hídrico (Nickson et al., 2000; Smedley & Kinniburgh, 2002; Sracek et al., 2005; Vivona et al., 2007; Angelone et al., 2009; Wang et al., 2009).

Estão relacionadas a processos hidroquímicos naturais anomalias de arsênio em aquíferos na Argentina, Chile, México, China, Hungria e, principalmente, em Bangladesh, onde cerca de 40 milhões de pessoas consomem água subterrânea com concentrações de arsênio acima de limites recomendados. Essas ocorrências estão geralmente associadas a ambientes hidrogeoquímicos específicos, como bacias fechadas em regiões áridas ou semi-áridas, e a aquíferos redutores associados a aluviões recentes (Smedley & Kinniburgh, 2002).

O Sistema Aquífero Guarani (SAG) é a principal unidade hidrogeológica na porção centro-sul do continente sul-americano, e seus recursos são compartilhados por Argentina, Brasil, Paraguai e Uruguai. Em função de sua importância para a região, o SAG foi objeto de um amplo estudo desenvolvido por técnicos dos quatro países entre os anos de 2004 e 2008, denominado Projeto Aquífero Guarani (PSAG). Esse projeto foi realizado sob os auspícios financeiros do Banco Mundial e da OEA.

Apesar da boa qualidade das águas do SAG, ocorrências de concentrações anômalas de arsênio vêm sendo descritas, como as reconhecidas por Fariña et al. (2007) em poços que captam águas de unidades hidrogeológicas subjacentes aos basaltos, nas localidades de Toro Blanco, San Juan de Nepomuceno e

Coronel Bogado, em território paraguaio. Os autores atribuem origem natural para estas ocorrências, possivelmente associada à redução de goethita, rica em arsênio, presente nos arenitos do Grupo Independência.

Durante a realização do PSAG, foram realizados em áreas selecionadas, estudos de detalhe do aquífero, denominados de Projetos Pilotos. Um deles foi desenvolvido na área de fronteira entre Argentina e Uruguai, ao longo do Corredor Termal do Rio Uruguai, denominado Projeto Piloto Salto-Concordia. Análises químicas efetuadas em águas de poços durante o projeto mostram várias ocorrências de arsênio acima dos limites de potabilidade, que foram associadas à possível presença de arsenopiritas nos basaltos da Formação Arapey, sobrejacentes ao SAG (SNC-LAVALIN, 2008).

Em função da controvérsia existente a respeito da origem do arsênio nas águas subterrâneas do SAG, origem associada aos sedimentos subjacentes (PY) ou associada as rochas sobrejacentes (AR-UY), o principal objetivo do presente estudo é identificar, a partir de dados produzidos pelo Projeto Aquífero Guarani (PSAG) e outros antecedentes, os processos hidrogeoquímicos responsáveis pela origem destas ocorrências naturais, na região de fronteira entre Argentina, Brasil e Uruguai (Figura 1), onde o turismo termal associado às águas do aquífero representa uma importante atividade econômica, associando este modelo geoquímico ao arcabouço geológico-estrutural da área.

Cabe ressaltar que nos países onde o SAG ocorre, os limites de potabilidade adotados para o arsênio são os mesmos recomendados pela OMS (10 µg /L). Entretanto, não existe definição de limites para outros usos específicos, como por exemplo para recreação, que constitui a principal utilização da água na área de estudo.

## ARCABOUÇOS GEOLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO

O nome Sistema Aquífero Guarani representa a unificação de nomenclatura do que foi denominado, entre os anos 1970 e 1990, de Aquífero Botucatu (Gilboa et al., 1976) e Aquífero Gigante do Mercosul (Araújo et al., 1995), além de denominações locais. Entretanto a questão das unidades estratigráficas constituintes permaneceu um tema controverso, Gilboa et al. (1976) consideraram o aquífero constituído pelas unidades juratriássicas de origem eólica e lacustre (formações Botucatu, no Brasil, Tacuarembó, no Uruguai e Misiones no Paraguai), enquanto Rebouças (1976) engloba além desses unidades permo-triássicas relacionadas a Formação Rio do Rasto no Brasil, critério igualmente adotado por Campos (2000) e que como Araújo et al.

(1995; 1999) incorpora os arenitos relacionados as formações Buena Vista no Uruguai e Independência no Paraguai.

Adotando critérios estratigráficos, LEBAC (2008 a, b) e de Santa Ana et al. (2008) definem o SAG como o conjunto de rochas sedimentares mesozóicas continentais, que ocorrem em superfície e subsuperfície nas Bacias Sedimentares do Paraná e Chacoparanaense, essencialmente siliciclásticas, com continuidade física e alta capacidade de armazenar e transmitir água, limitado na base e no topo por descontinuidades de caráter regional, ocupando uma área aproximada de 1.100.000 km<sup>2</sup>, que se estende pelos territórios argentino, brasileiro, paraguaio e uruguaio.

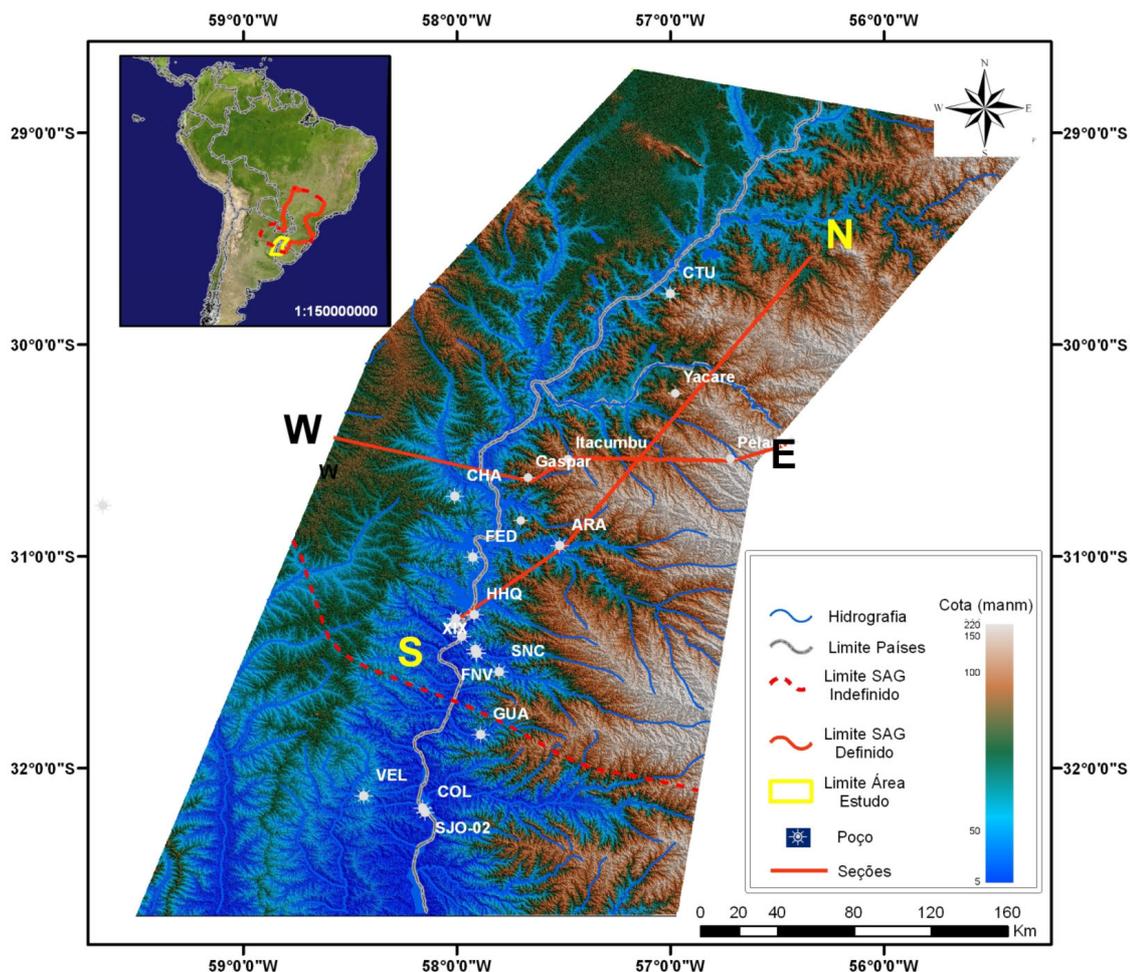


FIGURA 1. Mapa de localização da área de estudo, com indicação das seções geológicas da Figura 3.

Segundo esses autores as unidades que constituem o SAG são representadas em território uruguaio pelas formações Tacuarembó e Itacumbú, na Argentina e no Paraguai pela Formação Misiones ou Tacuarembó, na porção sul do território brasileiro pelas formações Santa Maria, Guará e Botucatu e pelo Membro Caturrita, enquanto na porção norte pelas formações Botucatu e Pirambóia (Figura 2).

As superfícies de discordância que limitam o SAG, apesar de apresentarem hierarquias estratigráficas distintas, são facilmente identificadas em escala regional. Em sua base, é limitado por discordância de idade permo-eotriássica, que coloca em contato as unidades do SAG com um mosaico de unidades geológicas de naturezas e idades distintas. Já a superfície superior é caracterizada por uma descontinuidade litológica e estratigráfica, definida pelo contato entre os arenitos mesozóicos do SAG e os basaltos associados ao extenso magmatismo cretáceo da Formação Serra Geral (Figura 2). Em algumas regiões isoladas, os sedimentos mesozóicos encontram-se diretamente em contato com rochas sedimentares cretáceas, como por exemplo, na

região Ocidental do SAG, em território argentino, e na região da cidade de Bauru, em território brasileiro (LEBAC, 2008 a, b; de Santa Ana et al., 2008).

Os sedimentos que constituem o SAG representam dois grandes eventos sedimentares, responsáveis pela deposição de espessos pacotes arenosos, e que ocupam áreas semelhantes; entretanto, estes eventos são separados temporalmente por uma extensa discordância intrabacinal marcada pelas mudanças nas características entre os arenitos das formações Pirambóia e Botucatu (Zálan et al., 1987; Caetano-Chang, 1997; Caetano-Chang & Wu, 2006). de Santa Ana et al. (2008) apresentam detalhes relativos aos registros sedimentares destas duas unidades em toda a sua área de ocorrência.

