

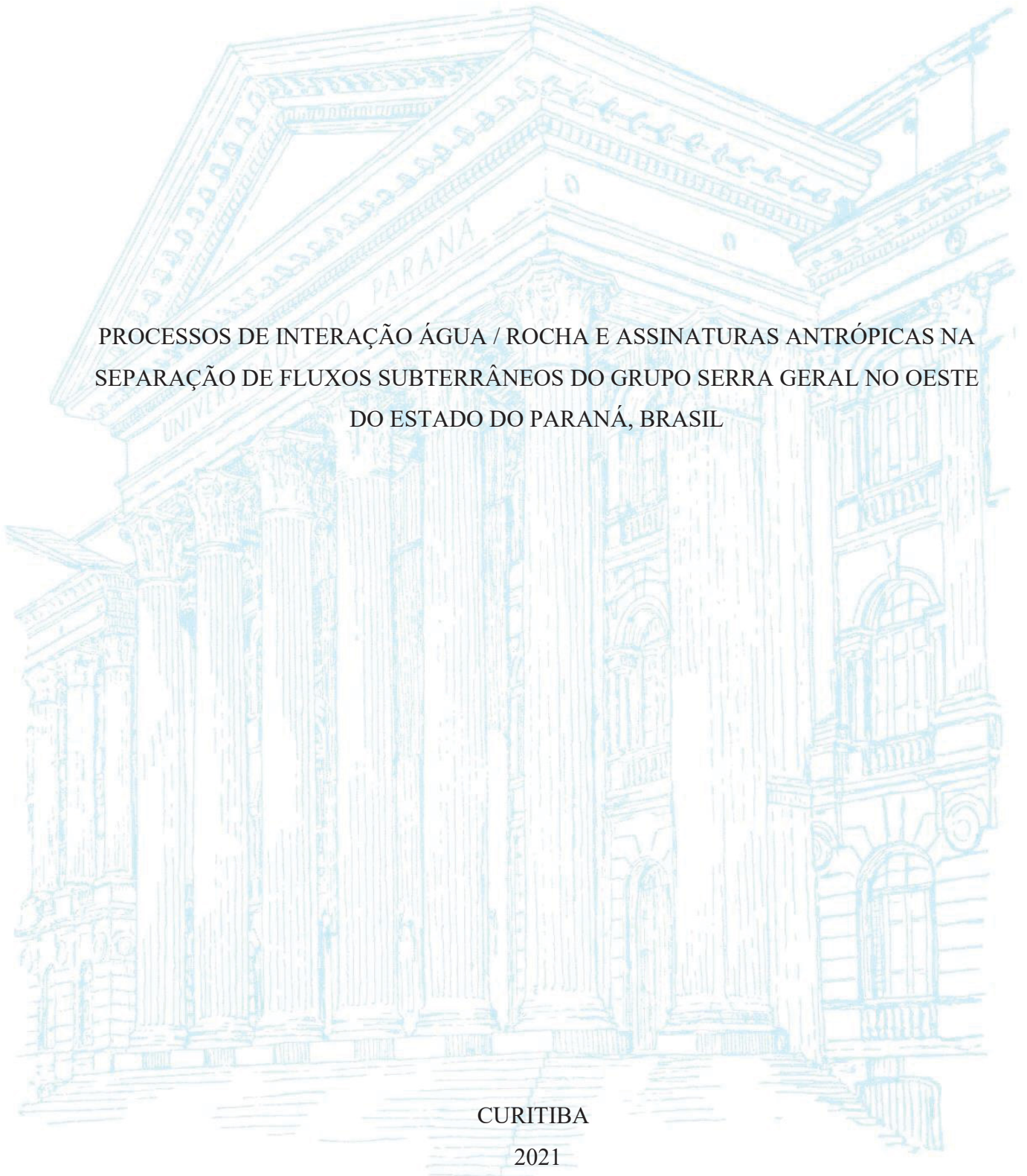
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PAULA CRISTINA NEUBURGER DE OLIVEIRA

PROCESSOS DE INTERAÇÃO ÁGUA / ROCHA E ASSINATURAS ANTRÓPICAS NA
SEPARAÇÃO DE FLUXOS SUBTERRÂNEOS DO GRUPO SERRA GERAL NO OESTE
DO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL

CURITIBA

2021



PAULA CRISTINA NEUBURGER DE OLIVEIRA

PROCESSOS DE INTERAÇÃO ÁGUA / ROCHA E ASSINATURAS ANTRÓPICAS NA
SEPARAÇÃO DE FLUXOS SUBTERRÂNEOS DO GRUPO SERRA GERAL NO OESTE
DO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Geologia, no Curso de
Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da
Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Camila de Vasconcelos Müller
Athayde

Coorientador: Prof. Dr. Otavio Augusto Boni Licht

CURITIBA

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

O48p Oliveira, Paula Cristina Neuburger de

Processos de interação água/rocha e assinaturas antrópicas na separação de fluxos subterrâneos do grupo serra geral no oeste do estado do Paraná, Brasil [recurso eletrônico]/ Paula Cristina Neuburger de Oliveira – Curitiba, 2021.

Dissertação (Mestrado) apresentada ao curso de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Camila de Vasconcelos Müller Athayde
Coorientador: Prof. Dr. Otavio Augusto Boni Licht

1. Hidroquímica. 2. Bacia - Paraná. I. Athayde, Camila de Vasconcelos Müller. II. Licht, Augusto Boni. III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDD 551.49

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO GEOLOGIA -
40001016028P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação GEOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **PAULA CRISTINA NEUBURGER DE OLIVEIRA** intitulada: **PROCESSOS DE INTERAÇÃO ÁGUA / ROCHA E ASSINATURAS ANTRÓPICAS NA SEPARAÇÃO DE FLUXOS SUBTERRÂNEOS POR PROFUNDIDADES DE CIRCULAÇÃO, EM UM AQUIFERO FRATURADO VULCÂNICO, GRUPO SERRA GERAL NO OESTE DO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL**, sob orientação da Profa. Dra. CAMILA DE VASCONCELOS MULLER ATHAYDE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 17 de Setembro de 2021.

Assinatura Eletrônica

20/09/2021 16:28:13.0

CAMILA DE VASCONCELOS MULLER ATHAYDE

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

21/09/2021 14:58:16.0

ANDRE CELLIGOI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA)

Assinatura Eletrônica

20/09/2021 16:22:57.0

REGINALDO ANTONIO BERTOLO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Setor de Ciências da Terra
Programa de Pós-Graduação em Geologia



DECLARAÇÃO

Declaramos para os devidos fins que **PAULA CRISTINA NEUBURGER DE OLIVEIRA** realizou sua defesa de tese intitulada “**PROCESSOS DE INTERAÇÃO ÁGUA / ROCHA E ASSINATURAS ANTRÓPICAS NA SEPARAÇÃO DE FLUXOS SUBTERRÂNEOS POR PROFUNDIDADES DE CIRCULAÇÃO, EM UM AQUIFERO FRATURADO VULCÂNICO, GRUPO SERRA GERAL NO OESTE DO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL**” em 17 de setembro de 2021, no Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Paraná, área Geologia Ambiental, nível Mestrado, e que por sugestão da banca examinadora, o título foi alterado para “**PROCESSOS DE INTERAÇÃO ÁGUA / ROCHA E ASSINATURAS ANTRÓPICAS NA SEPARAÇÃO DE FLUXOS SUBTERRÂNEOS DO GRUPO SERRA GERAL NO OESTE DO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL**”.

Curitiba, 09 de fevereiro de 2022.

Carlos Conforti Ferreira Guedes
Coordenador do Programa
Pós-Graduação em Geologia

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Geologia, pela oportunidade e estrutura fornecida para a realização deste projeto.

À Fundação Parque Tecnológico Itaipu, pela bolsa de estudo e oportunidade de participar do Projeto Hidrosfera, que tem me proporcionado grande desenvolvimento profissional e pessoal.

Aos meus orientadores Camila de Vasconcelos Müller Athayde, Otavio Augusto Boni Licht e ao professor Gustavo Barbosa Athayde, que não medem esforços para contribuir para nosso crescimento acadêmico, profissional e humano, e que estiveram muito presentes durante todo o processo.

Ao Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas, que sempre me abriu portas, desde o primeiro ano da graduação.

À SANEPAR, ao Instituto Água e Terra e ao Lamir, pela gentileza no fornecimento de dados e realização de análises.

Ao povo brasileiro, pela manutenção da educação pública de qualidade, a qual eu desejo que seja cada vez mais acessível a todas e todos.

Aos meus colegas de pós-graduação, que tornaram este processo mais leve e que me incentivaram muito a realizar este trabalho, principalmente quando tive momentos difíceis. Em especial, às amigas Iana e Tereza.

Às amigas de fora do programa, mas que estiveram muito presentes durante todo o tempo, dando apoio pessoal e profissional. Em especial à Laisa, Daiane e Ana Carolina.

À minha família, que é meu maior presente na vida. Em especial ao meu pai João, que é a pessoa que sempre me dá suporte em todas as decisões.

Ao meu companheiro de vida Tiago, que esteve presente em cada momento desse trabalho. Ouviu meus lamentos, comemorou os acertos, e me incentivou a sempre ser paciente e persistente.

Agradeço também a todos e todas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste estudo.

RESUMO

A configuração hidroquímica e seus controles composicionais fornecem informações importantes sobre a qualidade da água subterrânea, sendo essenciais para um melhor entendimento e gerenciamento deste recurso. A área de estudo, com 8.127,6 km², está localizada no estado do Paraná, na região da bacia hidrográfica Paraná 3 e compreende parte do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG), que é um aquífero livre, fraturado, hospedado por rochas vulcânicas e com fluxo regional para oeste / noroeste. As rochas do SASG são classificadas em tipos geoquímicos, de acordo com suas características quimio-cronoestratigráficas e fazem parte do Grupo Serra Geral. Na bacia Paraná 3, está exposto o Subgrupo Centro-Norte Serra Geral, com as formações Pitanga e Paranapanema. Na Fm. Pitanga, predomina o Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP), composto por fluxos de lava basáltica enriquecidos com elementos incompatíveis. A Formação Paranapanema é composta principalmente de basaltos toleíticos, predominantemente do Tipo 1 CN (LSi-LZr-HTi-LP). Estudos hidrogeoquímicos anteriores não consideraram as diferenças na geoquímica das rochas do SASG, como são contempladas nesta pesquisa, juntamente com a avaliação das assinaturas químicas nas diferentes profundidades de fluxo e dos processos hidrogeoquímicos que ocorrem no SASG. Para este processo de análise e diagnóstico, foi utilizado um conjunto de dados hidroquímicos do SASG, composto por 35 amostras de água coletadas em poços tubulares da SANEPAR e em sistemas autônomos de abastecimento. Dados geoquímicos preexistentes de rochas aflorantes e amostras de calha (fragmentos de rocha) de furos de sondagem da região da bacia, foram usados para a caracterização das unidades geológicas. Também foram utilizados dados de difração de raio-x para complementar as interpretações hidrogeoquímicas. As análises hidroquímicas foram investigadas com estatística univariada, cartografia de variáveis físico-químicas, análise de correlação, seção geológica, análises de razões iônicas e diagramas de estabilidade mineral. Dos fluxos rasos para os profundos, houve aumento do pH, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, alcalinidade total e diminuição do CO₂. Esses parâmetros exibem os principais controles físico-químicos da água, que são identificados por mudanças na química dos íons principais nas profundidades do fluxo, bem como variações em elementos traços. A interação água-rocha é mais evidenciada conforme aumentam as profundidades de fluxo, sendo que a Formação Pitanga apresenta medianas mais elevadas de alcalinidade (95,5 mg.L⁻¹), condutividade elétrica (225 µS.cm⁻¹) e sólidos dissolvidos totais (140,0 mg.L⁻¹) do que a Formação Paranapanema (57,0 mg.L⁻¹; 130 µS.cm⁻¹ e 90,0 mg.L⁻¹, respectivamente). Além disso, a distribuição do pH demonstra valores mais altos a partir do percentil 60% na Formação Pitanga (8,24), comparado à Paranapanema (8,10). Os processos hidrogeoquímicos nos fluxos rasos e intermediários são caracterizados pelo intemperismo de silicatos de Fe-Mg e plagioclásio, mudando para uma predominância de troca iônica em fluxos mais profundos. A precipitação da calcita é um processo secundário, associado ao consumo de cálcio com o aumento da profundidade. Evidências de contaminação existem em toda a Bacia Paraná 3, sugeridas pela forte correlação entre Cl⁻ e NO₃⁻ na maioria das amostras. Contudo, as influências antrópicas são observadas principalmente na região norte da bacia, onde há maiores concentrações de NO₃⁻, PO₃⁻, Cl⁻ e K⁺.

Palavras-chave: Hidroquímica. Serra Geral. Bacia Paraná 3.

ABSTRACT

The hydrochemical configuration and its compositional controls provide important information about groundwater quality, being essential for a better understanding and management of this resource. The study area, with 8,127.6 km², is located in the state of Paraná, region of Paraná 3 Hydrographic Basin, comprising part of the Serra Geral Aquifer System (SGAS). It is an unconfined and fractured aquifer, hosted by volcanic rocks, with regional flow to west / northwest. The SGAS rocks are classified in geochemical types, according to their chemo-chronostratigraphic characteristics and are part of the Serra Geral Group. In Paraná 3 Basin, the Center-North Serra Geral Subgroup, the Pitanga and Paranapanema Formations are exposed. In the Pitanga Fm., Type 4 (LSi-LZr-HTi-HP) predominates, comprising basaltic lava flows enriched of incompatible elements. The Paranapanema Fm. is mainly composed of tholeiitic basalts, predominantly of the CN Type 1 (LSi-LZr-HTi-LP). Previous hydrogeochemical studies did not consider the differences in the geochemistry of the SGAS rocks, in the terms contemplated in this research. In addition, the research also approaches the evaluation of the flow depth contribution in the water chemistry and the analysis of hydrogeochemistry processes. For this analysis and diagnosis process, a set of SGAS hydrochemical data on 35 water samples from boreholes of SANEPAR and water supply independent systems was used. Geochemical data from outcropping rocks and rock chip samples from rock boreholes in the basin region were used for characterization of the geological units. The hydrochemical analyses were assessed by univariate statistics, cartography of physical-chemical variables, correlation analysis, cross section, ion ratios and mineral stability diagrams. From shallow to deep flows, there was an increase in pH, electrical conductivity, total dissolved solids, total alkalinity and a decrease in CO₂. These parameters display the main physical-chemical water controls, which are identified by changes in the chemistry of the major ions in the flow depths, as well as variations in trace elements. The water-rock interaction is more evident as the flow depths increase, and Pitanga Formation presents higher medians of alkalinity (95,5 mg.L⁻¹), electrical conductivity (225 μS.cm⁻¹) and total dissolved solids (140,0 mg.L⁻¹) than Paranapanema Formation. In addition, the pH distribution shows higher values starting at the 60% percentile in Pitanga Formation (8,24), compared to Paranapanema (8,10). The shallow and intermediate hydrogeochemical processes are characterized by the weathering of Fe-Mg silicates and plagioclase, changing to a predominance of ion exchange in deeper flows. Calcite precipitation is a secondary process, associated with calcium consumption towards deeper flows. Contamination evidences occurs in the entire basin, suggested by the correlation between Cl⁻ and NO₃⁻ in most samples, but the anthropic influences are mainly observed in the northern Paraná 3 Basin, with higher concentrations of NO₃⁻, PO₃⁻, Cl⁻ e K⁺.

Keywords: Hydrochemistry. Serra Geral. Paraná 3 Basin.

LISTA DE FIGURAS

DISSERTAÇÃO

Figura 1: Localização da Bacia Hidrográfica Paraná 3. Fontes da base cartográfica: IBGE (2019); LAGEAMB – UFPR (2020); LPH (2021).....	17
Figura 2: Classes de declividade e geomorfológicas da Bacia Paraná 3. Fontes: Embrapa (1979), MINEROPAR (2006), INPE (2008) e IBGE (2019).....	19
Figura 3: Aspectos geológicos da área de estudo (Licht e Arioli, 2018); lineamentos estruturais obtidos de Athayde (2013).	20
Figura 4: Compartimentos hidroestruturais do SASG no estado do Paraná, de acordo com Athayde (2013).	23
Figura 5: Principais condicionantes do quimismo das águas do SASG (Adpatado de Santos et al., 2020)	24
Figura 6: Classes de uso e ocupação do solo na Bacia Paraná 3 (Mapbiomas, 2019).	29
Figura 7: Composição hidroquímica de acordo com a alteração de diferentes minerais silicáticos para caulinita. Fonte: Appelo e Postma (2005).	33
Figura 8: Reações de alteração de minerais silicáticos para a caulinita. Fonte: Appelo e Postma (2005).....	34
Figura 9: Deduções de interpretação das origens de compostos e dos processos hidrogeoquímicos atuantes. Fonte: Hounslow (1995).....	35
Figura 10: Comparação entre o diagrama de caixa e o gráfico de violino. Fonte: Hintze e Nelson (1998).....	39
Figura 11: Representação de um diagrama de Piper. À esquerda, está o triângulo com a representação de cátions (70% Ca^{2+} , 20% Mg^{2+} , 10% Na^{+}), e à direita, o de ânions (60% HCO_3^{-} , 10% SO_4^{2-} , 30% Cl^{-}). No centro, apresenta-se o losango com a combinação dos íons, obtendo-se a classificação da amostra. Fonte: Hounslow (1995).....	41
Figura 12: Gráfico de estabilidade entre gibbsita, caulinita, Na-montmorilonita e albita. Fonte: Freeze e Cherry (2017).	42
Figura 13: Fluxograma das etapas de trabalho.	43
Figura 14: Localização das amostras na Bacia Paraná 3.	47
Figura 15: Classificação das profundidades de fluxo, de acordo com a distribuição estatística das profundidades de entrada de água.	50
Figura 16: Localização das seções geológicas para associação dos poços às unidades	

litogeoquímicas.....	51
Figura 17: Seções geológicas da Bacia Paraná 3.....	52
Figura 18: Seções geológicas da Bacia Paraná 3, com posicionamento dos poços de abastecimento.	52
Figura 19: Gráficos de concentrações de íons principais, SiO ₂ e Mn das Formações Pitanga e Paranapanema.	53
Figura 20: Exemplo da apresentação dos resultados em percentis, obtido para o elemento Sr nas formações Pitanga e Paranapanema.	53
Figura 21: Classificação dos percentis utilizados no zoneamento hidroquímico.	55

LISTA DE TABELAS

DISSERTAÇÃO

Tabela 1: Dados técnicos dos poços de água subterrânea	44
Tabela 2: Dados de entrada de água dos poços de água subterrânea	45
Tabela 3: Variáveis obtidas e equipamentos utilizados nas análises físico-químicas das águas subterrâneas.	48
Tabela 4: Classes de correlação.....	49
Tabela 5: Variáveis de destaque nas amostras da região NW/SE.	87

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO

Figure 1: Geological settings of the study area, based on Licht and Arioli (2018); structural lineaments from Athayde (2013).	59
Figure 2: Water and rock sample locations at Paraná 3 Basin.	61
Figure 3: Strong positive correlation coefficients among the physical-chemical variables.	66
Figure 4: Violin plots of the major ions at Paraná 3 Basin.....	68
Figure 5: Water types occurring at Paraná 3 Basin.	69
Figure 6: Piper diagram of the samples, identifying the different flow depths.	71
Figure 7: Water supply boreholes associated to the geological units at Paraná 3 Basin.	72
Figure 8: Cross-sections of Paraná 3 Basin, where the water supply boreholes are placed according to their geological context.....	73
Figure 9: Major ion chemistry and secondary compounds of Pitanga Formation.....	73
Figure 10: Major ion chemistry and secondary compounds of Paranapanema Formation.	74
Figure 11: Major ion chemistry and secondary compound medians of Pitanga and Paranapanema Formations.....	74
Figure 12: Fluoride percentiles at Pitanga and Paranapanema Formations.....	75
Figure 13: Percentiles of V (a), Nb (b) and As (c) at Pitanga and Paranapanema Formations.	76
Figure 14: Percentiles of Sr at Pitanga and Paranapanema Formations.	77
Figure 15: Percentiles of Ce (a) and Ti (b) at Pitanga and Paranapanema Formations.....	77
Figure 16: Percentiles of Ba (a) and Zn (b) at Pitanga and Paranapanema Formations.....	78
Figure 17: Percentiles of Pb at Pitanga and Paranapanema Formations.	78
Figure 18. Gibbs plot for the Paraná 3 Basin water samples.....	80
Figure 19: Transition of hydrogeochemical processes in the cation ternary diagram.	81
Figure 20: Mineral stability diagram with identification of the hydrogeochemical processes and their occurrence at Paraná 3 Basin.	82
Figure 21: Calcite saturation indices and their occurrence at Paraná 3 Basin.....	83
Figure 22: Correlation between Cl^- and NO_3^- . Highlight for the cloud with most samples associated.....	84

LISTA DE TABELAS

ARTIGO

Table 1: Variables and methods applied in the water analyses.	62
Table 2: Correlation classes.....	63
Table 3: Correlation coefficient matrix of the physical-chemical variables.	67
Table 4: Samples classified by flow depths.....	70
Table 5: Differences in the elemental concentrations of the samples BRA01 and GCU03.....	79

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	18
2 REVISÃO TEÓRICA	18
2.1 CONTEXTO FÍSICO REGIONAL.....	18
2.1.1 Aspectos geomorfológicos regionais.....	18
2.1.2 Aspectos geológicos regionais.....	19
2.1.3 Hidrogeologia do SASG.....	21
2.1.4 Hidroquímica do SASG.....	23
2.1.4.1 Condicionantes do quimismo do SASG	24
2.1.4.2 Variação da composição hidroquímica por profundidade de fluxo.....	26
2.1.4.3 Conectividade com aquíferos sotopostos	27
2.1.4.4 Influências antrópicas no quimismo do SASG.....	28
2.1.5 Uso e ocupação do solo na Bacia Paraná 3	28
2.2 EMBASAMENTO TEÓRICO SOBRE O TEMA DE ESTUDO.....	30
2.2.1 Aquíferos fraturados em rochas vulcânicas.....	30
2.2.2 Interação água-rocha.....	32
2.2.3 Processos hidrogeoquímicos.....	35
2.2.4 Representação e interpretação de dados hidroquímicos	37
2.2.4.1 Balanço iônico	37
2.2.4.2 Tratamento estatístico dos dados hidroquímicos.....	37
2.2.4.3 Cartografia hidroquímica.....	39
2.2.4.4 Diagramas de Piper e gráficos de estabilidade	40
3 MATERIAL E MÉTODOS	43
3.1 BANCO DE DADOS	43
3.2 CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA DA BACIA PARANÁ 3	48
3.5 INFLUÊNCIA DA PROFUNDIDADE DE FLUXO NO QUIMISMO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	49
3.4 CATEGORIZAÇÃO DOS POÇOS POR FORMAÇÃO GEOLÓGICA	50
3.6 PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS	54
3.7 ZONEAMENTO DE VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS NA BACIA PARANÁ 3	54
4 RESULTADOS	56

1. Introduction	56
2. Geological background.....	57
3. Hydrogeological background	59
4. Material and methods	60
4.1 Dataset	60
4.2 Groundwater chemistry	63
4.3 Flow depths classification	63
4.4 Conceptual geological model	64
4.5 Hydrogeochemical processes	64
5. Results and discussion.....	65
5.1 Dataset and statistical estimations	65
5.2 Correlation analysis	65
5.3 General groundwater chemistry.....	68
5.4 Flow depths characteristics.....	70
5.5 Water-rock interaction.....	72
5.6 Hydrogeochemical processes	79
5.6.1 Hydrogeochemical processes by flow depths.....	80
5.6 Anthropic influences in the water chemistry	84
6. Conclusions	85
7. Acknowledgments	86
4.1 RESULTADOS COMPLEMENTARES	87
4.1.1 Zoneamento físico-químico	87
4.1.1.1 Região NW / SE	87
4.1.1.2 Região de Pato Bragado	88
4.1.1.3 Região Norte da Bacia Paraná 3	89
REFERÊNCIAS.....	90
APÊNDICE 1: SUPPLEMENTARY MATERIAL 1 – RESULTS OF WATER CHEMICAL ANALYSES OF SUPPLY WELLS.....	97
APÊNDICE 2: SUPPLEMENTARY MATERIAL 2 – STATISTICS OF WATER PHYSICAL-CHEMICAL VARIABLES.	100
APÊNDICE 3: SUPPLEMENTARY MATERIAL 3 - VIOLIN PLOTS OF PHYSICAL- CHEMICAL PARAMETERS, SECONDARY COMPOUNDS AND TRACE ELEMENTS OF PARANÁ 3 BASIN GROUNDWATER.	102
APÊNDICE 4: SUPPLEMENTARY MATERIAL 4 - BOXPLOTS OF THE	

PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS, CLASSIFIED BY FLOW DEPTHS AT PARANÁ 3 BASIN.....	103
APÊNDICE 5: SUPPLEMENTARY MATERIAL 5 - BOXPLOTS OF THE PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS, CLASSIFIED BY GEOLOGICAL FORMATIONS AT PARANÁ 3 BASIN.....	106
APÊNDICE 6: SUPPLEMENTARY MATERIAL 6 – GEOLOGICAL LOG OF SANEPAR BOREHOLES WITH GEOLOGICAL INFORMATION.	109
APÊNDICE 7: ZONEAMENTO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA BACIA PARANÁ 3.	110

1 INTRODUÇÃO

Os constituintes químicos da água subterrânea fornecem informações acerca de sua história geológica, de sua ação no solo e rocha durante o fluxo subterrâneo, da ocorrência de depósitos minerais (Freeze e Cherry, 1979), da interferência de atividades humanas, entre outros aspectos. A química da água subterrânea reflete a composição dos minerais dissolvidos, através da interação água-rocha. Temperatura, pH, Eh, atividade biológica e profundidade do nível freático são alguns dos fatores que também podem afetar a composição da água (Hem, 1985; Appelo e Postma, 1993). Nos aquíferos vulcânicos, as reações químicas são restritas às descontinuidades, pois a circulação e o armazenamento da água estão condicionados à presença de fraturas (Custodio, 2003).

Conforme a água se desloca das zonas de recarga para as de descarga ao longo das linhas de fluxo, em diferentes profundidades, sua composição é alterada por vários processos geoquímicos (Freeze e Cherry, 1979). Dessa forma, a hidroquímica do aquífero geralmente apresenta as seguintes transformações, partindo dos fluxos rasos aos profundos: variações intensas a nenhuma variação na qualidade da água, águas poluídas a não poluídas, composição ácida a básica, óxica a anóxica-metanogênica, ausência de reações de troca de base a significativa troca de base, composição doce a salobra (Stuyfzand, 1999). Nesse sentido, o estudo hidrogeoquímico busca caracterizar e quantificar as principais propriedades e componentes químicos da água subterrânea, em busca de relacioná-los com os fatores observados no meio físico (Santos, 2000). Entre outros fatores, esta abordagem demanda uma série de análises químicas realizadas a partir de amostras de água de um conjunto representativo de poços de uma área.

A região da Bacia Hidrográfica Paraná 3 (BP3), oeste do Paraná, contempla um aquífero fraturado vulcânico, com arcabouço geológico das rochas do Grupo Serra Geral, Subgrupo Centro-Norte, incluindo as Formações Pitanga e Paranapanema, as quais se diferenciam principalmente por suas características litogeoquímicas (Licht, 2018). Para avaliar a qualidade da água, seu entendimento com vistas ao gerenciamento dos recursos hídricos, é fundamental investigar as propriedades hidrogeoquímicas do aquífero, abordando seus aspectos composicionais ao longo das profundidades de circulação.

Esta pesquisa tem como hipótese que a composição química da água e os processos hidrogeoquímicos atuantes no Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) variam em função da profundidade de circulação, e que essas diferenças devem refletir a litogeoquímica do SASG. Dessa forma, o principal objetivo desta pesquisa foi estabelecer assinaturas hidrogeoquímicas,

de diferentes profundidades de fluxo, em duas formações geológicas (Pitanga e Paranapanema), que compõem o Grupo Serra Geral no estado do Paraná.

A fim de atingir o objetivo proposto, o trabalho seguiu algumas etapas específicas, que estão descritas abaixo:

- (i) Determinar as assinaturas químicas nas diferentes profundidades de circulação das águas no aquífero;
- (ii) Compreender a evolução dos processos hidrogeoquímicos no aquífero, considerando também fatores antrópicos neste processo.

A área de estudo abrange uma extensão de 8.127,6 km², e está delimitada pelas latitudes 24°01'S e 25°35'S e pelas longitudes 53°26'O e 54°37'O (Ministério do Meio Ambiente, 2015), incluindo 29 municípios paranaenses (Figura 1).

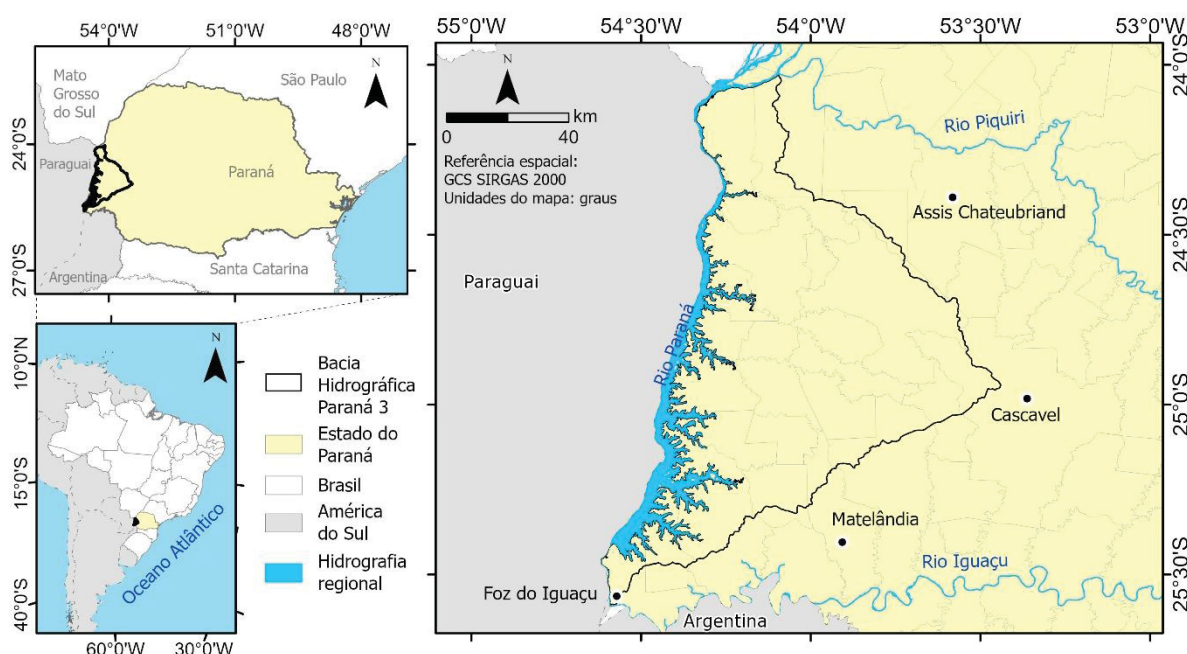


Figura 1: Localização da Bacia Hidrográfica Paraná 3. Fontes da base cartográfica: IBGE (2019); LAGEAMB – UFPR (2020); LPH (2021).

O SASG é uma das principais fontes de abastecimento de água no estado do Paraná, atendendo mais de 70% dos núcleos urbanos do estado (CBHBP, 2014). Sua hidrogeoquímica tem sido estudada por vários autores, como Bittencourt et al. (2003), Athayde et al. (2012), Bonotto (2012), Bortolin et al. (2014), Gastmans et al. (2016), Carasek et al. (2020), Santos et al. (2020), entre outros, que demonstram a predominância de águas tipo Ca-HCO₃ e Ca-Mg-HCO₃ (bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas cálcicas-magnesianas), com expressividade do tipo Na-HCO₃ (bicarbonatadas sódicas) na Bacia Paraná 3 (Athayde et al., 2012).

1.1 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação foi estruturada em 5 capítulos, os quais seguem o modelo proposto pelo Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Paraná. Os capítulos são os seguintes:

- Capítulo 1: Introdução, contendo: (i) tema da dissertação, (ii) hipótese e objetivos, e (iii) estrutura da dissertação;
- Capítulo 2: Revisão teórica, contendo: (i) aspectos geomorfológicos, (ii) geologia regional, (iii) hidrogeologia e hidroquímica do SASG e (iv) uso e ocupação do solo na Bacia Paraná 3;
- Capítulo 3: Material e métodos empregados no trabalho;
- Capítulo 4: Resultados, apresentando o artigo intitulado “Integration of water / rock interaction and anthropic signatures in a fractured volcanic aquifer, Serra Geral Aquifer System, southern Brazil” e resultados complementares. O artigo ainda não apresenta a formatação necessária para uma revista específica, no que se refere ao número de páginas, formatação de figuras e síntese dos resultados;
- Capítulo 5: Considerações finais e referências bibliográficas. Após as referências, foram adicionados 6 apêndices, dos quais 5 contêm o *Supplementary material* do artigo apresentado no Capítulo 4.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 CONTEXTO FÍSICO REGIONAL

2.1.1 Aspectos geomorfológicos regionais

A Bacia Paraná 3 está localizada na unidade morfoescultural do Terceiro Planalto Paranaense (Maack, 1968, como citado em MINEROPAR, 2006) e na unidade morfoestrutural Bacia do Paraná (Mineropar, 2006). Na região, predominam relevos de dissecação baixa a média, topos alongados e aplainados, vertentes convexas, com vales em V.

A bacia incorpora também regiões das sub-unidades morfoesculturais denominadas Planalto de Campo Mourão, Umuarama, Cascavel, São Francisco, Foz do Iguaçu, Baixo Iguaçu e Planícies Fluviais (MINEROPAR, 2006). De acordo com EMBRAPA (1979) a declividade

da Bacia Paraná 3 possui classes que variam de plano a montanhoso. A declividade influencia diretamente na taxa de infiltração do SASG. De acordo com Athayde (2013), a predominância de feições de baixa declividade favorecem uma maior produtividade dos poços, visto que áreas com baixa dissecação possuem menor taxa de erosão, baixa velocidade de escoamento superficial e maior potencial de infiltração, o que favorece a recarga do SASG. A Figura 2 representa as classes de declividade e as classes geomorfológicas da Bacia Paraná 3.

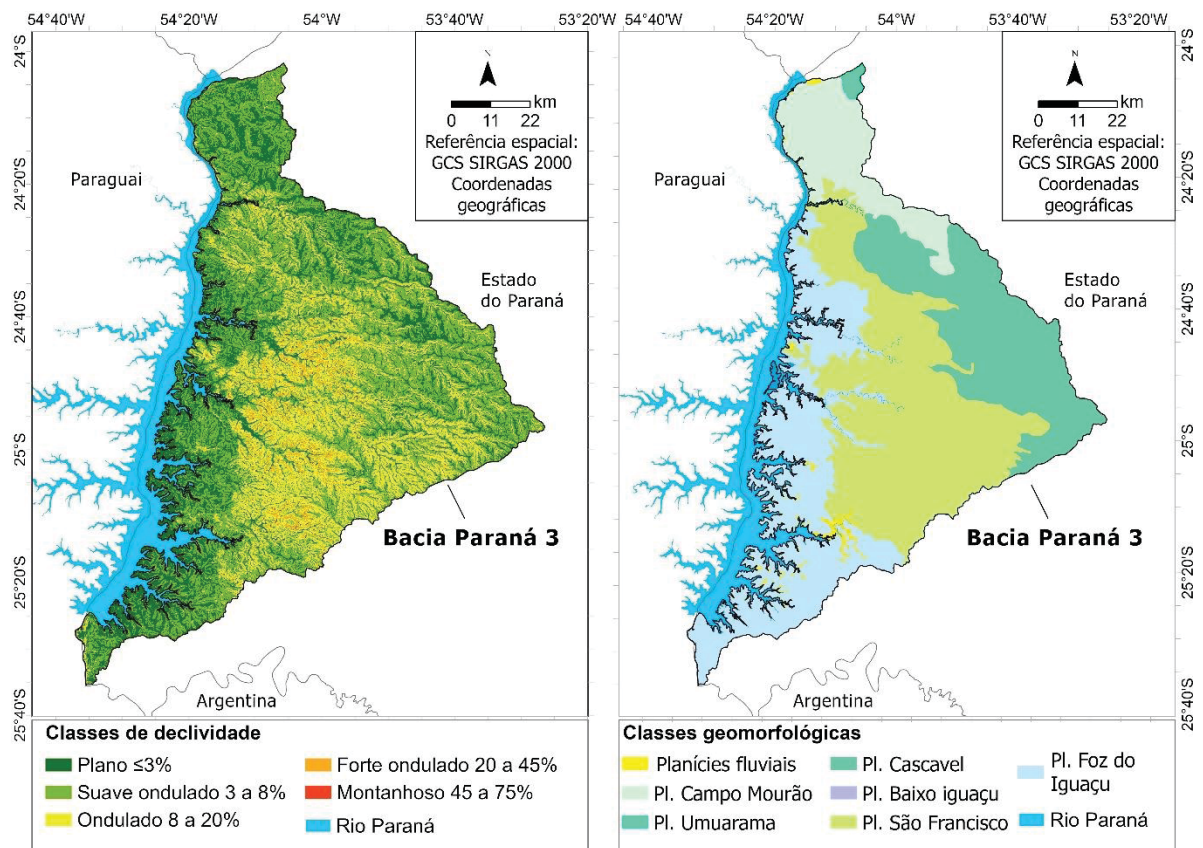


Figura 2: Classes de declividade e geomorfológicas da Bacia Paraná 3. Fontes: Embrapa (1979), MINEROPAR (2006), INPE (2008) e IBGE (2019).