O arcabouço tectônico-estratigráfico das bacias do Paraná e Chacoparanaense é marcado pela presença de inúmeras estruturas que controlam a geometria, a compartimentação e a arquitetura do preenchimento sedimentar, bem como as condições de fluxo das águas subterrâneas no interior do SAG. Dentre as estruturas destacam-se: ao Norte, os arcos da Canastra e São

País	Uruguai	Argentina	Paraguai	Brasil
Bacia Sedimentar	Cuenca Norte	Chacoparanaense	Bacia do Paraná	Bacia do Paraná Sul      Centro      Norte
POS-SAG Ki	Fm. Arapey <b>3</b>	Fm. Serra Geral ou Fm. Posadas/Solari (Fm. Mariano Boedo na porção Ocidental)	Fm. Alto Paraná	Fm. Serra Geral
SAG J-Ki Tr	(Membro Superior) Fm. Tacuarembó (Membro Inferior) Fm. Itacumbú? <b>1</b>	Fm. Misiones ou Fm. Tacuarembó	Fm. Misiones	←-----> Fm. Botucatu ←-----> Fm. Guará <b>2</b> Mb. Caturrita      Fm. Pirambóia Fm. Santa Maria
PRE-SAG P	Fm. Buena Vista Fm. Yaguari	Fm. Buena Vista	Fm. Tacuary Gr. Independencia	Fm. Sanga do Cabral Fm. Rio do Rasto Fm. Corumbatai

- 1** Discordância Regional Permo-Eotriássica
- 2** Discordância Intrabacinal Jurássica
- 3** Discordância Litológica (Arenitos - Basaltos)

FIGURA 2. Unidades estratigráficas do SAG.

Vicente; a Oeste, os arcos de Assunção e Pampeano/Puna; e, ao Sul, o Arco do Rio da Prata. Na porção interior da bacia, são reconhecidos importantes elementos estruturais como os arcos de Ponta Grossa e do Rio Grande e o Sinclinal de Torres (Araújo et al., 1995; LEBAC, 2008 a, b).

O Arco de Ponta Grossa sempre foi apontado como a principal estrutura da Bacia do Paraná, responsável pelo controle do fluxo das águas subterrâneas dentro do SAG. Segundo Araújo et al. (1995; 1999), a ocorrência de inúmeros diques de diabásio, associados a esta estrutura, divide o aquífero em dois grandes domínios potenciométricos; além disso, esses diques atuam como barreira hidráulica, que condiciona a direção de fluxo do domínio localizado ao norte dessa estrutura.

Recentemente, o papel desempenhado pela Dorsal Assunção-Rio Grande (DARG), na compartimentação geológica do SAG, foi reavaliado e sua importância comprovada pela análise do comportamento hidráulico e hidroquímico diferenciado, ao norte e ao sul da estrutura. Esta diferenciação permitiu estabelecer dois grandes domínios hidrogeológicos e hidroquímicos para o SAG (LEBAC, 2008 a, b; Manzano & Guimaraens, 2008).

A Dorsal Assunção-Rio Grande, cujo eixo principal apresenta direção geral NW, é resultado de esforços compressivos interplaca ( $\sigma_1$ -NE), que se iniciaram no final do Permiano, culminando no início do Triássico (Rossello et al., 2006). Esta reativação progressiva teve um papel importante na compartimentação geológica das unidades litoestratigráficas do SAG, bem como condicionou a geometria e as espessuras das unidades depositadas anterior e posteriormente ao SAG.

## GEOLOGIA DA REGIÃO DO CORREDOR TERMAL DO RIO URUGUAI

Geologicamente a região termal ao longo do Rio Uruguai representa um grande corredor estrutural, controlado por um conjunto de falhas NNE, que condicionaram a geometria dos depósitos sedimentares desde o final do Paleozóico até o início do Triássico (Figura 3). A presença de falhas de direção NW-W é responsável pela existência de “altos” e “baixos” estruturais de idade permotriássica, reativados posteriormente, e que controlaram a intrusão do magmatismo básico associado à Formação Serra Geral.

Reconhecida por meio de levantamentos geofí-

sicos realizados durante o PSAG, uma grande falha de direção N-S se desenvolve a oeste do Rio Uruguai (Figura 4 – seção EW). Essa estrutura foi apontada como um possível limite do SAG nesta região por de Santa Ana et al. (2006b), que se estende além dos limites do SAG, tendo sido reconhecida entre os poços perfurados nas localidades de Colón (COL) e Vila Elisa (VEL) (Figura 1) (GEODATOS SRL, 2008).

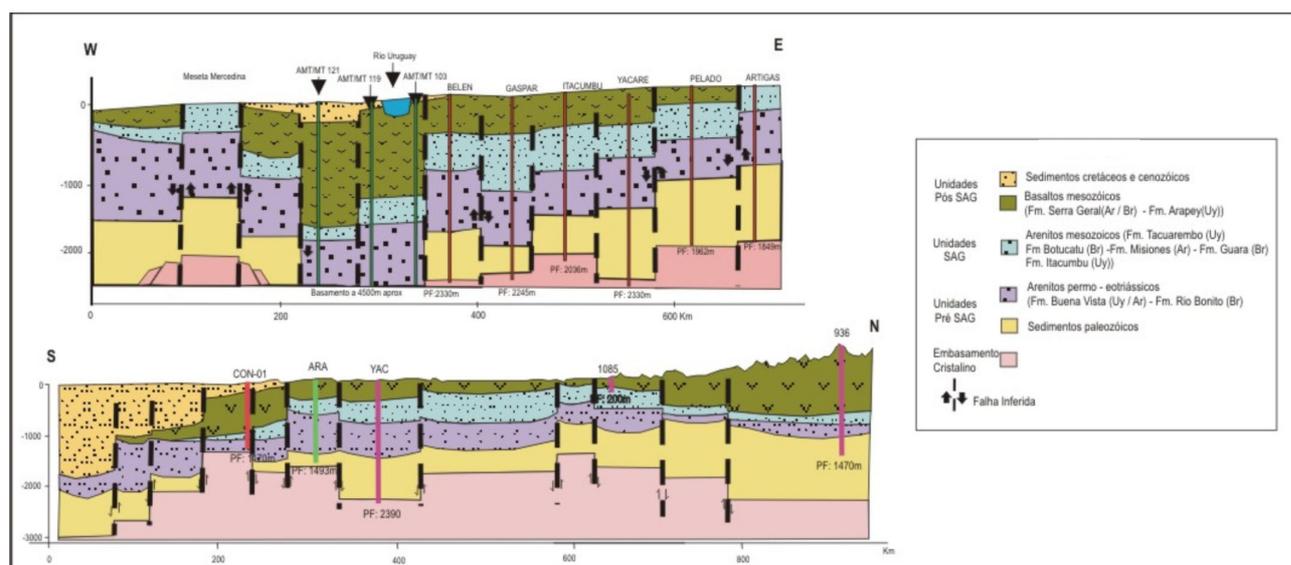
Na região do Corredor Termal do Rio Uruguai, três grandes unidades estratigráficas são reconhecidas em subsuperfície: Pré-SAG; representada em sua porção basal por sequências relacionadas à Formação San Gregório (UY) e ao Grupo Itararé (BR), e em sua porção superior por espessos pacotes de arenitos que correspondem às formações Buena Vista (AR e UY) e Sanga do Cabral (BR); SAG, representado na porção inferior pelo conjunto de arenitos fluviais, flúvio-lacustres e eólicos representados pelas formações Tacuarembó (Membro Inferior – UY), Misiones (AR) e Guará (BR), sobrepostos por arenitos essencialmente eólicos das formações Tacuarembó (Membro Superior) ou Rivera (UY), Misiones (AR) e Botucatu (BR). Recobrendo estas unidades, um espesso pacote de rochas basálticas das formações Arapey (UY) e Serra Geral (AR e BR) que, juntamente com os sedimentos cretáceos e cenozóicos constituem as unidades Pós-SAG.

O limite sul do SAG é caracterizado pela diminuição na espessura e consequente desaparecimento de suas unidades constituintes, claramente relacionado a um controle estrutural existente na área à época da

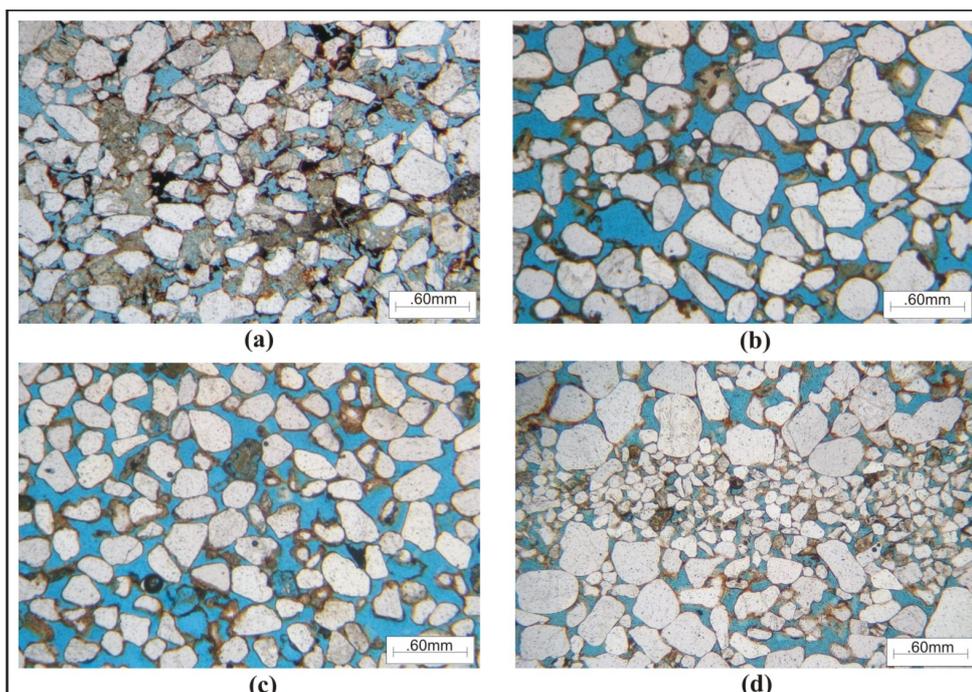
deposição dos arenitos da Formação Tacuarembó (seção NS - Figura 3).