2.1.2 Aspectos geológicos regionais

De acordo com Licht e Arioli (2018), o Grupo Serra Geral abrange cerca de 75% da Bacia do Paraná na América do Sul. Isso corresponde a $1,2 \times 10^6 \text{ km}^2$, ocorrendo desde o sul do estado de Goiás até o rio da Prata, no Uruguai. Também ocorre na Argentina e no Paraguai. Suas rochas extrusivas têm 1.722 m de espessura, observada no poço 2-CB-001A SP, no sudeste do estado de São Paulo, que é a máxima registrada para o Grupo Serra Geral. No Brasil, o Grupo Serra Geral abrange os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Minas Gerais, Rio de Janeiro, Mato Grosso e Goiás.

No estado do Paraná, as rochas do Grupo Serra Geral ocorrem em dois subgrupos: Serra Geral Sul (S) e Centro-Norte (CN). O Subgrupo Serra Geral CN ocupa uma área de 115.775 km² no estado, incluindo a área de estudo, localizada na região oeste do Paraná (Figura 3). O Subgrupo Serra Geral Sul não ocorre na Bacia Paraná 3.

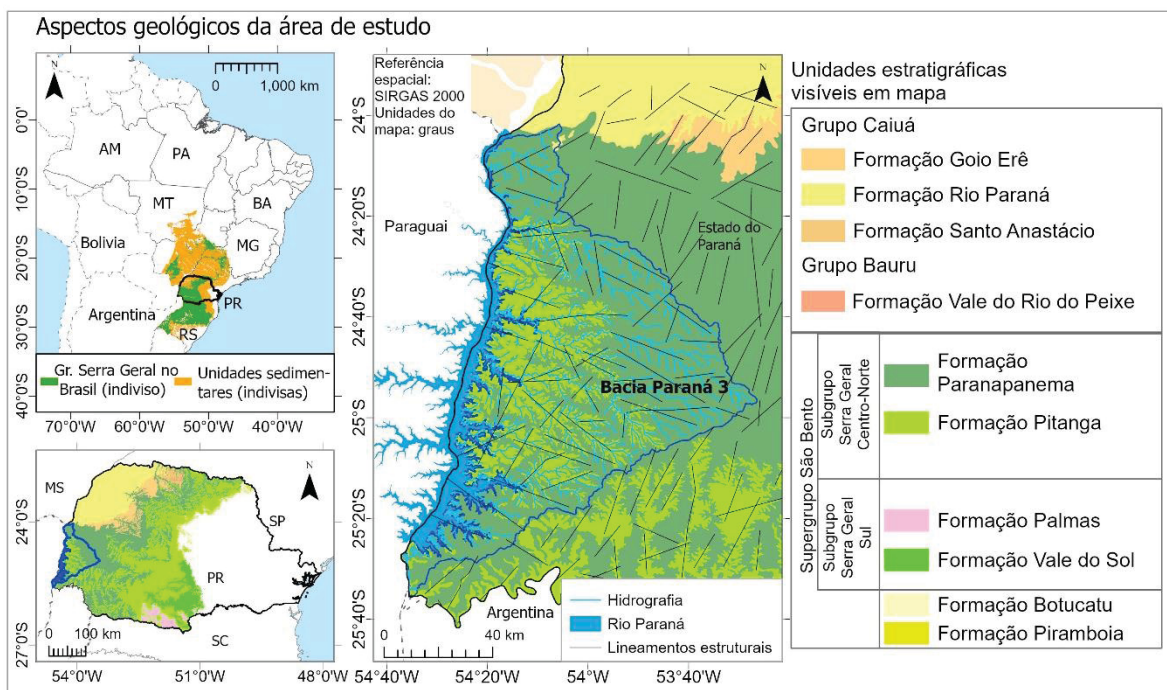


Figura 3: Aspectos geológicos da área de estudo (Licht e Arioli, 2018); lineamentos estruturais obtidos de Athayde (2013).

A Formação Pitanga compõe a base do Subgrupo Serra Geral CN, majoritariamente composta por derrames básicos faneríticos a hipohialinos. Predominam as rochas do Tipo 4 (baixos Si e Zr, altos Ti e P), de acordo com a estratigrafia geoquímica proposta por Licht (2018). Alguns depósitos vulcanoclásticos ocorrem intercalados aos derrames de basalto e andesi-basalto. Derrames de basalto hipohialino compõem os membros Três Pinheiros, Assaí e Santa Amélia. A Formação Pitanga também integra derrames de filiação ácida, agrupados nos membros Guarapuava, Salto do Apucarantina e Ourinhos. Estes não ocorrem na BP3, que contém apenas os termos básicos desta unidade geológica, sem a ocorrência de basaltos hipohialinos (Licht e Arioli, 2018). O Tipo 4 caracteriza-se pelo enriquecimento em elementos incompatíveis, indicando contaminação crustal, que ocorreu durante a ascensão magmática (Licht, 2018; Gomes et al., 2018). Os conteúdos em F, Ba, Ce e Nb possuem valores válidos maiores que o limite de identificação (>LID) em água subterrânea e podem ser utilizados para investigar uma potencial distinção entre a Formação Pitanga e a Formação Paranapanema na água.

A Formação Paranapanema posiciona-se acima da Formação Pitanga, e constitui o topo

do Subgrupo Serra Geral CN, e tem predominância dos Tipos geoquímicos 1 CN (com baixo Ti), e Tipo 3 (com alto Ti), ambos com baixos Si, Zr e P (Licht, 2018). A unidade contém derrames de basaltos toleíticos, com algumas ocorrências de pegmatitos básicos e raros depósitos vulcanoclásticos. Está subdividida nos membros Salto do Lontra e Santa Amélia. Na BP3, o Membro Salto do Lontra ocorre nas cidades de Matelândia, São Miguel do Iguaçu e Marechal Cândido Rondon. A Formação Paranapanema apresenta concentrações elevadas em elementos compatíveis (como Cr, Ni, V, Au, Pt e Pd), e possui baixos teores em incompatíveis (por exemplo F, Ba, Ce e Nb). Estes aspectos são característicos de pouca contaminação crustal e preservação do magma toleítico primitivo. A maior parte das Formações Pitanga e Paranapanema ainda permanece indivisa (Licht e Arioli 2018), incluindo a maior parte da área de estudo.

2.1.3 Hidrogeologia do SASG

As rochas do Grupo Serra Geral formam o arcabouço geológico do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG). Devido à natureza vulcânica das rochas, o SASG é anisotrópico, fissural, e descontínuo (Celligoi e Duarte, 1997), devido às suas fraturas horizontalizadas, relacionadas aos derrames tabulares e estruturas de fluxo magmático, e verticalizadas, originadas em processos tectônicos (Athayde, 2008).

No estado do Mato Grosso do Sul, Lastoria et al. (2006) afirmam que há alta heterogeneidade nos parâmetros hidráulicos do aquífero, devido às suas discontinuidades. No município de Campo Grande foi obtida a vazão média de 21,88 m³/h. Foram observadas temperaturas de 24 a 28 °C, pH entre 5,5 e 7,8 e condutividade elétrica (CE) de até 300 µS.cm⁻¹ (baixa mineralização). As águas são geralmente bicarbonatadas cálcio-magnesianas, e os autores associam a ocorrência de termos sódicos à influência do Sistema Aquífero Guarani (SAG).

Poços do SASG em Ribeirão Preto, nordeste do estado de São Paulo, apresentam vazão média de 81,67 m³/h. Para esta região, é apresentado um modelo de circulação onde as fraturas horizontais e parte das verticais (tectônicas) estão interconectadas (Fernandes et al., 2006). Gastmans et al. (2016) corroboram a afirmação de que as águas do SASG possuem baixa salinidade e pH variando de neutro a alcalino. Os principais tipos químicos de água identificados por estes autores foram bicarbonatadas cálcio-magnesianas e bicarbonatadas sódicas.

De acordo com Machado e Freitas (2000), na região oeste de Santa Catarina, foi obtida

a vazão média de 8,5 m³/h, com predomínio de 2 m³/h. As águas também apresentam baixa salinização, com CE de até 377,0 µS/cm. Predominam águas bicarbonatadas sódicas e magnésio-sódicas. Os autores chamam a atenção para a ausência de termos cálcicos ou cálcio-magnesianas, que são de comum ocorrência no SASG.

No estado do Rio Grande do Sul, Bettliolo (2006) descreve que os poços do SASG possuem menor produtividade em relação ao SAG, na região nordeste. Contudo, as vazões do SASG na região apresentam boa potencialidade, conforme exposto por Freitas et al. (2012), que apresentam vazão média de 15,31 m³/h. Os autores também destacam as características de baixa salinidade e baixos pH para o SASG na região. As águas são classificadas principalmente em bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas e bicarbonatadas sódicas.

O SASG constitui-se em uma das principais fontes de abastecimento público, doméstico e para desenvolvimento de atividades agropecuárias (Reginato e Strieder, 2006), nos estados onde ocorre. Assim como nos outros estados, o SASG também é uma das principais fontes de água para abastecimento no estado do Paraná. Em 2014, sua produção foi de 85.199.437 m³, representando 57,07% da água subterrânea obtida pela Companhia de Saneamento do estado (SANEPAR), de acordo com Athayde e Athayde (2015). Sua vazão máxima corresponde a 190 m³/h no estado. A região da BP3 tem uma das maiores produtividades no estado do Paraná, com uma vazão mediana de 45 m³.h⁻¹ e capacidade específica de 3.3 (m³.h⁻¹).m⁻¹ (Ministério do Meio Ambiente, 2015).

O SASG é condicionado à ocorrência das estruturas geológicas, associadas ao resfriamento vulcânico e eventos tectônicos relacionados às deformações que atuaram na Bacia do Paraná desde o Cretáceo inferior (Athayde et al., 2012). Segundo Athayde (2008), a circulação e o armazenamento de água no aquífero ocorrem nessas fraturas, que são sub-horizontais e verticais. Brechas associadas a depósitos vulcanoclásticos da Formação Pitanga também podem aumentar a permeabilidade, como geralmente ocorre em tais litotipos (Custodio, 2003). Athayde e Athayde (2015) mencionam que a recarga e a mistura de água de fluxos de lava distintos ocorrem através de estruturas verticais. Portanto, interpreta-se que as fraturas verticais e horizontais podem representar mecanismos de conectividade hidráulica.

A ocorrência de descontinuidades verticalizadas também influencia o nível potenciométrico do Sistema Aquífero Guarani (SAG), que está logo abaixo do SASG. Em alguns casos, as estruturas geológicas podem colocar o nível potenciométrico do SAG acima do nível do SASG. Segundo Oliveira e Vieira (2010), em regiões confinadas do SAG, onde este nível é superior ao aquífero basáltico, há mistura de águas, mudando as características hidroquímicas. Um exemplo é o poço tubular de Marechal Cândido Rondon, onde ocorre esta

situação, e há fluxo ascendente do SAG para o SASG (Athayde et al., 2014a).

O SASG é considerado regionalmente como aquífero livre, porque seu nível potenciométrico acompanha a topografia do terreno (Athayde et al., 2012). É principalmente recarregado por águas pluviais, em áreas onde o relevo é geralmente plano ou com baixa declividade, com cobertura vegetal considerável, o que favorece a recarga (CBHBP, 2014). O fluxo regional do SASG no estado do Paraná ocorre de leste para oeste/noroeste, em direção às áreas de descarga no rio Paraná e, secundariamente, no rio Paranapanema (Athayde et al., 2012).

2.1.4 Hidroquímica do SASG

Athayde (2013) classificou as águas do SASG no Paraná, de acordo com quatro grupos hidroquímicos distintos: águas tipo bicarbonatadas, carbonatadas, sulfatadas e nitratadas. Predominam as águas bicarbonatadas cálcicas, seguidas pelas bicarbonatadas sódicas. O autor separou o SASG no estado em quatro compartimentos hidroestruturais, sendo eles: compartimento Maringá, Campo Mourão, Foz do Areia e Foz do Iguaçu (Figura 4).

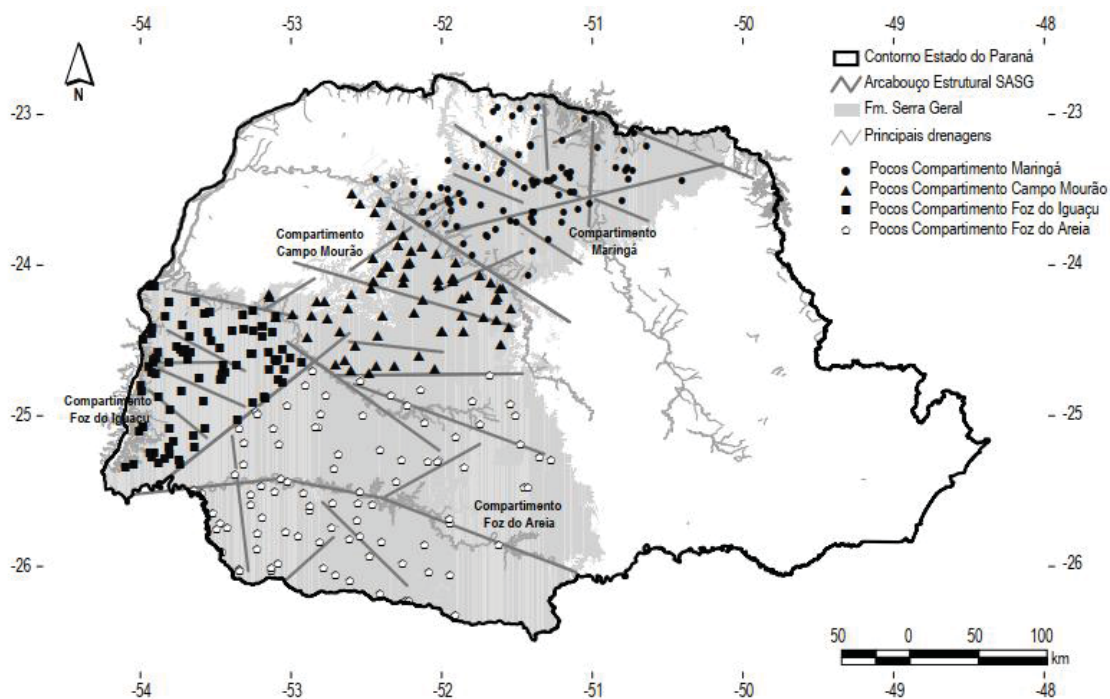


Figura 4: Compartimentos hidroestruturais do SASG no estado do Paraná, de acordo com Athayde (2013).

A Bacia Paraná 3 está inserida no compartimento Foz do Iguaçu. Neste compartimento, de um total de 91 amostras, predominam águas bicarbonatadas cálcicas, mas há mais expressividade de águas bicarbonatadas sódicas, ocorrendo também águas cálcio-sódicas, carbonatadas sódicas, bicarbonatadas sódio-cálcicas e cálcio-magnesianas. São raras a sulfatada

sódica e a bicarbonatada-carbonatada sódica. O fluoreto tem mais expressividade neste compartimento, tendo sido detectado em 27 poços (Athayde, 2013).

O compartimento Foz do Iguaçu também possui pH mais elevado, é mais enriquecido em sódio e sulfato. Por outro lado, o conteúdo em cálcio, magnésio, potássio, cloreto, nitrato e fosfato são os menores, comparados às medianas de todo o SASG. As relações catiônicas predominantes correspondem a $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$, $\text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. Em relação aos ânions, ocorrem as relações $\text{HCO}_3^- \gg \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. Athayde (2013) associa a maior concentração de sódio à área de descarga regional, localizada próxima a este compartimento, que representa fluxos de maior tempo de trânsito e profundidade.

Não há variação acentuada de temperatura no SASG (22.5 – 26°C), o que não gera correlações significativas desta variável com outros parâmetros físico-químicos (Bonotto, 2012).

Santos et al. (2020) destacaram como os principais condicionantes do quimismo das águas do SASG, a recarga meteórica (influência de processos naturais e antrópicos), a alteração de rochas básicas e os fluxos ascendentes de aquíferos sedimentares sotopostos (Figura 5). Áreas de descarga do aquífero são as que melhor refletem os atributos geoquímicos das rochas do SASG, devido ao prolongado tempo de interação água-rocha, proporcionado principalmente pelos fluxos regionais.

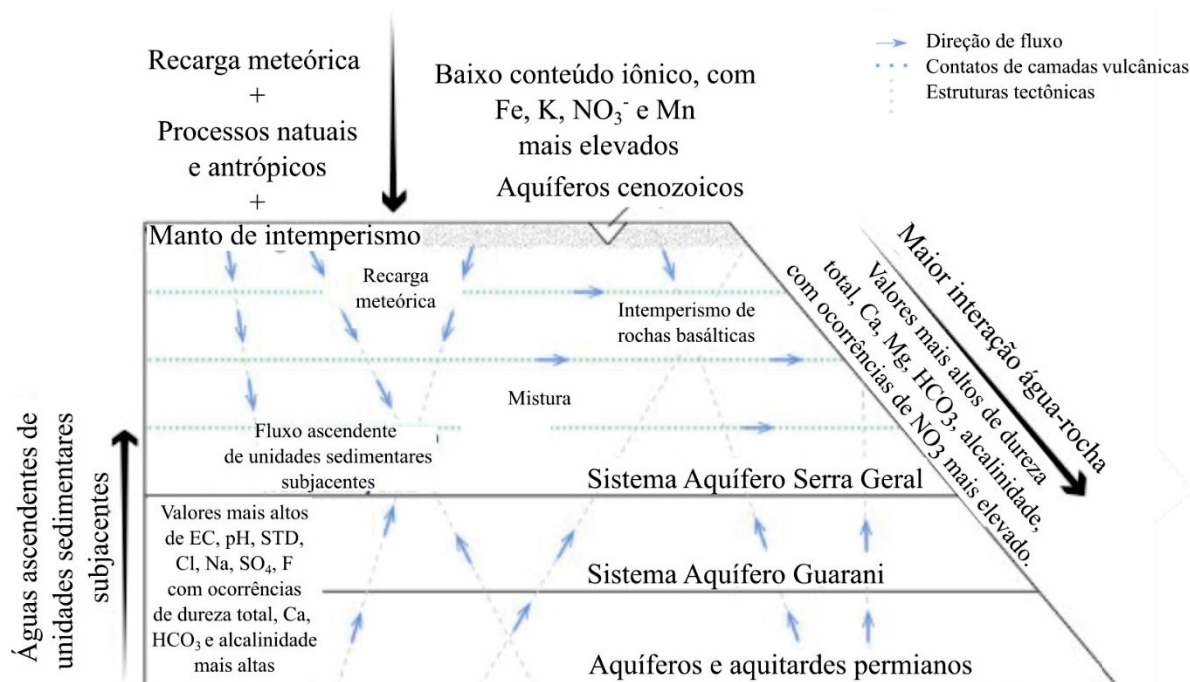


Figura 5: Principais condicionantes do quimismo das águas do SASG (Adaptado de Santos et al., 2020).