Tanto as unidades estratigráficas subjacentes ao SAG, quanto as unidades que constituem o aquífero na região estudada são compostas por espessos pacotes de sedimentos arenosos, depositados em ambientes continentais, que guardam algumas feições petrográficas distintas. Os arenitos das unidades permotriássicas subjacentes ao SAG (formações Buena Vista e Sanga do Cabral) são classificados como lítico-feldspáticos a subfeldspáticos, com granulometria média a fina, geralmente bem selecionados, apresentando pequena porcentagem de matriz argilosa e, frequentemente, presença de óxidos/hidróxidos de ferro como *coatings* envolvendo os grãos do arcabouço (Figura 4 a e c). Em subsuperfície, são reconhecidos níveis importantes com presença de cimentação carbonática (calcita e/ou dolomita), além da ocorrência de anidrita.

Já os arenitos das unidades constituintes do SAG (formações Botucatu/Guará e Tacuarembó) são classificados como quartzo-arenitos, com porosidade primária bem desenvolvida. A presença de feldspatos e fragmentos líticos é pequena, raramente ultrapassando 20%, e a matriz, quando presente, é constituída por argilas que recobrem os grãos da rocha. A presença de *coatings* de óxidos/hidróxidos de ferro recobrendo os grãos é observada de maneira disseminada nas amostras analisadas desta unidade (Figura 4b e d) (LCV, 2008; LEBAC, 2008 a, b).



**FIGURA 3.** Seções Geológicas do Corredor Termal do Rio Uruguai, incorporando as informações relativas aos levantamentos geofísicos realizados na área. A localização das seções é indicada na Figura 1.



**FIGURA 4.** (a) Fotomicrografia de arenitos lítico-feldspáticos da Formação Buena Vista, com presença de matriz argilosa e *coatings* de óxidos de ferro recobrindo os grãos. (b) Fotomicrografia de arenitos subfeldspáticos da Formação Tacuarembó, com cimentação incipiente por óxido de ferro e argilominerais. (c) Fotomicrografia de arenitos subfeldspáticos da Formação Sanga do Cabral, com grãos recobertos por *coatings* de óxido/hidróxido de ferro – (d) Fotomicrografia de arenitos da Formação Botucatu, mostrando distribuição granulométrica bimodal dos arenitos, baixo teor de matriz argilosa, e presença de *coatings* de óxido/hidróxido de ferro recobrindo os grãos de quartzo (Fonte: LCV, 2007).

## HIDROGEOLOGIA DO CORREDOR TERMAL DO RIO URUGUAI

O fluxo das águas subterrâneas do SAG apresenta *trend* regional de norte para sul, acompanhando aproximadamente o eixo da Bacia do Paraná. Este padrão de fluxo das águas subterrâneas do SAG é fortemente influenciado pelo arcabouço tectônico-sedimentar da bacia, permitindo o reconhecimento de quatro grandes domínios hidrogeológicos: NE, E, W e S (LEBAC, 2008a). A área de estudo está localizada dentro do Domínio Sul, separado dos outros domínios pela Dorsal Assunção-Rio Grande.

No Domínio Sul, já em território uruguaio, o fluxo ocorre preferencialmente de leste para oeste com recarga associada à faixa de afloramentos de direção aproximada N-SE, conforme reconhecido por Oleaga

(2002) e Heinzen et al. (2003). Já em território argentino, apesar da pequena quantidade de dados disponíveis, LEBAC (2008 a, b) aponta para a existência de uma área de recarga associada ao Alto de Mercedes, na província de Corrientes, próxima ao limite da área de estudo (Figura 5).

A descarga das águas subterrâneas do SAG nas províncias de Corrientes e Chaco, em território argentino, é apenas presumida, uma vez que o nível de base regional do SAG é representado pelo Rio Paraná, além da falta de informações relativas a poços captando água no aquífero.

O fluxo das águas subterrâneas no Domínio Sul do SAG, ao longo do limite sul, está direcionado para oeste, mostrando fluxo perpendicular ao limite sul do aquífero, presumindo ao longo deste limite uma condição de ausência de fluxo (LEBAC, 2008 a, b).

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram avaliados resultados analíticos de amostras de água coletadas em 17 poços tubulares na área do Corredor Termal do Rio Uruguai, perfurados nos territórios argentino, brasileiro e uruguaio (Tabela 1).

As coletas de amostras foram realizadas entre os anos de 2006 e 2007, no âmbito do Projeto Sistema

Aquífero Guarani, por técnicos da Empresa PROINSA. As análises químicas foram efetuadas nos laboratórios da Facultad de Ingenieria Quimica da Universidad Nacional Del Litoral em Santa Fé, na Argentina.

As amostras foram coletadas diretamente nas tubulações de descarga dos poços e filtradas com filtro

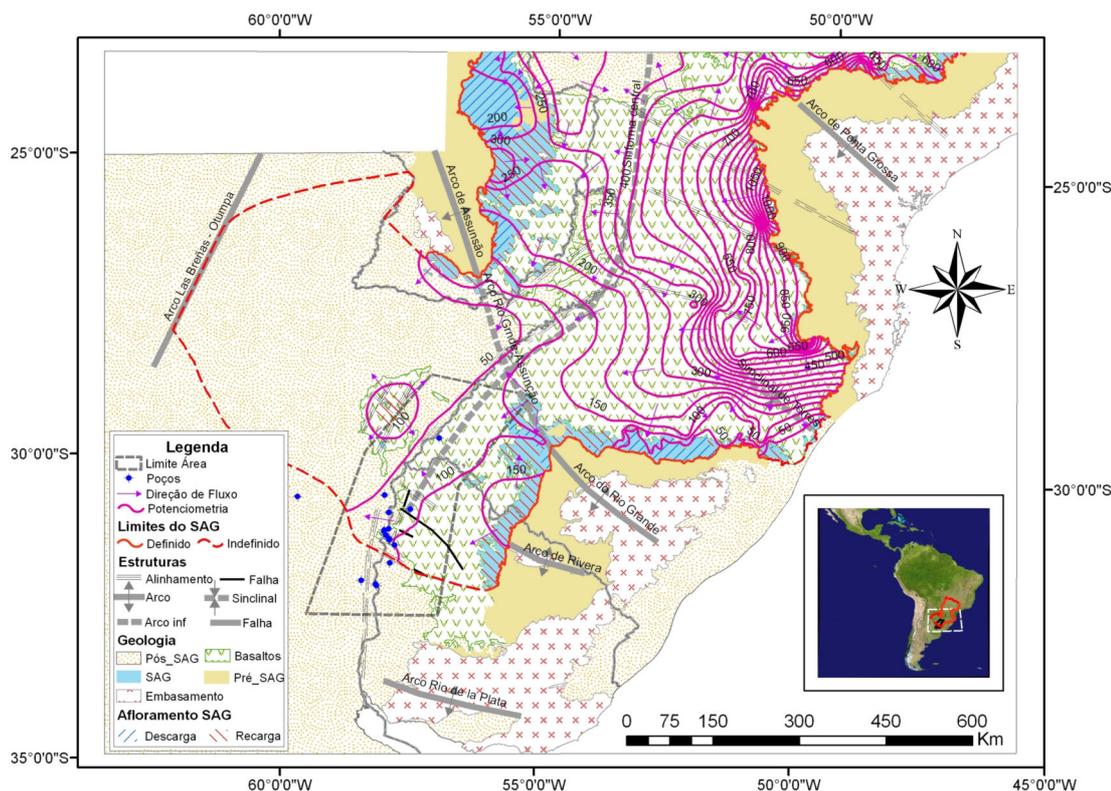


FIGURA 5. Mapa potenciométrico do compartimento sul do SAG (modificado de LEBAC, 2008a).

Milipore® 0,45µm. Uma alíquota de cada amostra foi preservada sob refrigeração para a análise de ânions, e uma segunda alíquota foi preservada com ácido nítrico para análise de metais. Em campo, foram medidos os seguintes parâmetros: pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, com utilização de célula de fluxo, e alcalinidade, por meio de um titulador digital portátil.

Aos dados coletados durante o PSAG foram adicionados resultados analíticos inéditos de Oleaga (2002), referentes às concentrações de urânio e arsênio (Tabela 3), e incorporadas informações referentes às concentrações de urânio na região de Entre Rios na Argentina, coletadas por Armijo et al. (2008) (Tabela 1).

As determinações de arsênio e urânio nas amostras coletadas por Oleaga (2002) foram realizadas por meio da técnica de ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma – Mass Optical Estimation Spectrometry*), no Laboratório Actlabs no Canadá, enquanto o teor de urânio nas amostras de Armijo et al. (2008) foi determinado no Laboratório de Radón de la Autoridad Regulatoria Nuclear Argentina, pelo método da fosforescência cinética (KPA).

Foram também analisados os perfis construtivos e estratigráficos dos poços amostrados – FED, CHA, SJO-02, LPZ, VEL, COL, CON-01, CON-02, SAL-01, DAY, FNV, XIX, ARA, SNC, GUA, CTU, HHQ –, de maneira a identificar, em cada poço, qual aquífero, ou conjunto de aquíferos estava sendo explotado.

## DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

São identificadas na área de estudo três unidades hidroestratigráficas. Duas correspondem às unidades subjacentes ao SAG, conjunto hidrogeológico denominado de Pré-SAG, a primeira constituída por sedimentos da Formação San Gregório (UY) e do Grupo Itararé (BR), denominada PAL, e outra por sedimentos

correspondentes às formações Buena Vista (AR e UY) e Sanga do Cabral (BR), denominada BUV. A terceira unidade hidroestratigráfica corresponde ao SAG propriamente dito, conforme definido por LEBAC (2008 a, b) e de Santa Ana et al. (2008). A análise dos perfis construtivos e estratigráficos dos poços amostrados (Tabela 2) permitiu a identificação das unidades hidrogeológicas explotadas.

**TABELA 1.** Dados hidroquímicos. Amostras coletadas no Projeto Aquífero Guarani (PSAG), salvo as amostras para análise de urânio, coletadas por (1) Armijo et al. (2008); (2) Oleaga (2002).

Poço	Localidade	Latitude	Longitude	Data da Coleta	pH	Temp	CE
						(°C)	( $\mu$ S/cm)
FED	Federación	31°00'18"S	57°55'27"W	7/6/2007	8,00	41,0	1.010,00
CHA	Chajari	30°43'04"S	58°00'33"W	29/11/2007	7,82	39,0	830,00
SJO-02	San José	32°11'24"S	58°09'36"W	17/10/2006	8,23	36,2	1.338,00
LPZ	La Paz	30°45'34"S	59°39'25"W	6/6/2007	7,21	44,0	107.700,0
VEL	Villa Elisa	32°07'56"S	58°26'09"W	8/6/2007	7,90	40,0	27.100,00
COL	Colón	32°12'38"S	58°08'48"W	10/10/2006	8,85	28,0	1.487,00
CON-01	Concordia	31°17'42"S	58°00'16"W	7/6/2007	8,33	40,0	647,00
CON-02	Concordia	31°19'18"S	58°00'35"W	27/3/2007	8,08	44,1	595,00
SAL-01	Salto	31°22'47"S	57°58'33"W	26/3/2007	8,01	46,0	900,00
DAY	Daymán	31°27'30"S	57°54'31"W	29/11/2007	7,95	45,5	818,00
FNV	Fuente Nova	31°27'27"S	57°54'19"W	2/10/2006	8,43	45,5	680,00
XIX	Siglo XIX	31°26'24"S	57°54'42"W	9/10/2006	8,31	46,5	600,00
ARA	Arapey	30°56'56"S	57°31'05"W	19/10/2006	8,35	38,0	610,00
SNC	San Nicanor	31°32'43"S	57°48'06"W	3/10/2006	8,52	43,5	716,00
GUA	Guaviyú	31°50'30"S	57°53'13"W	18/10/2006	9,10	40,0	1.198,00
CTU	Uruguaiana	29°45'40"S	56°59'55"W	11/11/2007	8,40	25,0	764,00
HHQ	H.H. Quiroga	31°16'37"S	57°55'02"W	3/10/2006	8,30	44,0	890,00

Poço	HCO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
	(mg/l)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
FED	270,80	180,30	14,00	<0,30	0,76	19,40	161,00
CHA	243,40	111,10	37,28	<0,30	0,83	12,10	132,00
SJO-02	457,80	140,10	1,81	<0,30	3,40	1,50	283,00
LPZ	154,90	43.163,50	6.277,00	<0,30	2,50	1.136,30	25.956,00
VEL	85,40	8.923,30	3.270,00	<0,30	3,20	773,60	5.723,00
COL	311,30	32,60	328,50	<0,30	5,30	0,53	297,00
CON-01	296,70	39,60	31,60	<0,30	1,00	8,60	134,00
CON-02	308,90	36,60	12,50	<0,30	0,90	5,60	125,00
SAL-01	319,90	75,60	69,70	<0,30	1,02	8,30	193,00
DAY	313,10	55,60	80,73	<0,30	0,83	6,40	159,00
FNV	310,10	64,00	28,50	<0,30	0,86	8,55	153,00
XIX	323,50	26,00	20,90	<0,30	1,07	5,20	110,00
ARA	310,10	24,00	10,80	<0,30	<0,01	27,00	51,00
SNC	313,80	57,20	35,40	<0,30	1,10	4,50	160,00
GUA	449,30	101,20	74,40	<0,30	0,80	1,20	274,00
CTU	334,20	13,20	48,10	<0,30	<0,01	48,40	70,00
HHQ	277,20	86,10	65,50	<0,30	0,80	8,60	196,00

Poço	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	As	Fe	Mn	Cr.	U
	(mg/L)	(mg/L)	( $\mu$ g/L)	(mg/L)	(mg/L)	( $\mu$ g/L)	( $\mu$ g/L)
FED	5,20	7,30	28,0	<0,01	<0,04	13,00	2,601
CHA	4,90	4,20	28,0	<0,01	<0,04	10,00	3,501
SJO-02	0,83	0,33	94,0	1,20	<0,04	15,00	27,101
LPZ	131,00	431,10	<10,0	0,10	<0,04	12,00	19,401
VEL	24,00	68,00	<10,0	<0,01	<0,04	9,80	2,401
COL	1,30	1,87	66,0	2,40	0,88	28,00	10,001
CON-01	2,90	1,80	42,0	<0,01	<0,04	17,00	1,901
CON-02	2,70	2,20	38,0	<0,01	<0,04	16,00	n.m
SAL-01	3,30	2,30	33,0	<0,01	<0,04	2,30	n.m.
DAY	3,70	2,40	35,0	<0,01	<0,04	13,00	4,832
FNV	2,80	9,40	28,0	0,40	0,58	33,00	n.m.
XIX	2,70	4,60	32,0	<0,01	0,51	29,00	n.m.
ARA	5,90	13,50	<10,0	0,28	1,30	14,00	5,722
SNC	2,80	5,00	43,0	0,40	1,73	18,00	3,762
GUA	1,10	0,53	85,0	0,60	0,95	35,00	17,902
CTU	2,00	15,80	26,0	<0,01	<0,04	1,00	n.m.
HHQ	3,70	4,50	35,0	0,80	1,85	31,00	3,932

**TABELA 2.** Localização e dados estratigráficos dos poços analisados. Indicação do perfil estratigráfico: (?) Poços cuja informação está incompleta; n.p. – não presente; SAG – Sistema Aquífero Guarani; BUV – Aquífero Buena Vista; PAL – Unidades Paleozóicas; Poço Estrat. – Poço Estratigráfico.

Poço	Latitude	Longitude	Profundidade (m)	Pós-SAG		SAG	Pré-SAG		Emba-samento	Aquífero
				Rocha Sedi-mentar	Basalto		BUV	PAL		
FED	31°00'18"S	57°55'27"W	1260	0-47	47-872	872-1185	1185-1260	-	-	SAG+BUV
CHA	30°43'04"S	58°00'33"W	811	0-112	112-726	726-811	-	-	-	SAG
SJO-02	32°11'24"S	58°09'36"W	885	0-282	282-802	n.p.	802-865	-	865-885	BUV
LPZ	30°45'34"S	59°39'25"W	1001	0-478	478-820	n.p.	n.p.	802-1001	-	PAL
VEL	32°07'56"S	58°26'09"W	1030	0-348	348-930	n.p.	n.p.	930-1030	-	PAL
COL	32°12'38"S	58°08'48"W	1502	0-228	228-492	n.p.	492-780	-	780-1502	BUV
CON-01	31°17'42"S	58°00'16"W	1170	0-60	60-972	972-1121	1121-1170	-	-	SAG+BUV
CON-02	31°19'18"S	58°00'35"W	1142	0-50	50-995	995-1141	1141-1142	-	-	SAG+BUV
SAL-01	31°22'47"S	57°58'33"W	1322	0-16	16-1045	1045-1322	-	-	-	SAG (?)
DAY	31°27'30"S	57°54'31"W	2206	0-180	180-955	955-1150	1150-1660	1660-2206	-	SAG+BUV
FNV	31°27'27"S	57°54'19"W	1280	n.p.	0-940	940-1127	1127-1280	-	-	SAG+BUV
XIX	31°26'24"S	57°54'42"W	1209	n.p.	0-956	956-1110	1110-1209	-	-	SAG+BUV
ARA	30°56'56"S	57°31'05"W	1493	n.p.	0-540	540-815	815-1245	1245-1493	-	SAG+BUV
SNC	31°32'43"S	57°48'06"W	1104	0-43	43-838	838-1104	-	-	-	SAG (?)
GUA	31°50'30"S	57°53'13"W	1105	0-100	100-680	n.p.	680-945	945-1105	-	BUV
CTU	29°45'40"S	56°59'55"W	252	n.p.	0-110	110-252	-	-	-	SAG
HHQ	31°16'37"S	57°55'02"W	1295	0-19	19-968	968-1144	1144-1295	-	-	SAG+BUV
Belen	30°49'50"S	57°41'52"W	2365	n.p.	0-478	478-885	885-1640	1640-2365	-	Poço Estrat.
Gaspar	30°32'26"S	57°28'39"W	2295	n.p.	0-520	520-842	842-1663	1663-2295	-	Poço Estrat.
Itacumbu	30°32'26"S	57°28'39"W	2100	n.p.	0-421	421-780	780-1480	1480-2100	-	Poço Estrat.
Yacaré	30°13'50"S	56°58'26"W	2390	n.p.	0-428	428-732	732-1578	1578-2390	-	Poço Estrat.
Pelado	30°32'21"S	56°43'01"W	2005	n.p.	0-234	234-684	684-1187	1187-2005	-	Poço Estrat.
Artigas	30°27'33"S	56°25'53"W	1870	n.p.	n.p.	0-190	190-894	894-1870	-	Poço Estrat.
1085	25°58'23"S	53°19'39"W	1470	n.p.	0-1358	1358-1470	-	-	-	Poço Estrat.
936	28°30'59"S	55°13'38"W	201	n.p.	0-113	113-201	-	-	-	Poço Estrat.

Os poços LPZ e VEL, localizados em território argentino e fora dos limites de ocorrência do SAG, representam a unidade hidroestratigráfica PAL. As amostras de águas subterrâneas coletadas nos poços GUA, COL e SJO-02, também localizados fora dos limites do SAG, representam a unidade hidroestratigráfica BUV.