2.1.4.1 Condicionantes do quimismo do SASG

De acordo com Athayde (2013), a relação iônica $\text{HCO}_3^- / \text{SiO}_2$ nas águas do SASG indica predomínio de alteração de silicatos como origem para os compostos e íons dissolvidos em água. O bicarbonato também se associa à percolação de águas superficiais nas áreas de recarga, oriundo da combinação da água com o CO_2 nos solos, e da dissolução de silicatos e carbonatos secundários presentes na rocha, quando em subsuperfície. O CO_3^{2-} é detectável a partir do pH 8,3. Acima deste valor, o pH condiciona a ocorrência do íon CO_3^{2-} e a depleção de Ca^{2+} , como consequência da precipitação de calcita (Bittencourt et al., 2003).

Em geral, o Ca^{2+} é o cátion mais abundante no SASG, removido dos plagioclásios e minerais ferromagnesianos das rochas do SASG. A solubilidade de Ca^{2+} relaciona-se às espécies carbônicas dissolvidas na água, como H_2CO_3^* , HCO_3^- e CO_3^{2-} (Bittencourt et al., 2003). O cálcio do SASG também pode ser proveniente da dissolução de calcita e de outros silicatos, de acordo com os valores da relação $\text{Ca}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$ (Tomasi, 2018).

Ambientes alcalinos elevam a relação $\text{Na}^+ / \text{Ca}^{2+}$, devido à insolubilização do cálcio e do magnésio. Como essa relação também é observada no SAG, as composições com tendência para o polo sódico sugerem influências de fontes infrabasálticas, e teores mais elevados de magnésio podem ser apenas relacionados com os basaltos (Bittencourt et al., 2003).

Athayde (2013) relata o predomínio de minerais ferromagnesianos (olivinas, piroxênios), indicado pela relação $\text{SiO}_2 / (\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-)$, como fonte de sódio nas águas. Essa relação é dominante nos compartimentos hidroestruturais Maringá e Campo Mourão. Contudo, em Foz do Iguaçu e Foz do Areia, há mais poços com resultados da relação iônica indicando troca catiônica como fonte de sódio. A relação $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$ demonstra que a fonte de sódio também pode estar associada à albita e ou troca iônica. De acordo com Teixeira et al. (2021), a falta de correlação entre cálcio e alcalinidade corrobora a ocorrência dos processos de troca iônica. Além disso, esses processos só ocorrem quando há pouca ou nenhuma correlação entre sódio e cloreto e a alcalinidade possui afinidade com sódio, o que é amplamente observado no compartimento Foz do Iguaçu. Tais características confirmam que os compartimentos Foz do Iguaçu e Foz do Areia são áreas de descarga, fluxos mais profundos e maior tempo de trânsito no aquífero (Athayde, 2013).

A partir das relações entre $\text{HCO}_3^- / \text{SiO}_2$ e $\text{Mg}^{2+} / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, obtém-se que a origem do magnésio nas águas deve-se ao predomínio do intemperismo de minerais ferromagnesianos, (Athayde, 2013). Bertolo (2006) menciona que seu enriquecimento em fluxos rasos também pode estar associado à processos de evaporação.

Bittencourt et al. (2003) comenta que a solubilidade de SiO_2 varia proporcionalmente à

temperatura, mas que por volta de 20 °C, este composto ocorre comumente em concentrações acima do equilíbrio com o quartzo (10 ppm). Além disso, o pH também tem maior influência em valores mais altos (pH > 9), segundo Fritz (1981). Dessa forma, a maioria das águas que interagem com os basaltos tende a precipitar sílica, como quartzo, calcedônia ou outros silicatos, mas esta reação ocorre de forma mais lenta que o intemperismo da rocha.

2.1.4.2 Variação da composição hidroquímica por profundidade de fluxo

De acordo com Athayde e Athayde (2015), no estado do Paraná predominam poços com entradas de água mais superficiais, com mediana de 77 metros, e 3º quartil de 114 metros, apesar de atingirem até 306 metros de profundidade. Vazões maiores ($> 42,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) são associadas a profundidades entre 100 e 150 metros. A capacidade específica diminui com a profundidade do poço, sendo associada à provável ação da pressão litostática no fechamento de aberturas com o aumento da profundidade.

As correlações hidroquímicas do SASG indicam correspondência entre a composição das águas com as profundidades de fluxo (Athayde, 2013). O autor apresenta a tendência de aumento de sólidos totais dissolvidos com o aumento do pH, que acompanha a profundidade de circulação. O sódio também apresenta tendência geral de aumento com a profundidade. Essas variações físicas e hidroquímicas relacionam-se ao fluxo regional da água subterrânea, a partir da borda da Bacia do Paraná em direção a oeste (Bonotto, 2012).

Em fluxos locais do SASG (profundidades rasas), as águas subterrâneas possuem composição similar às superficiais, onde predomina o íon bicarbonato. No geral, a evolução de cátions é mais variável do que a de ânions, devido à troca iônica, precipitação e outros processos hidrogeoquímicos (Teixeira et al., 2021). Sistemas locais caracterizam-se por águas frias com pH abaixo de 7, alto oxigênio dissolvido e baixas condições de Eh, baixa salinidade, baixo conteúdo em elementos secundários e traços. As temperaturas da água subterrânea são geralmente baixas ($\sim 21,0^\circ\text{C}$). Neste sistema local, há contribuições de efluentes domésticos e industriais, então os íons NO_3^- e Cl^- podem ser usados como suporte adicional na separação dos fluxos. Fluxos intermediários apresentam temperatura moderada (entre 23 e 27 °C), de acordo com Carrillo-Rivera et al. (2007).

O fluxo regional tem mais enriquecimento de sódio, com temperaturas mais elevadas ($> 27^\circ\text{C}$), pH acima de 7, oxigênio dissolvido baixo ou inexistente, valores negativos de Eh. Também possuem salinidade mais alta, maior concentração em elementos secundários e traços do que o sistema de fluxo local (Carrillo-Rivera et al., 2007).

2.1.4.3 Conectividade com aquíferos sotopostos

Em relação ao Sistema Aquífero Guarani (SAG), as características hidroquímicas variam de acordo com sua compartimentação estrutural e grau de confinamento. Segundo Hindi (2007), as águas variam de bicarbonatadas cálcicas a sódicas para sulfatadas sódicas das zonas de baixo a alto confinamento. Águas mistas também são encontradas, como bicarbonatada cálcica-sódica, bicarbonatada-sulfatada sódica ou sulfatada-cloretada sódica, entre outros, condicionadas também por fatores lito-estruturais locais.

De acordo com Teixeira et al. (2021), o sulfato não é abundante no SASG, visto que este composto está restrito à dissolução de minerais presentes em amígdalas, como a gipsita. O autor destaca que não foi verificada uma correlação entre sulfato, alcalinidade e cálcio no SASG, corroborando sua baixa ocorrência. Contudo, algumas concentrações mais altas de sulfatos também são encontradas, e, assim como o flúor, podem tornar as águas inadequadas ao consumo humano (Bittencourt et al., 2003). Concentrações de sulfato acima de 5 mg.L^{-1} provavelmente indicam proveniência da Formação Pirambóia (unidade sedimentar sotoposta ao SASG, integrante do SAG), visto que no ambiente desértico de deposição dos arenitos Botucatu/Pirambóia houve deposição de precipitados salinos, incluindo sulfatos (Teixeira et al., 2021).

Onde o nível de captação do SASG é próximo ao nível potenciométrico do SAG, há um aumento de águas salinas do SAG para o SASG. A recarga ascendente ocorre principalmente devido à influência de falhas que facilitam a subida de águas salinas. É difícil ocorrer alta salinidade onde a frequência de fraturas é baixa e não há uma falha regional que cruza todas as unidades e tenha fraturas menores associadas (Teixeira et al., 2021).

Tomasi (2018) afirma que altas concentrações de sódio nas águas do SASG podem ser consideradas anômalas, devido à sua ausência na estrutura de minerais solúveis que preenchem fraturas e amígdalas nas rochas vulcânicas do SASG. As correlações positivas entre alcalinidade e sódio, bem como entre sódio e STD podem estar relacionadas à influência direta de aquíferos permocarboníferos situados abaixo do SASG, pois nestas unidades, sódio e STD são elevados. O flúor também apresenta correlação positiva com o sódio, sendo atribuído à aquíferos como da Formação Irati ou o Sistema Aquífero Fraturado Pré-Cambriano (SAFPC), por este autor. De acordo com Amaral (1967), a Formação Irati é composta principalmente por folhelhos e rochas carbonáticas. Contempla argilas montmoriloníticas, que propiciam o acúmulo de elementos traços em sua estrutura. O SAFPC possui águas bicarbonatadas cálcicas,

cálcica-sódicas e sódicas (Santos, 2017; Roque, 2019). Variações incluem composições cloretada-bicarbonatada cálcico-sódica, com enriquecimento em cloreto, sulfato, sódio, cálcio e magnésio (Santos, 2017).

Athayde et al. (2014a) mencionam que o nível potenciométrico do SAG acima do SASG favorece a mistura de águas, as quais possuem pH e temperatura mais elevados, e são enriquecidas em sódio, cloreto, sulfato e carbonato. Destaca-se que a temperatura dos poços do SASG com provável conectividade apresenta mediana de 23,4 °C, superior à de todo o SASG (22,6 °C). Visto que o SAG possui temperaturas de até 65 °C no estado do Paraná e o SASG tem temperaturas geralmente abaixo de 25 °C, os autores propõem que a mistura de águas tende a elevar a temperatura do SASG. No extremo oeste do estado, próximo ao rio Paraná, localizam-se as áreas com maior possibilidade de mistura de águas, principalmente em cotas inferiores a 300 m.

2.1.4.4 Influências antrópicas no quimismo do SASG

De acordo com Bertolo (2006), o principal indicativo de contaminação antrópica é a presença de NO_3^- , principalmente em concentrações elevadas. Este íon está relacionado à utilização de fertilizantes, sistemas sépticos e precipitação atmosférica. Sua correlação positiva com Cl^- e PO_4^{3-} , e a ocorrência de um amplo intervalo de concentração destes compostos no SASG, indicam que suas origens estão relacionadas a atividades humanas (Gastmans et al., 2016).

Em águas subterrâneas mais superficiais do SASG, o sódio é principalmente associado a contaminações antrópicas, podendo estar presente em poços pouco profundos e águas com pouco tempo de residência (Bittencourt et al., 2003). Porém, quando a molaridade de Na^+ e Cl^- é diferente, com Na^+ superior a Cl^- , as fontes de sódio e cloreto também são distintas (Teixeira et al., 2021), não correspondendo a uma evolução hidroquímica natural do aquífero. Em Gastmans et al. (2016), esta afirmação é corroborada pela baixa correlação entre Cl^- e Na^+ observada no aquífero.

2.1.5 Uso e ocupação do solo na Bacia Paraná 3

De acordo com CBHBP (2014), a região oeste do Paraná é bastante ocupada por povos oriundos de um excedente populacional rural, causado por um processo de minifundização e ampliação de grandes propriedades dedicadas à pecuária, que começou no Rio Grande do Sul,

por volta da década de 1930. A região também foi influenciada por diversos fatores que ocorreram no final do século XX, onde houve aumento da urbanização devido à mecanização da agricultura e o incentivo para o cultivo das culturas temporárias de soja, milho e trigo. A população que não migrou para outros estados do país e regiões do estado, se deslocou para áreas urbanas de municípios da própria região. Isso deu uma característica heterogênea para a região da bacia, com algumas áreas com grande ocupação urbana e densidade populacional, e outras regiões ainda bastante rurais. O uso das terras da BP3 é predominantemente agrícola, mas ocorrem outros usos em áreas com baixa aptidão para esta atividade, como pastagem artificial e campos, cobertura florestal, áreas urbanas, represas, uso misto, entre outros (Figura 6).

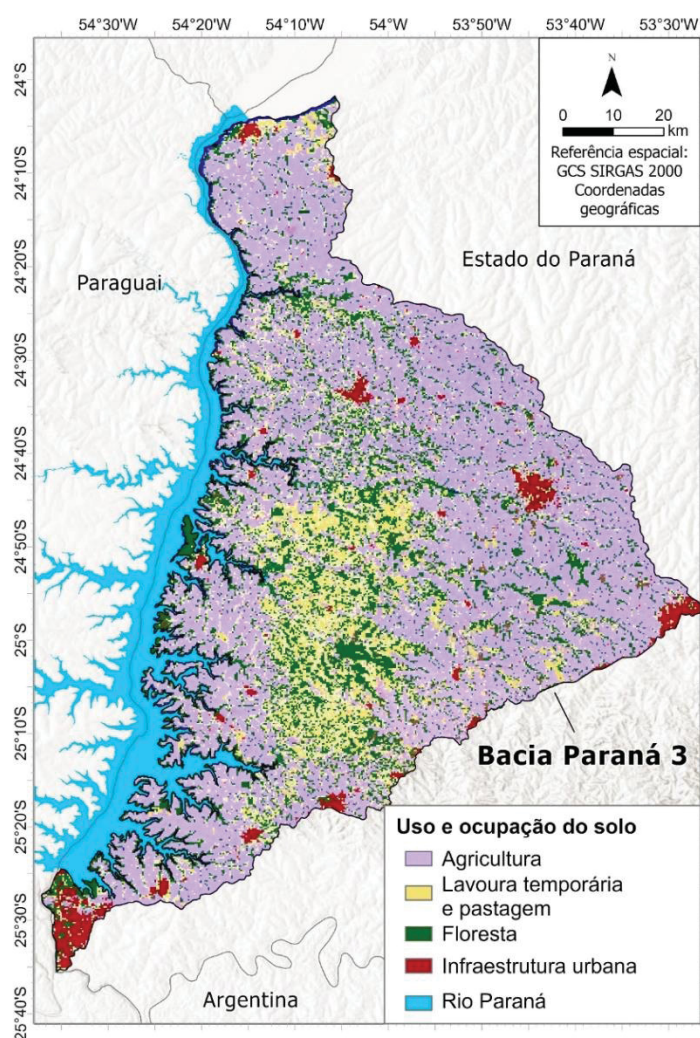


Figura 6: Classes de uso e ocupação do solo na Bacia Paraná 3 (Mapbiomas, 2019).

Como a BP3 constitui área importante para a agricultura no estado do Paraná, destaca-se a potencial contribuição dos pesticidas, herbicidas e fertilizantes na água subterrânea. A constante exposição humana a estes compostos aumenta os índices de risco à saúde (Athayde

et al., 2014b), e há registros de maior incidência de abortos espontâneos (Zanchin, 2019) e más formações congênitas na região oeste do Paraná (Ibañez et al., 2019). O resultado da aplicação de fertilizantes pode aparecer como altos teores de nitrato e fosfato nas águas subterrâneas, bem como altas cargas de nutrientes em escoamentos de cursos de água superficiais (Fitts, 2013).

Normalmente, os produtos utilizados são compostos orgânicos que se biodegradam rapidamente. Contudo, alguns persistem e causam contaminação nas águas subterrâneas por áreas mais extensas. Como a atividade agrícola da região vem da década de 1960, alguns compostos hoje proibidos, eram aplicados, gerando estoque ambiental de produtos de baixa taxa de degradação.

2.2 EMBASAMENTO TEÓRICO SOBRE O TEMA DE ESTUDO

2.2.1 Aquíferos fraturados em rochas vulcânicas

Apesar de cerca de 95% da crosta terrestre ser composta de rochas ígneas (Hem, 1985), elas constituem a menor parte do ambiente dos aquíferos em relação às rochas sedimentares. Em sistemas aquíferos de rochas ígneas, as oportunidades de reações químicas entre água e rocha são restritas, devido à circulação e armazenamento da água ocorrer em fraturas, o que influencia no tempo de residência e no contato com a superfície de interação (UNESCO et al., 1996).

De acordo com Custodio (2003), na maioria dos casos, as rochas vulcânicas formam um ambiente anisotrópico, heterogêneo e descontínuo para as águas subterrâneas. Sua porosidade pode ser significativa, com exceção de formações vítreas e consolidadas. As rochas vulcânicas podem ser descritas como blocos menos permeáveis, separados por fraturas, camadas espessas ou ainda camadas sedimentares intercaladas. Em uma escala regional, as rochas vulcânicas podem ser uma aproximação de meios contínuos, anisotrópicos, com porosidade relativamente alta. A porosidade e a permeabilidade podem ser modificadas significativamente por faturamento geológico e por alteração. O efeito da alteração geralmente suaviza variações e diminui acentuadamente a condutividade hidráulica em regiões que passaram por injeções de fluidos hidrotermais e injeções magmáticas.

De acordo com Rebouças e Fraga (1988), o fluxo de águas subterrâneas em rochas vulcânicas no Brasil está relacionado à fatores genéticos e tectônicos. Os fatores genéticos condicionam a permeabilidade horizontal, enquanto os tectônicos as permeabilidades verticais, que intercomunicam as estruturas interderrames. Dessa forma, o meio apresenta uma condutividade hidráulica altamente variável e complexa. A circulação horizontal não é muito

efetiva, visto a ocorrência de materiais de alteração nos planos de fraturas. Por outro lado, as fraturas verticalizadas apresentam alteração reduzida e alimentam as diaclases horizontais subjacentes. No topo dos derrames do Grupo Serra Geral, ocorrem vesículas ou amígdalas, devido ao processo de degaseificação durante o resfriamento do magma. Quando os sistemas de fraturas conectam estes vacúolos, ocorrem excelentes condições de armazenamento da água subterrânea.