As amostras restantes foram coletadas em poços perfurados dentro dos limites do SAG (poços FED, CHA, CON 01, CON 02, AS 01, DAY, FNV, XIX, ARA, SNC, CTU e HHQ), podendo representar águas exclusivamente deste aquífero, ou também uma mescla de águas contidas no SAG e no BUV subjacente (SAG+BUV). Para alguns poços, as informações existentes não permitiram a definição exata do contato entre as unidades pertencentes ao SAG e a unidade subjacente (Formação Buena Vista); nestes casos, assina-

lados com ponto de interrogação na Tabela 2, considerou-se que o SAG seria o aquífero explotado (poços SAL-01 e SNC).

Uma característica comum a todas as amostras de água coletadas na área, independente da unidade explotada, é o seu caráter alcalino, com pH variando de 7,2 a 9,1; as temperaturas que variam entre 28 e 45°C, estão em concordância com o gradiente geotérmico da área, definido por Oleaga (2002) como sendo 27,4°C/km.

As águas subterrâneas ao longo do Corredor Termal do Rio Uruguai podem ser divididas em três grupos hidroquímicos principais: Na-SO<sub>4</sub>-Cl; Na-HCO<sub>3</sub> e Ca-Na-HCO<sub>3</sub> (Figura 6). As águas do tipo Na-SO<sub>4</sub>-Cl estão relacionadas aos poços que apresentam maiores valores de condutividade elétrica (> 25.000 µS/cm) e, conseqüentemente, maior quantidade de sólidos totais dissolvidos. Estas águas representam o aquífero PAL.

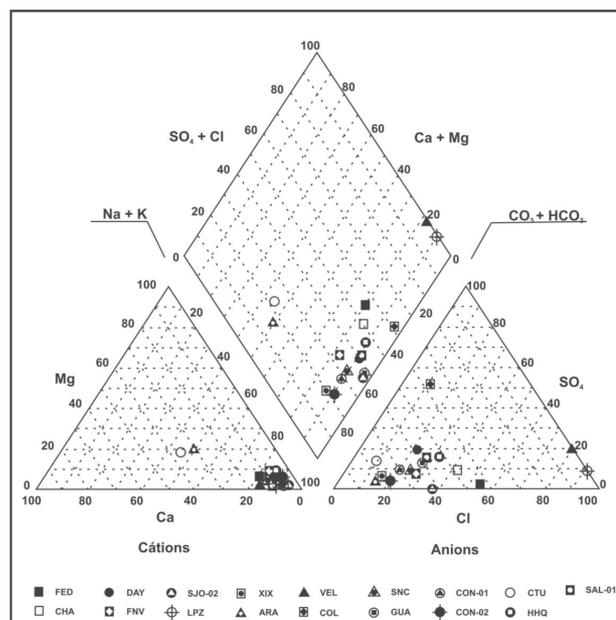


FIGURA 6. Diagrama de Piper – Águas subterrâneas do Corredor Termal do Rio Uruguai.

A maior parte das águas subterrâneas é do tipo Na-HCO<sub>3</sub>, apresentando concentrações variáveis de cloreto, com valores de condutividade elétrica entre 600 e 1200 µS/cm, e são encontradas nos poços da região do Parque Termal de Salto, no Uruguai (SAL-01, DAY, FNV, XIX, SNC e HHQ), e nos poços de Concordia (CON-01 e CON-02), Chacari (CHA) e Federación (FED), em território argentino, além de poços localizados ao sul desta área (COL, SJO-02 e GUA), fora dos limites do SAG, que representam exclusivamente o aquífero BUV.

Os poços localizados na porção norte da área de estudo tiveram suas águas classificadas como Ca-Na-HCO<sub>3</sub>. Um está localizado em território brasileiro (CTU) e o outro em território uruguaio (ARA). Suas águas apresentam condutividades elétricas semelhantes às das águas coletadas na porção sul da área.

Esta diferenciação hidroquímica das águas subterrâneas do SAG, observada entre o norte e o sul da área estudada, já havia sido apontada por Oleaga (2002), que verificou a ocorrência de águas francamente bicarbonatadas na porção norte do território uruguaio, na região de Rivera e Quarai, associando esta diferenciação à separação física do aquífero ocasionada pela presença de uma importante estrutura, de direção E-W, que corta o Rio Uruguai.

### PRESENÇA DE ARSÊNIO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

O uso das águas subterrâneas ao longo do Corredor Termal do Rio Uruguai, para fins turísticos, teve início na década de 1940 e vem apresentando um desenvolvimento crescente nos últimos anos. Ocorrências de concentrações anômalas de arsênio, apenas recentemente começaram a ser reportadas, principal-

mente com a divulgação de resultados de levantamentos efetuados durante o PSAG.

A avaliação das variações das concentrações de arsênio, nesta última década, nas águas subterrâneas ao longo deste corredor, permite afirmar que existe uma persistência temporal nestas ocorrências, com a manutenção das concentrações, tanto das mais elevadas, quanto das mais baixas (Tabela 3 e Figura 7).

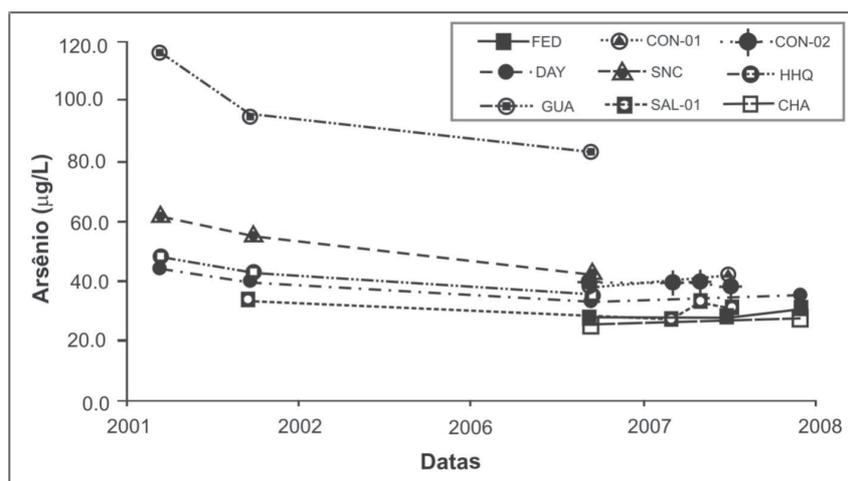
As maiores concentrações de arsênio são observadas nas águas subterrâneas do aquífero BUV, sendo seguidas pelas amostras do conjunto de unidades BUV+SAG e do SAG, respectivamente, enquanto as amostras do aquífero PAL apresentam concentrações abaixo dos limites de potabilidade recomendados pela OMS.

Todas as amostras coletadas apresentam valores de pH superiores a 7, e o gráfico da Figura 8, indica que o pH exerce um controle direto sobre as concentrações de arsênio nas águas subterrâneas das unidades BUV, BUV+SAG e SAG. Observa-se claramente um incremento proporcional das concentrações de arsênio em relação ao pH. O controle natural exercido sobre o pH por reações envolvendo espécies carbonáticas também se reflete na relação entre a alcalinidade e as concentrações de arsênio (Figura 9A).

Reações de troca catiônica de cálcio por sódio fazem parte da evolução hidroquímica das águas do SAG, e foram descritas por Sracek & Hirata (2002), Manzano & Guimaraens (2008) e Gastmans et al. (2009) como responsáveis pela ocorrência de águas bicarbonatadas sódicas, principalmente na porção confinadas, também são responsáveis pela relação inversa observada entre as concentrações de arsênio e cálcio nas águas avaliadas (Figura 9B).

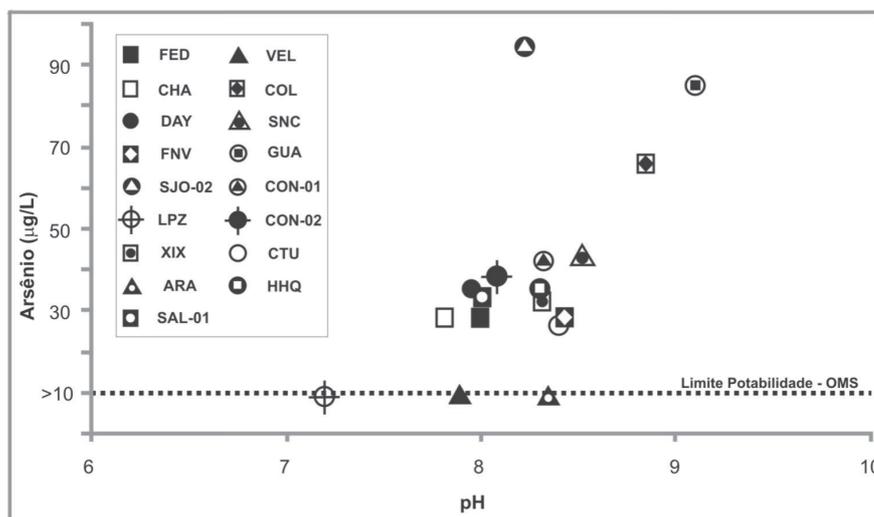
**TABELA 3.** Concentrações de Arsênio nas águas subterrâneas do Corredor Termal do Rio Uruguai, entre 2001 e 2007. Amostras coletadas por: (1) – PROINSA (2008); (2) – Oleaga (2002).

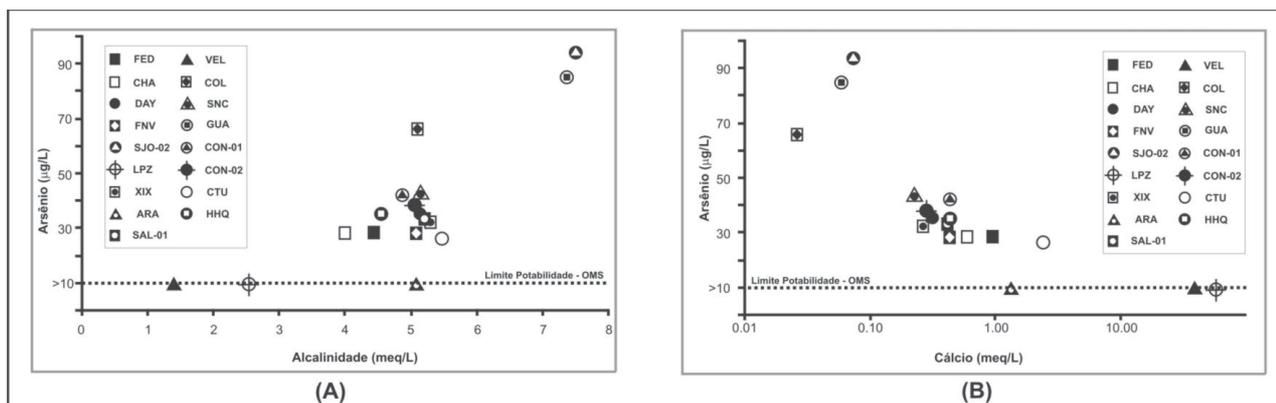
Poço	Data	As (mg/L)	Poço	Data	As (mg/L)
				02/2001 <sup>2</sup>	44,1
	5/10/2006 <sup>1</sup>	28,0	DAY	10/2001 <sup>2</sup>	40,0
FED	7/6/2007 <sup>1</sup>	28,0		2/10/2006 <sup>1</sup>	33,0
	29/11/2007 <sup>1</sup>	31,0		29/11/2007 <sup>1</sup>	35,0
LPZ	18/9/2006 <sup>1</sup>	<10	ARA	02/2001 <sup>2</sup>	5,9
	6/6/2007 <sup>1</sup>	<10		10/2001 <sup>2</sup>	4,9
VEL	8/6/2007 <sup>1</sup>	<10		3/10/2006 <sup>1</sup>	<10
	30/11/2007 <sup>1</sup>	<10	SNC	02/2001 <sup>2</sup>	62,0
CON-01	8/9/2006 <sup>1</sup>	38,0		10/2001 <sup>2</sup>	55,4
	7/6/2007 <sup>1</sup>	42,0		3/10/2006 <sup>1</sup>	43,0
	8/9/2006 <sup>1</sup>	40,0	GUA	02/2001 <sup>2</sup>	116,0
CON-02	12/3/2007 <sup>1</sup>	39,0		10/2001 <sup>2</sup>	94,7
	26/3/2007 <sup>1</sup>	40,0		18/10/2006 <sup>1</sup>	83,0
	27/3/2007 <sup>1</sup>	38,0	HHQ	02/2001 <sup>2</sup>	48,1
	10/2001 <sup>2</sup>	33,7		10/2001 <sup>2</sup>	43,1
SAL-01	6/3/2007 <sup>1</sup>	27,0		3/10/2006 <sup>1</sup>	35,0
	26/3/2007 <sup>1</sup>	33,0	CHA	5/10/2006 <sup>1</sup>	25,0
	27/3/2007 <sup>1</sup>	31,0		29/11/2007 <sup>1</sup>	28,0



**FIGURA 7.** Variação temporal das concentrações de arsênio nas águas subterrâneas do Corredor Termal do Rio Uruguai, entre 2001 e 2007.

**FIGURA 8.** Relação das concentrações de arsênio com o pH.





**FIGURA 9.** (A) Relação das concentrações de arsênio com a alcalinidade; (B) Relação das concentrações de arsênio com cálcio.

A relação direta observada entre as concentração de arsênio e o pH das águas pode, segundo Smedley & Kinniburgh (2002), ser indicativa de que processos de desorção do arsênio (especialmente As(V)) estão ocorrendo nos reservatórios e ocasionando a elevação nas concentrações deste elemento associada a elevação do pH. Inúmeros exemplos são apresentados por Smedley & Kinniburgh (2002) e Stollenwerk (2003) de que em ambientes oxidantes, as reações de adsorção/desorção de arsênio são as principais responsáveis pelas concentrações deste composto em águas subterrâneas.

Entretanto a definição exata dos mecanismos que controlam estas reações; em função da complexidade das relações entre os diversos fatores intervenientes, como por exemplo as propriedades da superfície sólida, o pH, as concentrações de arsênio e de outros íons disponíveis para adsorção/desorção, além de aspectos relativos à especiação do arsênio; dificultam a compreensão dos mecanismos responsáveis pelo controle destas reações (Stollenwerk, 2003).

Segundo Hingston et al. (1971), a reorganização das cargas elétricas na superfície das películas (*coatings*) de óxidos/hidróxidos que recobrem estes grãos é o principal mecanismo de processos de adsorção/desorção do arsênio, seja sob a forma As(V) ou As(III), que se agrega a grupos funcionais OH e OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, presentes nas superfícies dos óxidos, formando complexos. Este processo é controlado por mudanças na superfície de complexação de ponto isoelétrico (*IEP* – *Isoelectric Point*), que é dependente do pH (Sposito, 1984). Sob condições de pHs ácidos, existe excesso de cargas positivas na superfície sólida, levando à adsorção de arsênio, enquanto sob pHs alcalinos o excesso de grupos OH<sup>-</sup>, na superfície dos óxidos, propicia a adsorção de cátions, acarretando a desorção do arsênio.

Essas alterações de pH produzem efeitos na

capacidade de adsorção/desorção do arsênio, reconhecidos independentemente do tipo de óxido/hidróxido de ferro presente (goethita ou ferrihydrita). Entretanto, é reconhecido que a adsorção é menor para a goethita que para a ferrihydrita, uma vez que em função da sua estrutura cristalina mais fechada a sua superfície de contato é menor (Grossi & Sparks, 1995; Hingston et al., 1971; Maning et al. 1998; Matis et al., 1998; Sun & Doner, 1998).

O processo de desorção de arsênio associado à elevação do pH em águas alcalinas é acompanhado, segundo Smedley & Kinniburgh (2002) e Wang et al. (2009), entre outros, pela liberação de outros metais, como por exemplo urânio e cromo, uma vez que a cinética do processo de adsorção destes elementos em superfícies recobertas por óxidos/hidróxidos de ferro é semelhante à observada para o arsênio.

A avaliação do comportamento das concentrações de urânio e cromo em relação às concentrações de arsênio, nas águas subterrâneas das unidades aquíferas presentes na área de estudo (Figura 10), mostra uma clara tendência de aumento do arsênio proporcionalmente ao aumento destes metais, reforçando a hipótese de que processos de desorção de arsênio ocorrem nos reservatórios, associados à elevação do pH.

### CENÁRIO GEOLÓGICO PARA A ORIGEM DO ARSÊNIO

A ocorrência de arsênio dissolvido nas águas subterrâneas está relacionada com a presença do elemento no arcabouço mineralógico do reservatório. Segundo Stollenwerk (2003) a principal fonte de arsênio em aquíferos sedimentares, está diretamente relacionada a óxidos e/ou hidróxidos de ferro, manganês e alumínio, que ocorrem de maneira generalizada na matriz desses sedimentos, principalmente recobrindo grãos.

A avaliação petrográfica das unidades, efetuada por LCV (2008), aponta para a presença de *coatings*

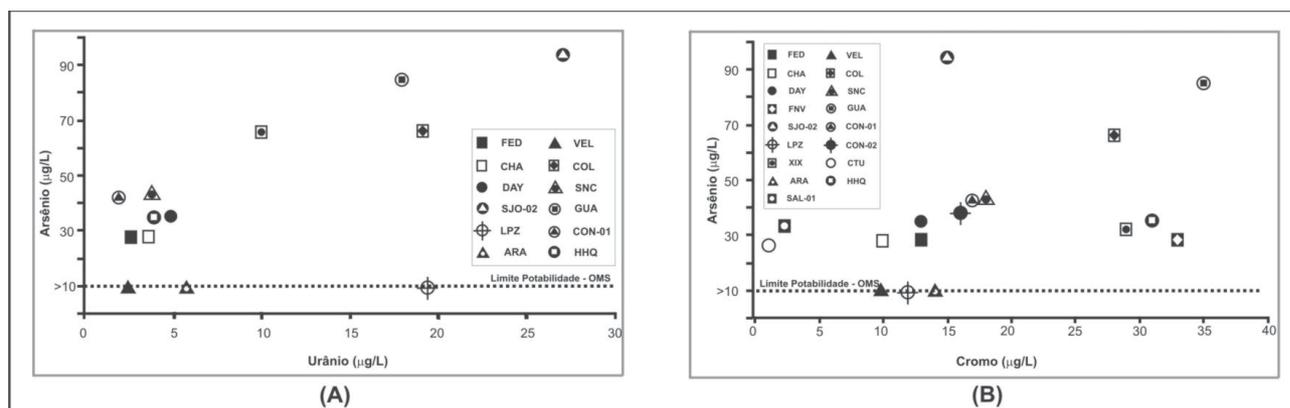


FIGURA 10. Relação das concentrações de arsênio com urânio (A) e cromo (B).

de óxidos/hidróxidos de ferro em maiores quantidades nos arenitos da Formação Buena Vista, se comparados aos arenitos das formações geológicas que constituem as outras unidades aquíferas. Além disso, é descrita a ocorrência de fragmentos de tufos vulcânicos associados à fração lítica desses arenitos e a ocorrência disseminada de cinzas vulcânicas como matriz nestes arenitos (LCV, 2008).

Intensa atividade magmática entre 280 e 240 Ma (Permiano – Triássico Inferior), denominadas de Província Mágica de Choiyoi por Llamabías (1999), que apresentam registros de afloramentos por mais de 200.000 km<sup>2</sup> em território Argentino, podem ser associadas à origem desse material, nos sedimentos das formações Buena Vista e Sanga do Cabral.

A magnitude deste vulcanismo foi tão grande que reflexos dessa atividade são reconhecidos em áreas distantes, pela contribuição de material piroclástico presente no registro sedimentar de algumas bacias sedimentares do Cráton Gondwânico (Llamabías, 1999). Particularmente, são atribuídas ao magmatismo Choiyoi, as cinzas vulcânicas descritas na Formação Tunas da Bacia Sauce Grande (López-Gamundí et al., 1995).