Ao serem comparadas a outras rochas cristalinas as rochas vulcânicas apresentam maior reatividade química, devido à presença de partículas finas, superfícies específicas extensas e abundância de vidro vulcânico. O fluxo da água subterrânea acentua o processo intempérico, o qual ocorre mais rápido conforme aumenta a temperatura. Em geral, as rochas vulcânicas possuem um conteúdo baixo em cloretos, sulfatos e outros solutos, mesmo que geradas em ambiente submarino (Custodio, 2003). Segundo o mesmo autor, em condições de baixas temperaturas, formam-se argilominerais, principalmente quando o CO₂ de formações profundas ou de vegetação em degradação ajudam a diminuir o pH alto da água. São então formadas esmectitas ou caulinitas se houver alta disponibilidade de CO₂. Com a ação da água mais acidificada, a rocha libera Na⁺ que se dissolve na água, em sua maioria, bem como parte do K⁺ e Mg²⁺, a depender do tipo de argilomineral que é formado.

Em locais de vulcanismo ácido, de magmas residuais evoluídos, podem ser concentrados elementos pesados incompatíveis. Quando estes são incorporados ao magma, eles podem se dispersar por grandes distâncias junto à queda de cinzas durante eventos altamente explosivos, comuns a este tipo de vulcanismo. Este processo elucidada a associação de cinzas vítreas alteradas rapidamente incorporadas aos sedimentos, o que pode produzir águas subterrâneas de baixa qualidade, pois as cinzas podem liberar concentrações relativamente altas de As e V (como ocorre nos pampas argentinos), ou mesmo de F (Custodio, 2003). No caso do flúor, sua incorporação em minerais é fortemente condicionada pela temperatura, pressão, pH e composição do fluido (Zhu e Sverjensky, 1991), e sua liberação para as águas subterrâneas ocorre por intemperismo químico, sendo fatores importantes a solubilidade e as reações de hidrólise. Caso a solubilidade dos minerais seja baixa, a maior parte do flúor permanece ligado aos argilominerais (Fraga, 1992; Nanni, 2008).

A origem do flúor nas águas do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) tem sido debatida em diversos trabalhos. Fraga (1992) lista os principais minerais que exercem influência sobre a composição da água subterrânea, sendo eles a fluorita, apatita, micas e argilominerais. A alta concentração de flúor nas rochas do Grupo Serra Geral, especialmente nas da Formação Pitanga, confere uma característica hidrogeoquímica às águas do SASG, também enriquecida

em flúor em regiões do interior do estado do Paraná. Devido a isso, a água de alguns poços tubulares não pode ser utilizada, pois sua concentração em fluoretos é prejudicial à saúde humana (Bittencourt et al., 2003; Licht et al., 2015)

2.2.2 Interação água-rocha

A composição química das águas pode ser modificada por processos de sorção e troca iônica, reações ácido-base e de oxirredução, precipitação de compostos durante concentração de evaporitos, misturas e diluições, entre outros (Freeze e Cherry, 1979; Faure, 1998). Dessa forma, espera-se uma correspondência geral entre a composição da água e dos minerais sólidos com os quais a água teve contato (Hem, 1985). Temperatura, pH, Eh, atividade biológica, profundidade do nível da água também influenciam no produto final (Hem, 1989; Appelo e Postma, 2005).

Além da influência direta dos minerais sobre a composição da água, o intemperismo químico também produz minerais secundários e/ou sólidos amorfos. Silicatos e óxidos minerais em contato com a água, liberam sílica dissolvida (H_4SiO_4) e cátions como Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} e K^+ . Formam-se produtos secundários quando há disponibilidade de alumínio e ferro nos minerais primários. Neste caso, podem surgir argilominerais com propriedades eletrostáticas favoráveis às reações de troca iônica que contribuem para a evolução química natural da água. Por exemplo, quando há intemperismo de biotita, formando caulinita, ocorre aumento da alcalinidade da solução (HCO_3^-). Em outro caso, quando há intemperismo de K-feldspato, formando óxido de ferro amorfo, observa-se aumento do pH (OH^-) da solução (Appelo e Postma, 2005). Essa mudança de pH influencia na taxa de ocorrência das reações químicas, pois quanto maior a concentração do íon H^+ , as reações ocorrem de forma mais rápida. Por outro lado, essa taxa é diminuída com o aumento da atividade de outros produtos dissolvidos (Schott et al., 2009). A Figura 7 demonstra alguns produtos esperados na concentração da água subterrânea, com formação de caulinita, baseado no mineral silicático que está sendo intemperizado.

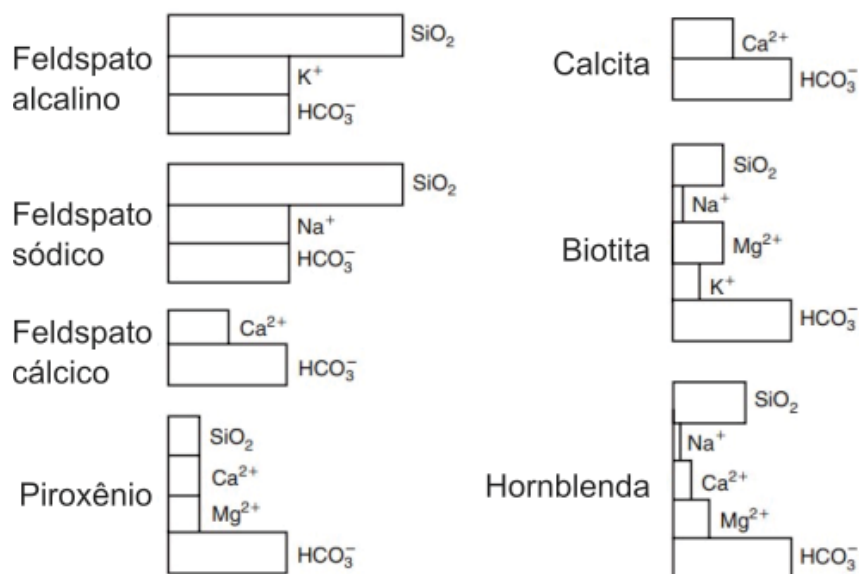


Figura 7: Composição hidroquímica de acordo com a alteração de diferentes minerais silicáticos para caulinita. Fonte: Appelo e Postma (2005).

Outros fatores de influência para as reações químicas são: (i) a área da superfície dos sólidos expostos por unidade de volume da solução, e (ii) as taxas de transporte de íons das superfícies dos sólidos, pelo movimento da água através das interfaces de interação. A taxa de reação em minerais solúveis é principalmente controlada por mecanismos de transporte, enquanto minerais insolúveis (silicatos como feldspatos, piroxênios e anfibólios) possuem taxas de reações controladas por reações de superfície. Em uma reação controlada pela superfície, a dissolução ou precipitação só ocorre em locais energeticamente favoráveis na superfície mineral. Dessa forma, íons ou átomos que não possuem outras unidades cristalinas ao redor, ou que apresentam baixa energia de ligação são os primeiros a serem liberados na solução. Da mesma forma, o crescimento de cristais ocorrerá preferencialmente nos locais onde muitas ligações podem ser estabelecidas (Appelo e Postma, 2005).

De acordo com Hem (1985), os minerais presentes nas rochas geralmente apresentam estabilidades diferentes, o que afeta sua solubilidade em água. Muitas vezes, os minerais mais influentes na composição química da água são constituintes minoritários nas rochas, como por exemplo o cimento carbonático de arenitos, cujo arcabouço é principalmente composto por sílica na forma de quartzo, mas as águas que interagem com eles são compostas principalmente por Ca²⁺ e HCO₃⁻.

Em intemperismo de minerais silicáticos, há primariamente adição de cátions e sílica na composição química da água. Quase todas as reações de intemperismo de silicatos consomem ácidos e aumentam o pH da solução, tendo como principal fonte de prótons o ácido carbônico

em ambientes subterrâneos. A degradação ativa de minerais silicáticos pode ser observada pela alta concentração de sílica nas soluções. Esta concentração é relativamente maior em rochas vulcânicas, como riolitos e basaltos, que contêm mais materiais reativos do que rochas com cristais mais desenvolvidos (Appelo e Postma, 2005). Quando há interação de água com feldspatos ricos em sódio, a quantidade de sílica produzida pelo íon de hidrogênio é maior em relação a outros minerais. Dessa forma, águas associadas com granito ou riolito tendem a apresentar maior concentração de sílica do que águas associadas com basaltos ou rochas ultrabásicas, pois nessas rochas, feldspatos ricos em sódio são raros ou ausentes (Hem, 1985).

De acordo com Appelo e Postma (2005), a sequência em que os minerais silicáticos são intemperizados é reflexo dos processos cinéticos de reações químicas que afetam a distribuição dos minerais silicáticos primários durante o intemperismo. O primeiro a reconhecer este comportamento foi Goldich, através de observações de campo. De acordo com a série de Goldich, os minerais mais instáveis sob condições de intemperismo na superfície terrestre são os que se formaram a mais altas temperaturas (olivina, Ca-plagioclásio, piroxênios, anfibólios, entre outros). A dissolução incongruente dos minerais silicáticos primários durante o intemperismo gera minerais secundários, como caulinita e óxidos de ferro. O termo “incongruente”, neste caso, abrange o efeito de precipitados (Hem, 1985). A Figura 8 demonstra alguns exemplos de alteração de minerais silicáticos, com produção do argilomineral caulinita.

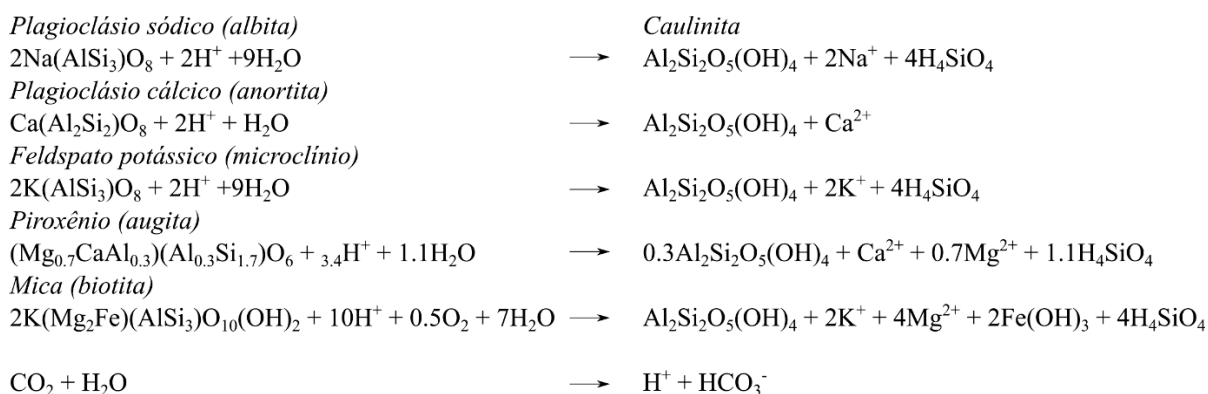


Figura 8: Reações de alteração de minerais silicáticos para a caulinita. Fonte: Appelo e Postma (2005).

Para aquíferos em regiões de rochas básicas, como a região da Bacia Paraná 3, quando houver condições físico-químicas favoráveis, é esperada uma presença significativa dos íons Fe^{2+} e Mg^{2+} na água subterrânea, visto que sua principal fonte nas águas deriva do intemperismo de piroxênios e anfibólios. Os minerais com cálcio e magnésio em sua composição também são fontes importantes para os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} nas águas destes aquíferos (Brantley, 2008).

2.2.3 Processos hidrogeoquímicos

De acordo com Hounslow (1995), através da análise de um conjunto de dados hidroquímicos, é possível deduzir, de forma aproximada, quais foram os processos atuantes durante a circulação da água no aquífero.

Em águas com $\text{pH} < 6$, a acidez pode dificultar as análises, pois argilominerais podem ser dissolvidos e liberar muita sílica e alumínio para a água. Por outro lado, em amostras com $\text{pH} > 6$, as concentrações dos íons devem ser convertidas para meq/L. A sílica deve ser convertida em mmol/L. Obtém-se o meq/L dividindo sua concentração em mg/L por seu peso equivalente, e a sílica por seu peso molecular. Algumas deduções de interpretação da origem e dos processos hidrogeoquímicos estão apresentadas na Figura 9.

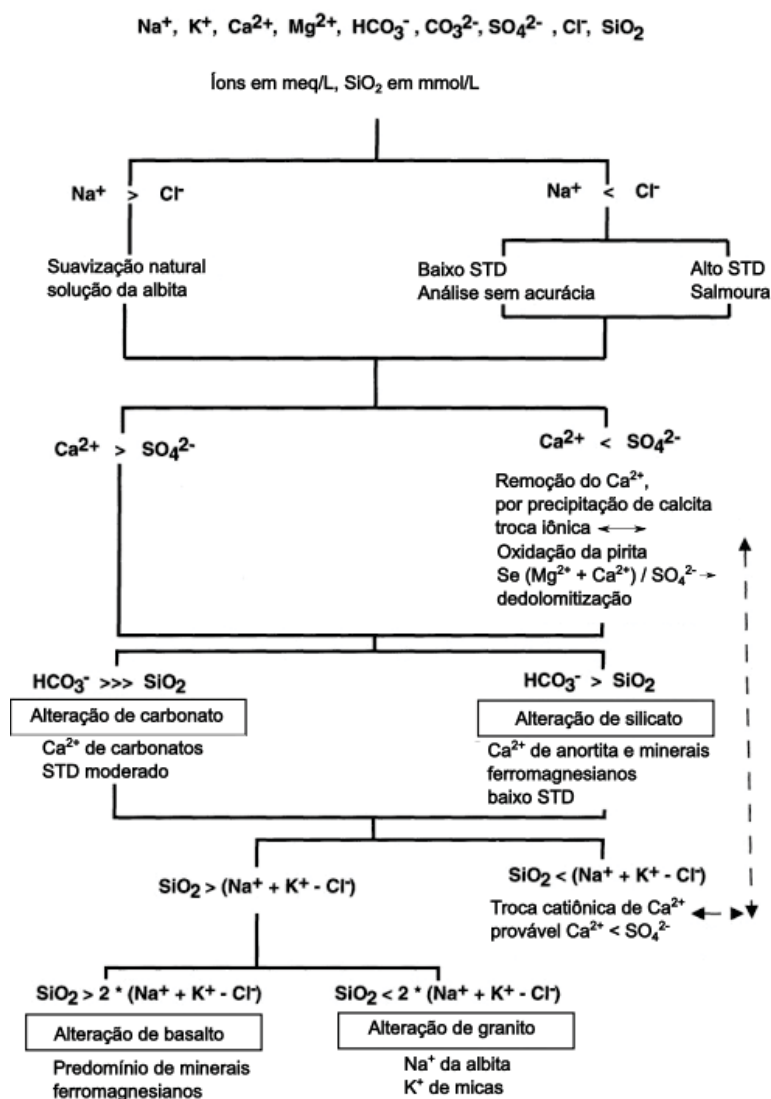


Figura 9: Deduções de interpretação das origens de compostos e dos processos hidrogeoquímicos atuantes. Fonte: Hounslow (1995).

Uma forma de avaliar a ocorrência de troca iônicas é através dos *chloro-alkali indices*, denominados CAI-1 e CAI-2, sugeridos por Schoeller (1977, como citado em Al-Ahmadi, 2013), onde se obtém informações sobre a troca iônica entre a água subterrânea e seu ambiente durante a residência ou circulação. Com concentrações expressas em epm, os índices podem ser positivos ou negativos. Se for positivo, significa que o Na^+ e o K^+ da água estão sendo trocados por Mg^{2+} e Ca^{2+} da rocha. Se negativo, indica que Mg^{2+} e Ca^{2+} da água estão sendo trocados por Na^+ e K^+ da rocha. Essas reações são expressas como:

$$\text{Chloro alkaline index (CAI 1)} = [\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)] / \text{Cl}^-$$

$$\text{Chloro alkaline index (CAI 2)} = [\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)] / (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{NO}_3^-)$$

Os índices de saturação (IS) fornecem informações importantes acerca do equilíbrio químico na composição das águas subterrâneas, resultado das condições de pH, pressão, Eh, bem como das interações com a rocha do meio. Uma das formas de se obter os índices de saturação é por meio do cálculo do produto de solubilidade (K) e do produto análogo das atividades iônicas (PAI) obtidas das análises de água. Por exemplo, para o mineral calcita, o K equivale a:

$$K_{\text{calcita}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \text{ (atividades em equilíbrio).}$$

Já o PAI, para o mesmo mineral, é obtido pela fórmula:

$$\text{PAI}_{\text{calcita}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \text{ (atividades na amostra de água).}$$

O índice de saturação, então, é o resultado da razão entre PAI e K. Seu resultado é obtido através da fórmula:

$$\text{IS} = \log (\text{PAI}/\text{K})$$

Dessa forma, quando o IS é igual a zero, significa que há equilíbrio entre o mineral e a solução. Resultados abaixo de zero indicam insaturação, e resultados acima de zero, saturação (Appelo e Postma, 2005). Essas relações controlam os tipos de minerais que se esperam precipitar ou dissolver durante a passagem da água pelo meio.

2.2.4 Representação e interpretação de dados hidroquímicos

2.2.4.1 Balanço iônico

De acordo com Hounslow (1995), a análise de qualidade tem por objetivo estimar a precisão e acurácia dos dados, sendo a precisão as distribuições ao redor da média (baixo desvio padrão), e acurácia é o quanto a análise é próxima do valor real. A acurácia é difícil de se obter, porém alguns métodos contribuem para garantir a qualidade dos dados.

Nesse sentido, o balanço iônico fornece informações acerca da neutralidade eletrônica da solução, o que é esperado para uma análise com boa acurácia. Nesta análise, a soma dos cátions em meq/L deve ser igual à soma dos ânions em miliequivalente por litro (meq/L).

Em geral, o resultado da diferença do balanço iônico (DBI) é expresso em porcentagem, segundo:

$$DBI = \frac{\Sigma C - \Sigma A}{\Sigma C + \Sigma A} * 100$$

onde ΣC é a somatória dos cátions e ΣA a somatória dos ânions.

Em geral, considera-se que o balanço calculado abaixo de 10% é de boa qualidade (Santos, 2000). Se o resultado estiver acima deste valor, pode ser que a (i) análise esteja sem acuraria, ou (ii) que outros compostos presentes não foram considerados, ou (iii) que a água tenha acidez elevada e os íons H^+ não foram incluídos, ou (iv) que compostos orgânicos estejam presentes em quantidades significativas.