No âmbito da Bacia do Paraná, especificamente dentro das unidades que constituem o aquífero BUV, são reconhecidos diversos registros de cinzas vulcânicas, como as ocorrências relatadas na Formação Rio Bonito (de Matos et al.; 2000) e nas formações Magrullo e Yaguari, na porção uruguaia da Bacia do Paraná (de Santa Ana et al., 2006a).

Calerge et al. (2003; 2006) descrevem ocorrências de camadas de bentonitas, cuja origem está associada à deposição de cinzas vulcânicas em rochas das formações Sanga do Cabral, no Rio Grande do Sul, e Yaguari, em território uruguaio. Segundo esses autores, processos de alteração associados à deposição destas cinzas em ambientes lagunares geraram os depósitos bentoníticos. Em uma destas ocorrências, na localidade de Bañado de Medina (UY), as concentrações de arsênio variam de 7,5 ppm até cerca de 30 ppm (Calerge et al., 2006).

Apesar das cinzas vulcânicas nem sempre apresentarem altas concentrações de arsênio (em geral são inferiores a 50 ppm), são descritas inúmeras ocorrências de águas subterrâneas ricas em arsênio associadas à presença de cinzas vulcânicas, seja na matriz de sedimentos, seja sob a forma de depósitos piroclásticos, em diversas partes do mundo (Welch et al., 1988; Nicolli et al., 1989; Smedley et al., 2002; Angelone et al., 2009; Nguyen & Itoi, 2009).

A ocorrência de cinzas vulcânicas em rochas-reservatório de unidades adjacentes as unidades que constituem o SAG, como definido por LEBAC (2008 a, b) e de Santa Ana et al. (2008), a composição lítica dos grãos formadores do arcabouço das rochas do sistema aquífero e a ocorrência disseminada de *coatings* de óxidos de ferro recobrendo os grãos dos arenitos das formações Sanga do Cabral e Buena Vista, indicam que a fonte principal de arsênio presente nas águas subterrâneas ao longo do Corredor Termal do Rio Uruguai está relacionada a estas unidades.

## CONCLUSÕES

Ao longo Corredor Termal do Rio Uruguai, localizado próximo ao limite Sul do SAG e onde se desenvolve intensa atividade econômica baseada no

turismo termal, vêm sendo descritas inúmeras ocorrências de arsênio nas águas subterrâneas, acima dos limites de potabilidade recomendados pela Organização

Mundial de Saúde, o que torna estas águas impróprias para consumo humano se não forem submetidas a tratamento prévio.

Localizada no Domínio Sul do SAG, ao sul da Dorsal Assunção-Rio Grande, onde são reconhecidas unidades aquíferas que englobam rochas do embasamento cristalino, rochas de sequências neopaleozóicas da Bacia do Paraná (aquíferos PAL e BUV) e rochas mesozóicas continentais da Bacia do Paraná, que constituem o SAG.

Foram identificados na área três grandes grupos de águas subterrâneas. O primeiro caracteriza-se pela ocorrência de águas neutras a alcalinas, classificadas como cloretadas sódicas, com elevado TDS e condutividade elétrica, e com concentrações de arsênio abaixo dos limites de potabilidade. Estas águas subterrâneas são captadas nas sequências paleozóicas da Bacia do Paraná, no aquífero PAL; seus poços estão localizados fora dos limites do SAG. O segundo grupo, que congrega a maior parte das amostras coletadas na área, apresenta pHs superiores a 7, condutividades elétricas entre 600 e 1200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , e suas águas são classificadas como bicarbonatadas sódicas. A este grupo de águas estão associadas amostras coletadas em duas unidades, os aquíferos BUV e SAG. Neste conjunto de amostras são reconhecidas as maiores concentrações de arsênio, principalmente nas águas da unidade BUV, em que as concentrações atingem valores de 100  $\mu\text{g}/\text{L}$ . O terceiro grupo, que reúne amostras localizadas dentro dos limites do SAG e à montante das principais linhas de fluxo, apresenta águas com características físico-químicas (pH e TDS) semelhantes às do grupo anterior, sendo classificadas como bicarbonatadas cálcicas; apresentam, porém, baixas concentrações de arsênio.

As ocorrências de arsênio observadas ao longo do Corredor Termal do Rio Uruguai estão associadas a águas alcalinas ricas em sódio, com pHs próximos

ou superiores a 8, e concentradas em poços localizados dentro da área de ocorrência do SAG.

As elevadas concentrações de arsênio também estão associadas ao aumento nas concentrações de cromo e urânio, o que corrobora a ideia de que processos de desorção de arsênio, a partir de óxidos/hidróxidos de ferro, em ambientes com pHs elevados, sejam responsáveis pela liberação do elemento nas águas subterrâneas.

A fonte para deste arsênio está associada à intensa atividade magmática ocorrida no final do Permiano e início do Triássico, que contribuiu com quantidades expressivas de material vulcânico, especialmente cinzas vulcânicas, reconhecidas nas unidades subjacentes ao SAG, as quais se associam frequentemente concentrações anômalas de arsênio. Além disso a ocorrência em amostras de rochas das unidades eopaleozóicas (formações Buena Vista e Sanga do Cabral) de *coatings* de óxidos/hidróxidos de ferro recobrimo os grãos do arcabouço dos arenitos, em quantidade superior àquela observada nos arenitos das unidades pertencentes ao SAG, sugere também que nestas unidades esteja a provável fonte para o arsênio encontrado nas águas subterrâneas.

Como já mencionado anteriormente, as águas captadas das unidades aquíferas pré-SAG apresentam teores de arsênio acima do limite de potabilidade recomendado pela OMS. Dessa forma, embora o uso da água na região seja essencialmente termal (recreação/turismo), e não exista a definição de limites seguros de concentrações de arsênio aos quais os usuários possam ser expostos neste cenário, na elaboração de projetos de novas perfurações na área deve-se levar em consideração a possibilidade real de ocorrência de concentrações de arsênio acima de limites aceitáveis, em rochas das formações Buena Vista ou Sanga do Cabral.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Prof<sup>a</sup>. Maria Rita Caetano-Chang pela leitura cuidadosa dos manuscritos iniciais, pelas valiosas sugestões e contribuições para o trabalho, e ao revisor anônimo pelas sugestões que possibilitaram a melhoria do trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGUIRRE, C.; FERRARESI, P.; IBÁÑEZ, S.B.; SCHELOTTO, M.L.R. (Coords.). **LCV Síntesis – Muestras de Subsuelos y Afloramientos (Perfiles Relevantados por PyT Consultora srl)**. Projeto para a Proteção Ambiental e Desenvolvimento Sustentável do Sistema Aquífero Guarani, 23 p., 2008.
2. ANGELONE, M.; CREMISINI, C.; PISCOPO, V.; PROPOSITO, M.; SPAZIANI, F. Influence of hydrostratigraphy and structural setting on the arsenic occurrence in groundwater of the Cimino-Vico volcanic area (central Italy). **Hydrogeology Journal**, v. 17, n. 4, p. 901-914 (doi: 10.1007/s10040-008-0401-3), 2009.

3. ARAUJO, L.M.; FRANÇA, A.B.; POTER, P.E. **Aquífero Gigante do Mercosul no Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai; Mapas Hidrogeológicos das Formações Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Misiones e Tacaurémbo**. Mapas. Escala 1:5.000.000. Curitiba: UFPR-Petrobras, 4 mapas, colorido. Texto Explicativo, 16 p., 1995.
4. ARAUJO, L.M.; FRANÇA, A.B.; POTER, P.E. Hydrogeology of the Mercosul Aquifer System in the Paraná and Chaco-Paraná Basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget Aquifer System, USA. **Hydrogeology Journal**, v. 7, p. 317-336, 1999.
5. ARMIJO, F.; DE MICHELE, D.; GIACOMINO, M.; BELDERRAIN, A.; MARTÍN, I.C.; EYZAGUIRRE, F.M. Análisis de las aguas minerales de la provincia de Entre Ríos, Argentina. **Balnea**, n. 4, p. 55-84, 2008.
6. CAETANO-CHANG, M.R. **A Formação Pirambóia no centro-leste do estado de São Paulo**. Rio Claro, 1997. 196 p. Tese (Livre Docência em Geologia) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
7. CAETANO-CHANG, M.R. & WU, F.T. Arenitos flúvio-eólicos da porção superior da Formação Pirambóia, na porção centro-leste paulista. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 36, p. 296-304, 2006.
8. CALERGE, L.M.; MEUNIER, A.; FORMOSO, M.L.L. A Bentonitic Bed in Aceguá (RS, Brazil) and Melo (Uruguay) Areas: a Highly Crystallized Montmorillonite. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 16, p. 187-198, 2003.
9. CALERGE, L.M.; MEUNIER, A.; LANSON, B.; FORMOSO, M.L.L. Chemical Signature of Two Permian Volcanic Ash Deposits within a Bentonite Bed from Melo, Uruguay. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 78, n. 3, p. 525-541, 2006.
10. CAMPOS, H.C.N.S. Modelación Conceptual y Matemática del Aquífero Guaraní, Cono Sur. São Leopoldo: **Acta Geológica Leopoldinense**, v. 23, n. 4, p. 3-50, 2000. (Mapas).
11. FARIÑA, S., SCHMIDT, G. VASSOLO, S. **Volumen 2 - Geología e Hidrogeología**. Asunción: Proyecto SAG-PY: Uso Sostenible del Sistema Acuífero Guaraní en la Región Oriental del Paraguay SEAM/BGR, Disponível em: [http://www.bgr.bund.de/cln\\_101/nn\\_332798/EN/Themen/Wasser/Projekte/TZ/TZ\\_Guarani/guarani\\_fb\\_en.htm](http://www.bgr.bund.de/cln_101/nn_332798/EN/Themen/Wasser/Projekte/TZ/TZ_Guarani/guarani_fb_en.htm). 2007.
12. GASTMANS, D.; CHANG, H.K.; HUTCHEON, I. Groundwater Geochemical Evolution in the Northern Portion of the Guaraní Aquifer System (Brazil) and its Relationship to Diagenetic Features. **Applied Geochemistry**, v. 25, n. 1, p. 15-36 (doi:10.1016/j.apgeochem.2009.09.024), 2010.
13. GEODATOS SRL. **Informe Final sobre Geofísica – Informe Técnico SNC-LAVALIN**. Montevideo: Projeto para a Proteção Ambiental e Desenvolvimento Sustentável do Sistema Acuífero Guaraní, 100 p., 2008.
14. GILBOA, Y.; MERO, F.; MARIANO, I.B. The Botucatu Aquifer of South América: Model of an Untapped Continental Aquifer. **Journal of Hydrology**, v. 29, p. 165-179, 1976.
15. GROSSI, P.R. & SPARKS, D.L. Evaluation of Contaminant Ion Adsorption/Desorption on Goethite Using Pressure-Jump Relaxation Kinetics. **Geoderma**, v. 67, p. 87-101, 1995.
16. HEINZEN, W.; CARRIÓN, R.; MASSA, E.; PENA, S.; STAPFF, M. **Mapa Hidrogeológico de Uruguay**. Escala 1:1.000.000. Ministerio de Industria, Energia y Minería – DINAMIGE, Montevideo, 2003.
17. HINGSTON, F.J.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces: Discussions. **Faraday Society**, v. 52, p. 334-342, 1971.
18. LEBAC – LABORATÓRIO DE ESTUDOS DE BACIAS. **Mapa Hidrogeológico do Sistema Aquífero Guaraní**. In: SINELLI, O. (Coord.), Equipe: CHANG, H.K.; GASTMANS, D.; PAULA e SILVA, F.; CORREA, S.F.; PRESSINOTTI, M.M.N. Informe Técnico – Consórcio Guaraní. Rio Claro, 54 p. e 8 mapas, 2008 (a).
19. LEBAC – LABORATÓRIO DE ESTUDOS DE BACIAS. **Informe Final Hidrogeología Regional do SAG**. In: GASTMANS, D & CHANG, H.K. (Coords.), Equipe: PAULA e SILVA, F.; CORREA, S.F. Informe Técnico – Consórcio Guaraní. Rio Claro, 54 p. e 8 mapas, 2008 (b).
20. LLAMBÍAS, E.J. Las Rocas Ígneas Gondwánicas. In: TURNER, J.C.M. (Coord.), **Geología Regional Argentina**. Buenos Aires: Secretaría de Minería de la Nación, p. 349-372, 1999.
21. LÓPEZ-GAMUNDI, O.R.; CONOGHAN, P.J.; ROSSELLO, E.; COBBOLD, P.R. The Tunas Formation (Permian) in the Sierras Australes Foldbelt, east central Argentina. **Journal of South American Earth Science**, v. 8, n. 2, p. 129-142, 1995.
22. MANING, B.A.; FENDORF, S.E.; GOLDBERG, S. Surface Structures and Stability of Arsenic (III) on Goethite: Spectroscopic Evidence for Inner-Sphere Complexes. **Environmental Science & Technology**, v. 23, p. 2383-2388, 1998.
23. MANZANO, M.; GUIMARAENS, M. **Estudio del Origen de la Composición Química de las Aguas Subterráneas del Sistema Acuífero Guaraní (SAG) Informe Técnico – Consorcio Guaraní**. Montevideo, 120p, 2008.
24. MATIS, K.A.; ZOUBOULIS, A.I.; VALTADOROU, A.V. Sorption of As (V) by Goethite Particles and Study of their Flocculation. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 11, p. 297-316, 1998.
25. MATOS, S. DE; YAMAMOTO, J.; HACHIRO, J.; COIMBRA, A. Tonsteins da Formação Rio Bonito no Depósito de Carvão Candiota, RS. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, n. 4, p. 679-684, 2000.
26. NGUYEN, K.P. & ITOI, R. Source and Release Mechanism of Arsenic in Aquifer of the Mekong Delta, Vietnam. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 103, p. 58-69, 2009.
27. NICKSON, R.T.; McARTHUR, J.M.; RAVENSCROFT, P.; BURGESS, W.G.; AHMED, K.M. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. **Applied Geochemistry**, v. 15, p. 403-413, 2000.
28. NICOLLI, H.B.; SURIANO, J.M.; PERAL, M.A.G.; FERPOZZI, L.H.; BALEANI, O.A. Groundwater Contamination with Arsenic and other Trace-Elements in the Area of the Pampa, Province of Cordoba, Argentine. **Environment Geology Water Science**, v. 14, p. 3-16, 1989.
29. OLEAGA, A.B. **Contribución a la hidrogeología del acuífero Guaraní en el sector Uruguay. Un enfoque integral**. Cidade do México, 2002. 119 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) – Universidade Nacional Autónoma de México.
30. REBOUÇAS, A.C. **Recursos hídricos subterrâneos da Bacia do Paraná – Análise de Pré-Viabilidade**. São Paulo, 1976. 143 p. Tese (Livre Docência) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
31. ROSSELLO E.; VEROSLAVSKY, G. de SANTA ANA, H.; FÚLFARO, V.J.; FERNÁNDEZ GARRASINO, C.A. La Dorsal Asunción-Río Grande: Un Alto fondo Regional entre las Cuencas Paraná (Brasil, Paraguay y Uruguay) y Chacoparanense (Argentina). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 36, p. 181-196, 2006.
32. SANTA ANA, H. DE; VEROSLAVSKY, G.; FÚLFARO, V.J.; ROSSELLO, E. Evolución Tectónica y Sedimentaria del Carbonífero-Pérmico de la Cuenca Norte. In: VEROSLAVSKY, G.; UBILLA, M.; MARTÍNEZ, S.; DANERS, G.; de SANTA ANA, H.; FULFARO, V.; AGUILAR, C.G.; LORENZO, N.; MASQUELIN, H.; MONTAÑO, J.; MORALES, E.; MUZIO, R.;

- PEEL, E.; PÉREZ, A.; PIÑEIRO, G.; ROSSELLO, E. (Eds.), **Cuencas Sedimentarias de Uruguay: Geología, Paleontología y Recursos Naturales - Paleozoico**. Montevideo, Dirac - Facultad de Ciencias, p. 209-256, 2006 (a).
33. SANTAANA, H. DE; VEROSLAVSKY, G.; FÚLFARO, V.J.; FERNÁNDEZ GARRASINO, C.A. **Informe de Geología N°2 – Informe Técnico PSAG**. Montevideo: Projeto para a Proteção Ambiental e Desenvolvimento Sustentável do Sistema Aquífero Guarani, 198 p., 2006 (b).
34. SANTAANA, H. DE; VEROSLAVSKY, G.; FÚLFARO, V.J.; FERNÁNDEZ GARRASINO, C.A. **Síntesis sobre la Geología regional del Sistema Acuífero Guarani – Informe Técnico PSAG**. Montevideo: Projeto para a Proteção Ambiental e Desenvolvimento Sustentável do Sistema Aquífero Guarani, 115 p., 2008.
35. SMEDLEY, P.L. & KINNIBURGH, D.G. A review of the natural source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 517-560, 2002.
36. SNC-LAVALIN. Hidrogeología Local Del Area Piloto Concordia-Salto. In: JACKSON, H.; SANGAM, H.; LAFLEUR, A. (Coords.), **Hidrogeología local del area piloto Concordia-Salto**. Projeto para a Proteção Ambiental e Desenvolvimento Sustentável do Sistema Aquífero Guarani, 115 p., 2008.
37. SPOSITO, G. **The Surface Chemistry of Soil**. Oxford University Press, 234 p., 1984.
38. SRACEK, O.; BHATTACHARYA, P.; von BRÖMSEN, M.; JACKS, G.; AHMED, K.M. Natural enrichment of arsenic in groundwaters of Brahmanbaria district, Bangladesh: geochemistry, speciation modeling and multivariate statistics. In: BUNDSCHUH, J.; BATTACHARYA, P.; CHANDRASEKHARAM, D. (Eds.), **Natural arsenic in groundwater: occurrence, remediation and management**. London: Taylor & Francis Group, p. 133-143, 2005.
39. SRACEK, O. & HIRATA, R. Geochemical and Stable Isotopic Evolution of the Guarani Aquifer System in the State of São Paulo, Brazil. **Hydrogeology Journal**, v. 10, p. 643-655, 2002.
40. STOLLENWERK, K.G. Geochemical Processes Controlling Transport of Arsenic in Groundwater: A Review of Adsorption. In: WELCH, A.H. & STOLLENWERK, K.G. (Eds.), **Arsenic in Groundwater: Geochemistry and Occurrence**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, p. 68-100, 2003.
41. SUN, X. & DONER, H. Adsorption and Oxidation of Arsenite on Goethite. **Soil Science**, v. 163, p. 278-287, 1998.
42. VIVONA, R.; PREZIOSI, E.; MADÉ, B.; GIULIANO, G. Occurrence of minor toxic elements in volcanic-sedimentary aquifers: a case study in central Italy. **Hydrogeology Journal**, v. 15, p. 1183-1196, 2007.
43. WANG, Y.; SHVARTSED, S.L.; SU, C. Genesis of arsenic/fluoride-enriched soda water: A case study at Datong, northern China. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 641-649, 2009.
44. WELCH, A.H.; LICO, M.S.; HUGHES, J.L. Arsenic in Groundwater of the Western the United State. **Ground Water**, v. 26, p. 333-347, 1988.
45. ZALAN, P.V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; APPI, V.T.; ZANOTTO, O. Tectônica e sedimentação da Bacia do Paraná. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3, 1987, Curitiba. **Atas...** Curitiba: Sociedade Brasileira de Geologia, 1987, v. 1, p. 441-477.

*Manuscrito Recebido em: 10 de agosto de 2009  
Revisado e Aceito em: 6 de janeiro de 2010*