2.2.4.2 Tratamento estatístico dos dados hidroquímicos

É importante conhecer o comportamento do conjunto de dados, para escolher os métodos de análise estatística mais apropriados ao objetivo do estudo. Em geral, dados físico-químicos apresentam algumas características em comum, que serão discutidos na sequência. Primeiramente, observa-se que valores negativos ou nulos em parâmetros hidroquímicos são raros, com poucas exceções. Quando há outliers, estes geralmente são positivos em dados de água. Os dados também apresentam tendência para assimetrias positivas, consequência de seus valores e outliers positivos. Consequentemente, distribuições normais são pouco observadas. Também são comuns dados abaixo ou acima do limite de detecção de equipamentos, representados, por exemplo, como $<0,001$ miligramas por litro ($mg.L^{-1}$) para arsênio. Outra

característica de um conjunto de dados físico-químicos é a possibilidade de ocorrer correlações entre os parâmetros. Algumas observações tendem a ser fortemente correlacionadas a outras, principalmente em regiões próximas geograficamente ou definidas por alguma característica do ponto de coleta (condições hidráulicas, contexto geológico, etc.). Dados hidroquímicos também dependem de outras variáveis, como a mudança de composição de acordo com o as zonas de recarga e descarga do aquífero (Helsel et al., 2020).

Considerando estes atributos dos dados físico-químicos obtidos em água subterrânea, a estatística é uma ferramenta importante para efetuar o tratamento de um conjunto de dados, a fim de obter o máximo de informações úteis possíveis. As amostras devem ser fidedignas e representativas da população total considerada. Dados que parecem suspeitos de erro ou alteração devem ser previamente corrigidos para não gerar erros nas interpretações dos produtos gerados. Os produtos dessas análises, apresentados geralmente em forma de tabelas e gráficos, estão no campo da estatística descritiva (Custodio e Llamas, 1983).

De acordo com Helsel et al. (2020), para observar distribuições de dados de forma individualizada, normalmente se usam histogramas, gráficos de quantis, diagramas de caixa (*boxplots*), gráficos de violino e gráficos de probabilidade. Histogramas são comumente utilizados para representar a distribuição tendência central, variabilidade e simetria do conjunto de dados hidroquímicos. Em um histograma, os dados são distribuídos em categorias de mesma amplitude. Estes gráficos são muito úteis para a representação de valores discretos, mas sua interpretação está limitada ao número de categorias selecionadas.

Os diagramas de caixa (*boxplots*) fornecem uma visualização útil e concisa da distribuição de um conjunto de dados, sendo possível obter a mediana dos dados, o intervalo interquartil, a assimetria e a presença de outliers. São bastante utilizados para comparar estes atributos entre vários grupos de dados. Em um diagrama de caixa padrão, os limites inferior e superior estendem-se além do intervalo interquartil (ou seja, $Q_3 - Q_1$) a não mais do que 1,5 vezes o comprimento da caixa. Os valores discrepantes são todos aqueles que ocorrem além destes limites. Estes diagramas são úteis para obter uma visualização simples dos dados, sem muita informação acerca das características da porção central dos dados. Não é possível saber se a função de densidade tem mais de uma moda (distribuição bimodal, por exemplo). Porém, com os gráficos de violino, essa integração de informações torna-se possível. Introduzido por Hintze e Nelson (1998), os gráficos violino combinam o diagrama de caixas com traçados da curva de distribuição de densidade (ou o histograma suavizado). Dessa forma, é possível observar os atributos dos dois gráficos em uma única figura (Figura 10).

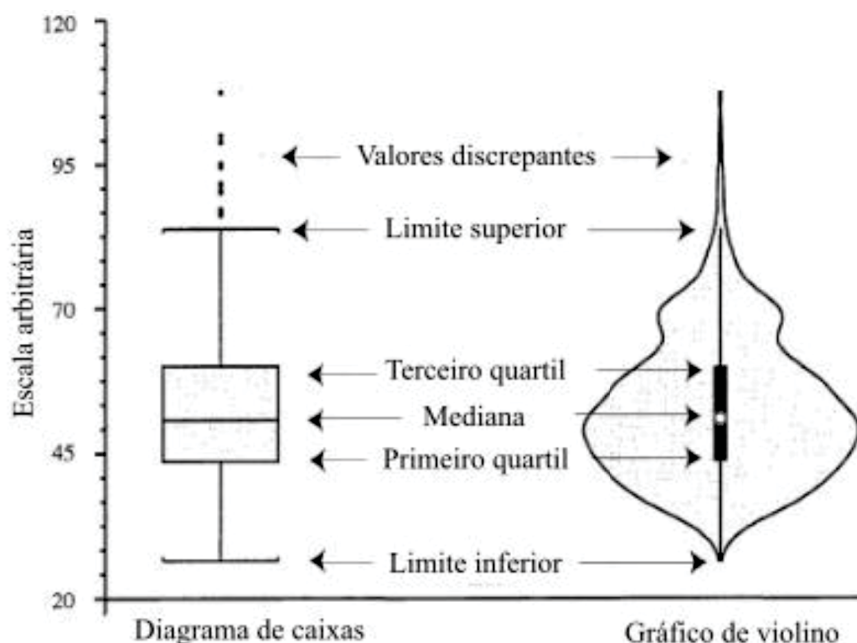


Figura 10: Comparação entre o diagrama de caixa e o gráfico de violino. Fonte: Hintze e Nelson (1998).

Outra abordagem, que integra os dados que se inter-relacionam em um conjunto de dados hidroquímicos é a análise de correlação. Em uma análise de correlação, é importante conhecer a força de associação entre as variáveis consideradas. Os coeficientes de correlação podem ser utilizados para determinar esta associação. Busca-se saber se há aumento ou diminuição de determinados parâmetros em relação ao aumento ou diminuição de outros. Destaca-se, porém, que a correlação entre variáveis não está necessariamente relacionada à mesma causa das mudanças observadas.

Os coeficientes são adimensionais, com escala entre -1 e 1. Quando não há correlação entre variáveis, este valor é igual a zero. Quando os valores de duas variáveis aumentam concomitantemente, obtém-se um coeficiente positivo. Por outro lado, quando um parâmetro diminui e outro aumenta ao mesmo tempo, o coeficiente é negativo.

Os dados podem apresentar correlações lineares ou não lineares. Para correlações lineares de dados com distribuições normais, o método de correlação mais utilizado é o de Pearson (coeficiente r). Para correlações não lineares, citam-se as correlações de Spearman (ρ) e de Kendall (τ). Estas duas baseiam-se nas classificações dos dados, e não nas suas observações. São classificações que resistem aos efeitos dos outliers e permitem a utilização de dados abaixo dos limites de detecção, o que é muito útil para análise de dados hidroquímicos (Helsel et al., 2020).

2.2.4.3 Cartografia hidroquímica

Ferramentas de sistema de informação geográfica (GIS) têm sido amplamente utilizadas em investigações hidrogeológicas. De forma específica, a integração de GIS com análises hidroquímicas, obtida através de mapeamentos hidroquímicos, contribuem para um melhor entendimento da qualidade da água subterrânea (Shah e Ahmad, 2015). A representação espacial dos dados hidroquímicos contribui para uma associação visual com informações referentes ao relevo, substrato rochoso, corpos hídricos, solos e uso e ocupação da terra (Silva e Dantas, 2010). A cartografia hidrogeológica é uma ferramenta útil para planejamento e desenvolvimento, assim como para a proteção ambiental no mundo todo (Mente, 2000).

A simbologia para representar as variações físico-químicas são diversas. Para alguns parâmetros, o mapa de contornos faz-se útil para uma melhor visualização de um parâmetro em específico (como condutividade elétrica ou sólidos totais dissolvidos, por exemplo). São mapas que dependem de técnicas de interpolação de dados e passam uma noção de continuidade daquele valor no espaço (Hounslow, 1995).

Se não há intuito de passar essa perspectiva de continuidade, os pontos podem ser representados com atributos apenas do local onde se encontram, cobrindo uma área pequena. Neste caso, o ponto tem a função de localizar a feição e expressar seu valor por magnitude ou importância. O uso das cores também deve ser considerado, pois facilita a leitura rápida dos dados, auxiliando o leitor a desenvolver um senso de analogia (Struckmeier e Margat, 1995).

A escolha das escalas de representação de dados também precisa ser adequada. Por exemplo, cita-se a escala de percentis, que auxilia a visualização de dados fortemente assimétricos, pois as cores representadas consideram as variações não lineares e facilitam a visualização de valores destacadamente baixos ou altos (MINEROPAR, 2001; BGS, 2012).

2.2.4.4 Diagramas de Piper e gráficos de estabilidade

O diagrama de Piper, proposto por Piper (1944), é bastante utilizado para a representação de dados hidroquímicos, uma vez que fornece informações sobre os íons principais e classificação das águas. Este diagrama combina triângulos de ânions e cátions, com uma linha de base comum. Nestes triângulos, são representados os valores dos íons principais em meq.L^{-1} transformados em porcentagem do total. Entre os triângulos, é apresentado um losango com seu maior eixo na vertical. No losango, os valores de cátions e ânions são reprojctados (Figura 11), e opcionalmente pode ser colocado um círculo ao redor de cada amostra, cujo diâmetro é proporcional ao seu valor de STD.

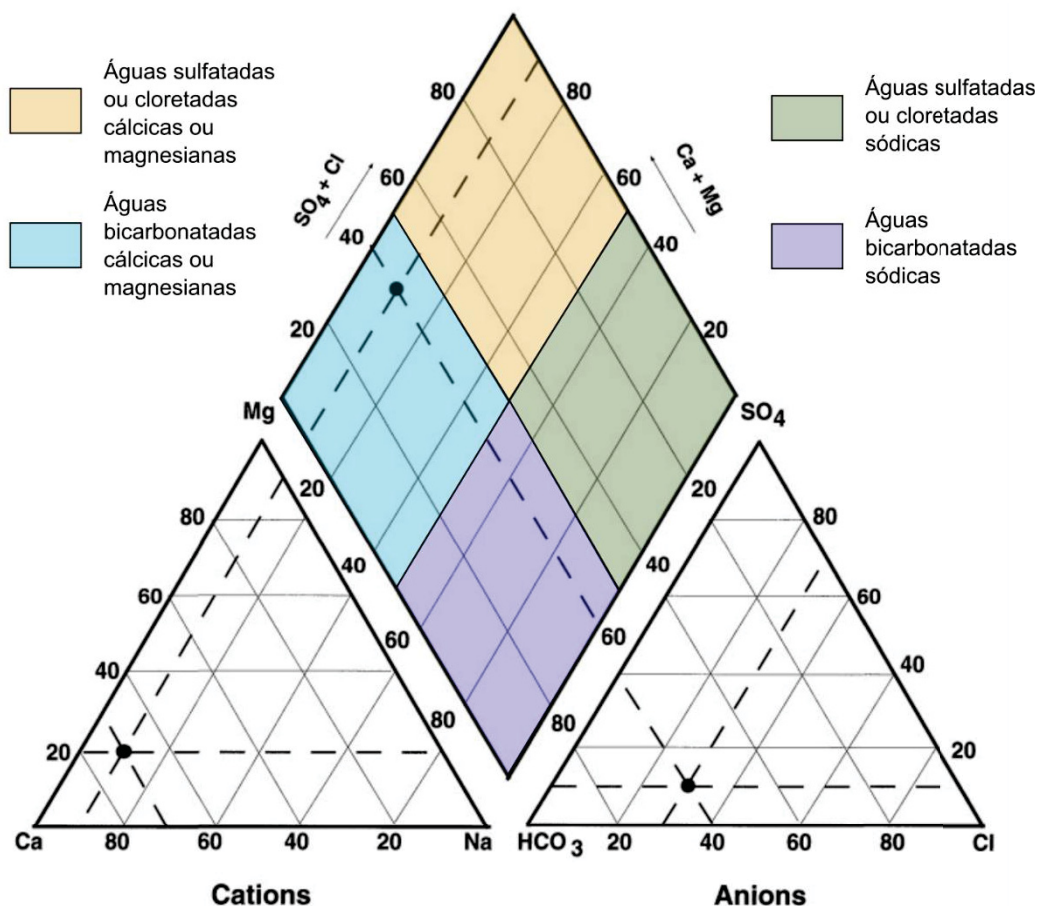


Figura 11: Representação de um diagrama de Piper. À esquerda, está o triângulo com a representação de cátions (70% Ca²⁺, 20% Mg²⁺, 10% Na⁺), e à direita, o de ânions (60% HCO₃⁻, 10% SO₄²⁻, 30% Cl⁻). No centro, apresenta-se o losango com a combinação dos íons, obtendo-se a classificação da amostra. Fonte: Hounslow (1995).

De acordo com os padrões observados no diagrama de Piper, é possível obter interpretações prévias acerca da origem das águas e dos processos que modificam sua composição química. Mas para complementar esta análise, há gráficos específicos que fornecem informações mais precisas sobre os processos hidrogeoquímicos e os produtos gerados.

Diagramas de estabilidade de minerais são bastante utilizados para a interpretação destes processos e produtos. Para compreendê-los, é necessário mencionar que quando os minerais atuam em reações químicas como reagentes, eles são considerados como instáveis. Por outro lado, os produtos são a forma estável da fase mineral.

Como exemplo, o gráfico da Figura 12 exhibe as relações de estabilidade entre gibbsita, Al₂O₃·H₂O; caulinita, Al₂Si₂O₅(OH)₄; Na-montmorilonita, Na_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O₁₀(OH)₂; e albita, NaAlSi₃O₈ (Freeze e Cherry, 1979).

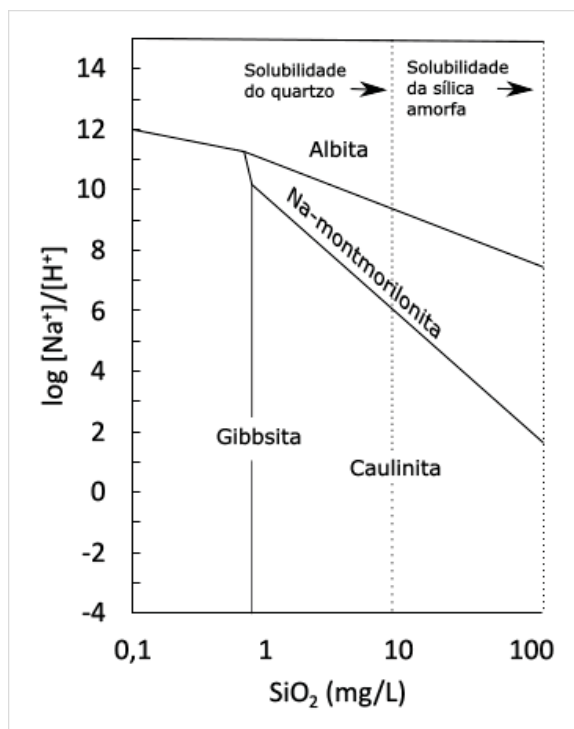
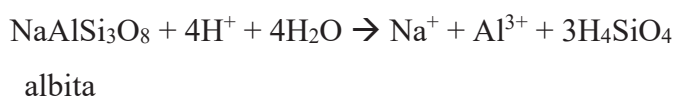


Figura 12: Gráfico de estabilidade entre gibbsita, caulinita, Na-montmorilonita e albita. Fonte: Freeze e Cherry (2017).

No intemperismo de rochas silicáticas, onde há reações incongruentes, é comum a formação de óxidos, hidróxidos, argilominerais ou zeólitas (Faure, 1998). Segundo Appelo e Postma (2005), a estabilidade destes minerais na água subterrânea pode ser obtida pelo seu estado de saturação. Por exemplo, para a albita, obtém-se:



A ação das massas para esta reação segue a equação:

$$\text{Log } K = \log[\text{Na}^+] + \log[\text{Al}^{3+}] + 3\log[\text{H}_4\text{SiO}_4] + 4\text{pH}$$

Em pHs neutros, a concentração de Al^{3+} é muito baixa e difícil de ser obtida, além disso, hidróxidos de alumínio presentes na água podem não ter sido completamente removidos. No caso da albita, é difícil contemplar todas as variáveis que afetam o estado de saturação em um gráfico de estabilidade, mas para contornar estes problemas, é assumido que todo o Al^{3+} é preservado no produto de alteração (Appelo e Postma, 2005).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para atingir os objetivos propostos, o trabalho foi dividido em etapas. Primeiramente, foram realizadas estimativas estatísticas e distribuição cartográfica das variáveis hidroquímicas, que levaram a uma caracterização físico-química da Bacia Paraná 3. Essa caracterização foi subdividida em profundidades de fluxo, a fim de perceber as alterações composicionais ao longo da circulação subterrânea. Com as assinaturas hidroquímicas por profundidade de fluxo e o auxílio de seções geológicas, o estudo focou na interação água-rocha, buscando descrever as contribuições de cada unidade geológica no quimismo da água do SASG. Também foram descritos os processos hidrogeoquímicos atuantes na bacia, com ênfase na sua evolução por profundidades de circulação. A Figura 13 apresenta um fluxograma das etapas realizadas.

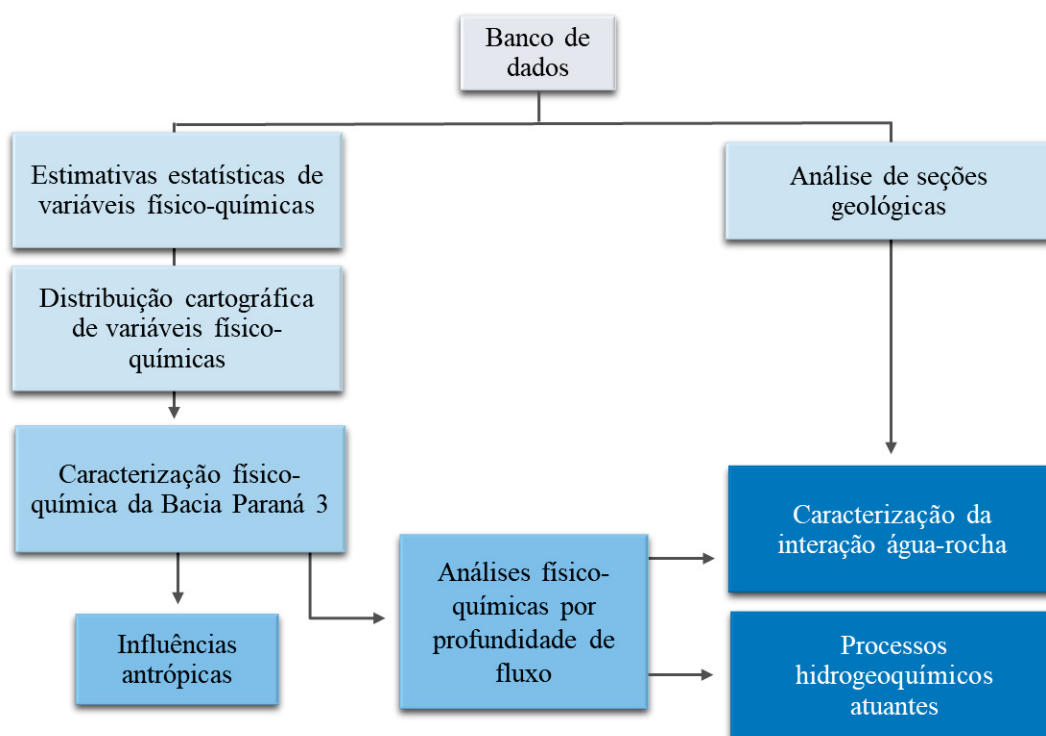


Figura 13: Fluxograma das etapas de trabalho.

3.1 BANCO DE DADOS

A fim de comparar a composição química das rochas das Formações Pitanga e Paranapanema, foram obtidas as medianas de dados químicos de 24 amostras de rocha de superfície e de 398 análises de rochas de calha (fragmentos de rocha) pertencentes a 4 poços perfurados na região da Bacia Paraná 3 (30 fragmentos do poço CA, 155 do poço COPACOL, 117 do poço LAR e 37 do poço Bourbon). Estes dados foram fornecidos pelo Instituto Água e

Terra (IAT). Foram considerados os elementos e óxidos que possuem valores detectados nas águas subterrâneas, que são SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, As, B, Ba, Cr, Cr, F, Ge, Li, Mo, Nb, Pb, Pd, Rb, Sb, Se, Sn, U e W. Em adição, foram obtidas análises de difração de raio-X de amostras de calha do poço COPACOL (município de Cascavel-PR), das profundidades 362-370 m (Formação Paranapanema), 1080-1090 m, 1090-1098 m e 1114-1110 m (Formação Pitanga), a fim de analisar os argilominerais em equilíbrio com as amostras de água.

Para as análises hidroquímicas, foram utilizadas 35 análises químicas de água, obtidas em poços de abastecimento da Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) e de sistemas autônomos de abastecimento. Os dados técnicos desses poços estão listados na Tabela 1. Os campos não preenchidos referem-se à falta de dados nos relatórios técnicos.

Tabela 1: Dados técnicos dos poços de água subterrânea

POÇO	PROFUN- DIDADE (m)	NÍVEL ESTÁTICO (m)	VAZÃO m³/h	CAPACIDADE ESPECÍFICA (m³/h/m)
BRA01	100	15	66	
GBB01	200	23,91	20	0,39
GCU01	192	7,74	267	29,88
GCU02	250	11	52	
GCU03	80	10,83	6	3,89
GCU04	150	6,7	92,88	20
GCU05	150	23,32	27,54	0,27
GCU06	150	45,89	44	2,37
GCU07	78	15,65	70	55,81
GCU08	57	14,56	8	33,35
OCO01	234	21,6	50	1,1
OCO02	247	108,45	60	
OCO03	154	6,55	50	3,54
PAR01	123	60		
PCU01	150	9,69	23	
SFF01	80	12	32,84	2,98
SFF02	110	31,85	30	7,93
SFF03	76	0,75	40	8,49
SFF04	150	46,14	60	11,54
SFF05	150	7,8	44	1,1
SFF06	80	8,4	84	30
SFV01	117	16,58	100	2,07
SFV02	150	11,76	50	30,77
SFV03	129	35	45	2,39
SFV04	80	15,86	35	1,9
SFV05	100		4	

POÇO	PROFUN- DIDADE (m)	NÍVEL ESTÁTICO (m)	VAZÃO m³/h	CAPACIDADE ESPECÍFICA (m³/h/m)
SFV06		28,3		
SFV07	172			
SJV01	80	2,8	70	
SJV02				
SLZ01	100	1,32	35,4	
SLZ02	90	20	22	
TAT01	81	8,55	170	
TAT02	143	21,08	16,3	0,43
XOR01	300	29,21	10,5	0,126

Fonte: Sanepar (2019).

A Tabela 2 apresenta os dados de entrada de água dos poços, com destaque para as mais profundas, que foram utilizadas no trabalho.

Tabela 2: Dados de entrada de água dos poços de água subterrânea

POÇO	EA* MAIS PROFUNDA (m)	EA 1 (m)	EA 2 (m)	EA 3 (m)	EA 4 (m)	EA 5 (m)
BRA01	120	84	120			
GBB01	78	48	78			
GCU01	82	29	82			
GCU02	180	82	180			
GCU03	58	17	46	58		
GCU04	41	18	41			
GCU05	140	15	140			
GCU06	136	45	136			
GCU07	56	21	56			
GCU08	54	17,5	54			
OCO01	156	42	78	156		
OCO02	155	50	85	155		
OCO03	134	13	30	64	86	134
PAR01	100	100				
PCU01	116	17	76	116		
SFF01	43	43				
SFF02	43	43				
SFF03						
SFF04	138	64	138			
SFF05	114	24	114			
SFF06	39	31	39			
SFV01	108	84	108			
SFV02	80	44	55	80		
SFV03	108	108				
SFV04	52	45	52			

POÇO	EA* MAIS PROFUNDA (m)	EA 1 (m)	EA 2 (m)	EA 3 (m)	EA 4 (m)	EA 5 (m)
SFV05						
SFV06	108	60	108			
SFV07	162	162				
SJV01	40	32	40			
SJV02						
SLZ01	60	30	60			
SLZ02	43	12	25	43		
TAT01	75	29	57	75		
TAT02	110	110				
XOR01	192	38	114	126	186	192

Fonte: Sanepar (2019).

Nota: * Entrada de água.

Os procedimentos de coleta de água seguiram as diretrizes apresentadas no Guia nacional de coleta e preservação de amostras (ANA, 2011). As amostras foram obtidas em uma única tomada, pois o bombeamento dos poços é constante. As amostras foram acondicionadas em plásticos de polietileno e, imediatamente após a coleta e obtenção de parâmetros de campo, foram refrigeradas para minimizar alterações químicas. As amostras destinadas aos ensaios de metais foram preservadas com a adição de ácido nítrico a 10%.

A Figura 14 demonstra a localização das amostras de rocha e de água na Bacia Paraná 3.

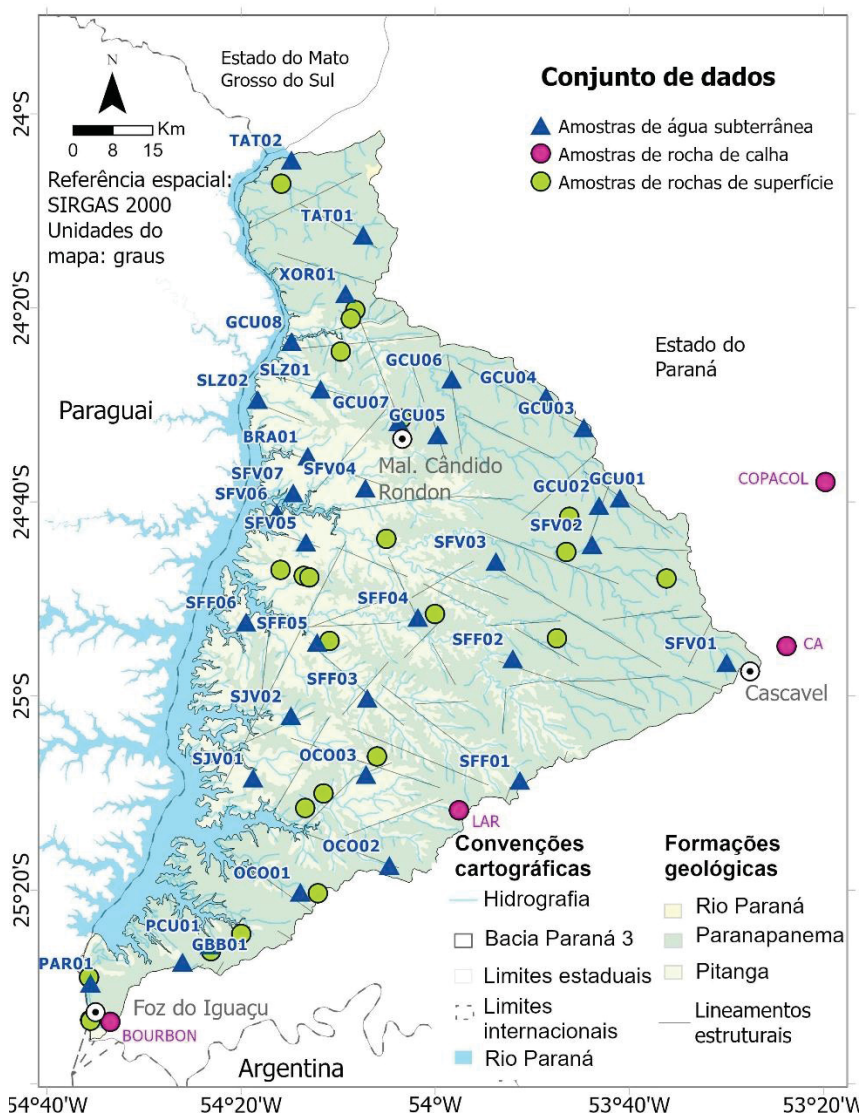


Figura 14: Localiza o das amostras na Bacia Paran  3.

As análises hidroquímicas foram realizadas através do Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas (LPH, 2021), e *Bureau Veritas* (Canadá), através do Projeto Hidrosfera, o qual tem recursos da Funda o Parque Tecnológico Itaipu. Os parâmetros pH, alcalinidade total, NO_2^- , NO_3^- , oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica (CE), sólidos totais dissolvidos (STD), temperatura e potencial redox (ORP) foram obtidos em campo com a sonda Horiba e fotmetro. Em laboratório, também foram medidos alcalinidade total, CE, temperatura, NO_2^- e NO_3^- . Com exce o do NO_2^- e NO_3^- , optou-se por utilizar os dados de campo, para diminuir o nível de incertezas acerca dos resultados. Os demais parâmetros foram medidos apenas em laboratório. Foram considerados os limites de quantifica o (LQ) dos equipamentos, com exce o dos elementos obtidos por Espectrometria de Emissão Atmica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), para os quais foi considerado o limite de detec o (LD), a fim de

extrair mais informações acerca dos elementos traços. O LD do ICP-MS não foi fornecido. Os dados abaixo desses valores limítrofes foram divididos por 2, para fins de cálculos estatísticos. Os valores acima do LD ou LQ foram considerados como valores válidos.

As variáveis e técnicas utilizadas nas análises estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Variáveis obtidas e equipamentos utilizados nas análises físico-químicas das águas subterrâneas.

MÉTODO	VARIÁVEIS
Titulação	Alcalinidade total, CO ₂ , dureza, acidez, HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , Ca ²⁺ .
Sonda multiparâmetros	pH, potencial de redução-oxidação (ORP), oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos (STD), temperatura.
Colorimétrico (espectrofotômetro)	N amoniacal, N total, Cl ⁻ , F ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , SiO ₂ , Mn.
Cromatografia iônica	Br ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₃ ⁴⁻ , SO ₄ ²⁻
Emissão de chama – Fotômetro de chama fotoelétrico	K ⁺ , Na ⁺ .
Espectroscopia de absorção atômica	Mg ²⁺
Espectroscopia de absorção atômica de forno de grafite	As, Pb.
Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)	Al, Ba, B, Ce, Cr, Fe, Li, Nb, Sr, Ti, V, Zn.
Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente	Al, B, Ba, Cr, Cu, Ge, Li, Mo, Pd, Rb, Sb, Se, Sn, U, W.
Método direto no TOC-V _{CPH}	Carbono orgânico total

Após a consolidação do banco de dados, foram selecionados os melhores resultados para cada variável por equipamento e método analítico, com base na diferença de balanço iônico (DBI). O DBI considerado foi de 10%, com exceções para a amostra PAR01 (54.92%) e a SFV03 (-12.97%). Estas amostras foram consideradas no estudo, visto que não representam riscos relevantes para a interpretação dos resultados.

Adicionalmente, um total de 70 elementos também foi obtido para as amostras BRA01 e GCU03, por ICP-MS no laboratório *Bureau Veritas* (Canadá). Destas análises, foram considerados os elementos Al, B, Ba, Cr, Cu, Ge, Li, Mo, Pd, Rb, Sb, Se, Sn, U e W. O propósito destes ensaios adicionais foi o de contribuir para a interpretação dos processos de interação água-rocha.

3.2 CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA DA BACIA PARANÁ 3

A hidroquímica da Bacia Paraná 3 foi caracterizada por meio de análise de correlação e gráficos de violino, os quais foram obtidos no pacote PAST Statistical. Para a correlação, foi utilizado o valor mínimo de 30 valores válidos. Os parâmetros considerados foram alcalinidade total, condutividade elétrica (CE), oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais dissolvidos (STD),

pH, temperatura, CO₂, carbono orgânico total (TOC), SiO₂, HCO₃⁻, Cl⁻, F⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Mn, Sr e V. O As também foi considerado, apesar de apresentar apenas 28 concentrações válidas.

Para a análise de correlação, foi selecionado o método *Spearman ranking correlation*, devido à possibilidade de utilização de distribuição assimétrica e da atenuação de outliers. Para 35 amostras (graus de liberdade = 28), em um nível de significância de 5%, o coeficiente de correlação crítico é de 0,362. Para auxiliar na descrição dos dados, as classes foram separadas por intensidade de correlação, de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4: Classes de correlação.

CLASSE DE CORRELAÇÃO	INTERVALO DA CLASSE	INTENSIDADE DE CORRELAÇÃO ATRIBUÍDA
Fraca	0,362 – 0,543	0,362 + 50%
Média	0,544 – 0,634	0,362 + 75%
Forte	> 0,634	> 0,362 + 75%

As outras variáveis com menos de 30 valores válidos, foram mencionadas de acordo com seus conteúdos significativos. Estes parâmetros correspondem à dureza, acidez, CO₃²⁻, Br⁻, NO₂⁻, Al, Ba, B, Cd, Ce, Pb, Cr, Fe, Li, Mn, Nb, Ti e Zn.

3.5 INFLUÊNCIA DA PROFUNDIDADE DE FLUXO NO QUIMISMO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Para a classificação e caracterização hidroquímica por profundidade de fluxo, foi obtido um *boxplot* das entradas de água mais profundas, que geralmente exercem certa influência na composição da água. A importância de se considerar a influência da última entrada de água deve-se ao fato de os poços estarem situados próximos a drenagens (locação, considerando o padrão riacho-fenda), locais que representam a zona de descarga do aquífero, com aumento da carga hidráulica conforme a profundidade.

Os dados compreendidos entre o valor mínimo e primeiro quartil foram agrupados no fluxo raso, enquanto as amostras entre o primeiro e o terceiro quartil foram associadas ao fluxo intermediário. Acima do terceiro quartil, obteve-se o grupo do fluxo profundo (Figura 15).

As amostras SFF03, SFV05 e SJV02 não possuem informação de entrada de água, portanto não foram consideradas nessa análise.

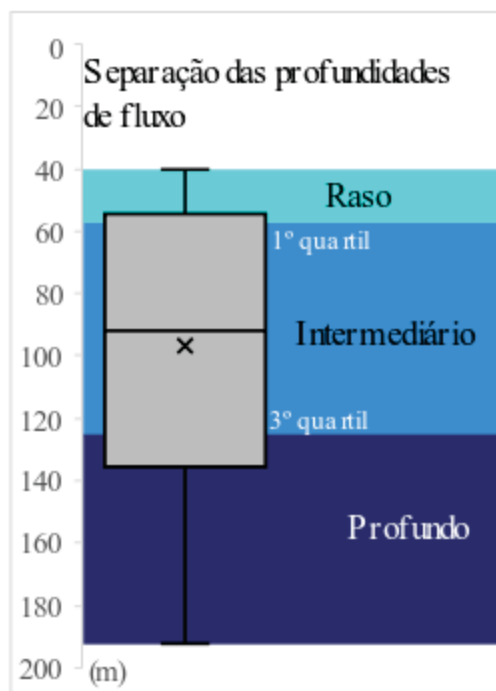


Figura 15: Classificação das profundidades de fluxo, de acordo com a distribuição estatística das profundidades de entrada de água.

3.4 CATEGORIZAÇÃO DOS POÇOS POR FORMAÇÃO GEOLÓGICA

O estudo de interação água-rocha considerou as diferenças litogeoquímicas entre as formações geológicas da Bacia Paraná 3. Para compreender os potenciais reflexos dessas características na hidroquímica das águas, os poços foram separados em dois grupos: poços associados à Formação Pitanga e à Formação Paranapanema. O primeiro passo foi separar a profundidade de contato entre as unidades geológicas, segundo os dados de análises químicas de rocha dos poços Bourbon, LAR, CA, Copacol. O critério de separação foi a profundidade em que se encontravam as análises com características correspondentes à divisão geoquímica das formações Pitanga e Paranapanema, proposta por Licht (2018).

Foram, então, construídas 3 seções geológicas com exagero vertical de 10x (Seções Norte, Central e Sul), abrangendo as porções norte, central e sul da Bacia Paraná 3. A orientação das seções seguiu a direção de fluxo subterrâneo regional da bacia (leste para oeste/noroeste), a fim de observar mudanças composicionais ao longo do percurso das águas. A localização das seções está apresentada na Figura 16.

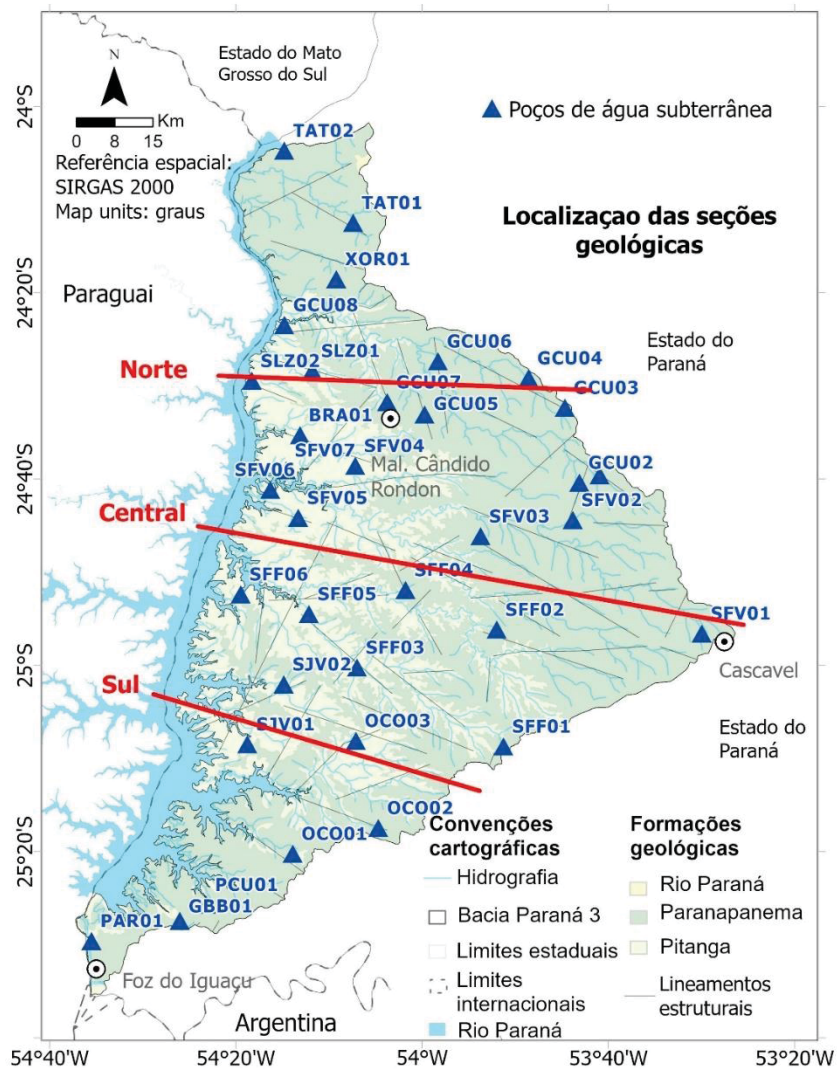


Figura 16: Localização das seções geológicas para associação dos poços às unidades litogeoquímicas.

O contato geológico entre as formações Pitanga e Paranapanema é transicional, com um mergulho de aproximadamente 3° para leste (Licht e Arioli, 2018). Contudo, devido à escala de trabalho deste estudo, o mergulho foi representado como horizontal. A Figura 17 apresenta o desenho das seções geológicas Norte, Central e Sul.

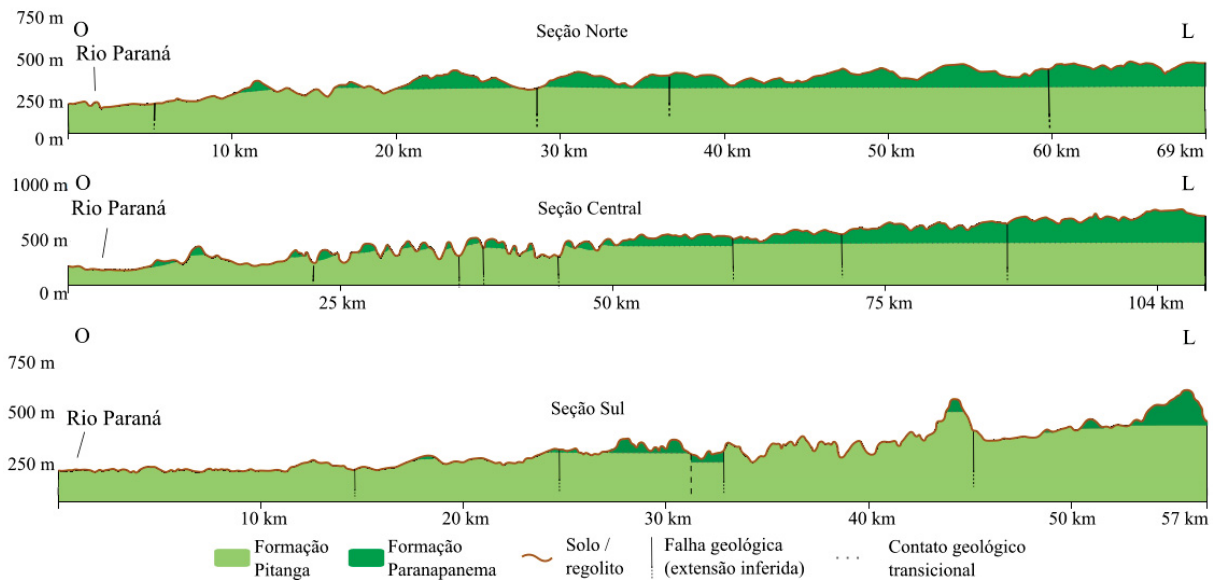


Figura 17: Seções geológicas da Bacia Paraná 3.

Os poços de abastecimento situados próximos ao traçado das transectas foram, então, adicionados às seções geológicas (Figura 18). Aqueles poços que não intersectam diretamente as seções foram projetados no desenho, onde foram posicionados em poções com características geológicas e topográficas semelhantes ao seu local de origem.

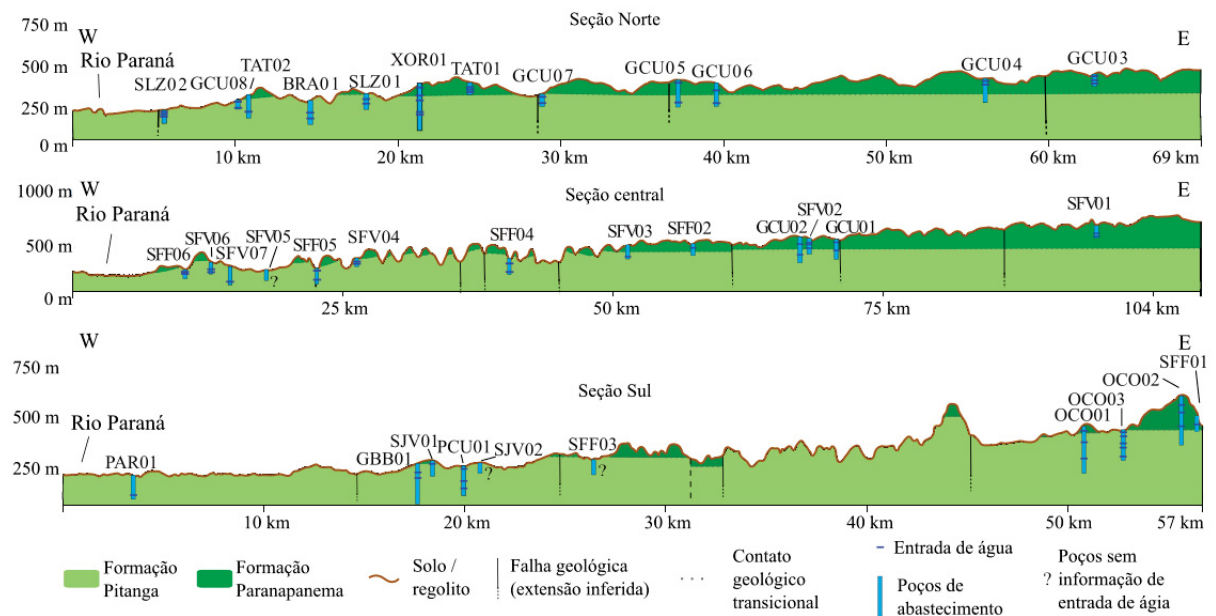


Figura 18: Seções geológicas da Bacia Paraná 3, com posicionamento dos poços de abastecimento.

Os poços sem informação de entrada de água, ou sendo estas localizadas na zona de transição aproximada entre unidades geológicas, foram submetidos a uma segunda análise, onde foram determinados padrões de concentrações para poços que captam água das unidades

Pitanga e Paranapanema. Estas informações foram obtidas em gráficos com os íons principais, bem como SiO_2 e Mn. O gráfico representa, então, as concentrações em Ca^{2+} , Mg^{2+} , ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$), Cl^- , SO_4^{2-} , ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- , SiO_2 e Mn, em mg.L^{-1} , como demonstrado na Figura 19.

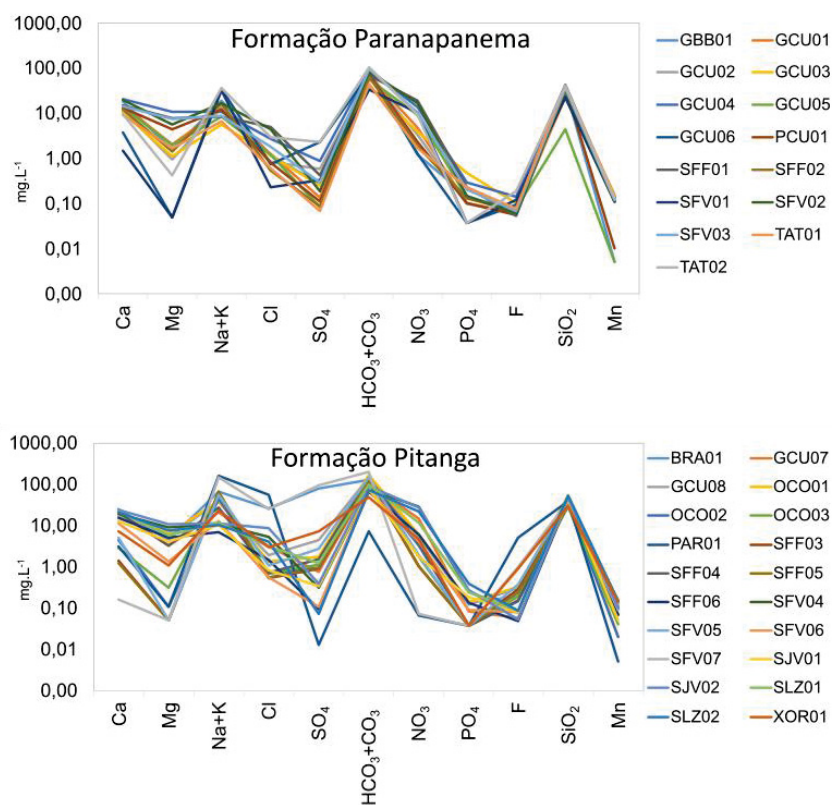


Figura 19: Gráficos de concentrações de íons principais, SiO_2 e Mn das Formações Pitanga e Paranapanema.

As concentrações de Sr, Ba, V, Ce, Nb, Zn, As, Pb, Ti e Al ($\mu\text{g.L}^{-1}$) foram consideradas em termos de percentis. A Figura 20 apresenta um exemplo do gráfico de percentis para o elemento Sr.

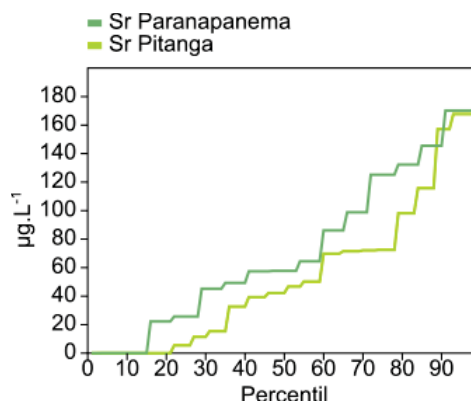


Figura 20: Exemplo da apresentação dos resultados em percentis, obtido para o elemento Sr nas formações Pitanga e Paranapanema.

Concentrações de Ge, Mo, Pd, Rb, Sb, Se, Sn, U e W, obtidas para as amostras BRA01 e GCU03, também foram consideradas. Como são apenas duas amostras, os dados foram apresentados em forma de tabela, para comparação de seus resultados. O propósito das análises adicionais para os poços BRA01 e GCU03 foi de auxiliar a interpretação dos resultados de interação água-rocha.

Portanto, as amostras não classificadas a partir da confecção das seções geológicas foram comparadas aos padrões apresentados nos respectivos grupos, e associadas às unidades geológicas por semelhança dos padrões de concentração. Os procedimentos adotados visavam reunir amostras que pudessem representar configurações químicas de cada unidade geológica. Entende-se que em um ambiente de aquífero vulcânico, onde a circulação de água é principalmente dependente de aberturas de fratura, caracterizar assinaturas hidroquímicas pode ser um desafio. No entanto, este trabalho pretende indicar se os contrastes litogeoquímicos no SGAS são de alguma forma refletidos na química da água.

3.6 PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS

Para o estudo de processos hidrogeoquímicos, as abordagens incluíram a análise de razões iônicas e análises de estabilidade mineral. As razões iônicas foram utilizadas para avaliar as fontes de íons e os produtos gerados, bem como para explicar as alterações químicas que ocorrem no aquífero. Elas foram baseadas nas fórmulas de dedução da fonte de rocha (Hounslow, 1995) e índices de cloroalcalinidade (CAI), apresentadas em Schoeller (1962, como citado em Al-Ahmadi, 2013). Diagramas de estabilidade mineral foram obtidos pelo pacote Diagrammes. Eles envolveram a análise de equilíbrio entre gibbsita, caulinita, montmorilonita, albita e microclínio a 25 ° C e 1 bar (Freeze e Cherry, 1979).

Os resultados facilitam a compreensão dos produtos de intemperismo das unidades geológicas e avaliam semelhanças e contrastes na hidroquímica por profundidade de fluxo. Índices de saturação de sílica amorfa e calcita também foram usados para verificar os controles composicionais das águas. Foram obtidos por meio do pacote Diagrammes, com a extensão Phreeq.

3.7 ZONEAMENTO DE VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS NA BACIA PARANÁ 3

Foram obtidos mapas temáticos da Bacia Paraná 3, com a distribuição de cada variável físico-química, através do *software* ArcGIS Pro. Os valores foram distribuídos em percentis, de

acordo com a classificação do Atlas Geoquímico do Paraná (MINEROPAR, 2001). Foram adotadas 12 classes de intervalos, considerando os valores máximo e mínimo, bem como os percentis 5, 10, 15, 25, 50, 75, 90, 92, 94, 96 e 98. As cores de cada intervalo estão representadas na Figura 21. Essas classes permitem uma visualização mais clara de valores destacadamente baixos e altos em mapa. Os dados foram adicionados sobre o mapa geológico da Bacia Paraná 3. Na parte superior esquerda de cada mapa, que podem ser consultado no apêndice 6, é apresentado um mapa de profundidades de fluxo, a fim de facilitar as associações entre as distribuições observadas e as profundidades de fluxo do aquífero.

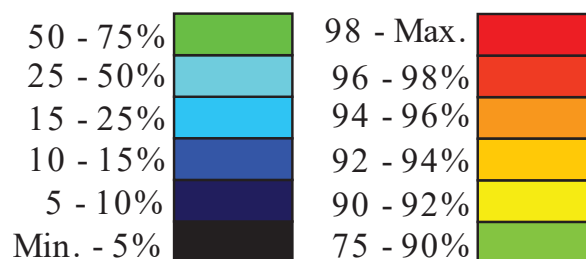


Figura 21: Classificação dos percentis utilizados no zoneamento hidroquímico.

4 RESULTADOS

Artigo em vias de submissão à revista Journal of South American Earth Sciences.

INTEGRATION OF WATER / ROCK INTERACTION AND ANTHROPIC SIGNATURES IN A FRACTURED AQUIFER, TO UNDERSTAND REGIONAL GROUNDWATER FLOW

This research evaluated the hydrochemistry of a volcanic aquifer at Paraná 3 Basin, in the western state of Paraná, southern Brazil. Geochemical data from rock chip samples and surface rocks were used to characterize the distinctive characteristics of the main geological units in the area, Pitanga and Paranapanema Formations, from Serra Geral Group. Data from x-ray diffraction were obtained to deepen the study of hydrogeochemical processes. Previous studies did not consider the differences in the geochemistry of the SGAS rocks, in the terms contemplated in this research. In addition, the research also approaches the evaluation of the flow depth contribution in the water chemistry and the analysis of hydrogeochemistry processes. For this analysis, a set of chemical data was used on 35 water samples from water supply boreholes, at Paraná 3 Basin. From shallow to deep flow, there was an increase in pH, electrical conductivity, total dissolved solids, total alkalinity and a decrease in CO₂. These parameters exert the main physical-chemical water controls, which are identified by changes in the chemistry of the major ions in the flow depths, as well as variations in trace elements. The water-rock interaction becomes more evident in the intermediate and deep flows, standing the higher alkalinity, pH, electrical conductivity and TDS and most of trace elements at Pitanga Formation. Pitanga Formation presents higher medians of alkalinity (95,5 mg.L⁻¹), electrical conductivity (225 μS.cm⁻¹) and total dissolved solids (140,0 mg.L⁻¹) than Paranapanema Formation. In addition, the pH distribution shows higher values starting at the 60% percentile in Pitanga Formation (8,24), compared to Paranapanema (8,10). Despite such differences, it was not possible to distinguish the geological units with the hydrogeological characterization, probably because both units are represented by rocks of basic composition, but the study determined processes related to different water circulation depths. The shallow hydrogeochemical processes are characterized by the weathering of Fe-Mg silicates and plagioclase, changing to a predominance of ion exchange in deeper flows. Calcite precipitation is a secondary process, associated with calcium consumption towards deeper flows. Anthropogenic influences are mainly observed in the northern Paraná 3 Basin, with higher concentrations of NO₃⁻, PO₃⁺, Cl⁻ and K⁺. However, they occur in the entire basin, which is suggested by the strong correlation between Cl⁻ and NO₃⁻ in most samples.

Keywords: Groundwater. Hydrochemistry. SGAS.

1. Introduction

The chemical constituents of groundwater provide information about its geological history, its influence on soil and rock during water circulation, the presence of hidden ore

deposits, and its form of occurrence in the hydrology cycle (Freeze and Cherry, 1979). The hydrogeochemical studies seek to characterize and quantify the groundwater main properties and chemical constituents, in order to relate them to the factors observed in the physical environment (Santos, 2000). Among other factors, such studies require a series of analysis from representative water wells in an area.

Groundwater chemistry reflects the composition of dissolved minerals through the water-rock interaction. Temperature, pH, Eh, biological activity, and water table depth are some factors that can also affect its contents (Appelo and Postma, 1993; Hem, 1985). Thus, as the water moves from recharge to discharge zones along flow lines at different depths, its composition is altered by various geochemical processes (Freeze and Cherry, 1979). Therefore, the hydrogeochemical study seeks to characterize and quantify the main properties and chemical components of groundwater, seeking to relate them to the factors observed in the physical environment (Santos, 2000).

The region of Paraná Hydrographic Basin (PB3), located in the western Paraná, southern Brazil, contemplates a volcanic aquifer. The rocks from Serra Geral Group form its geological framework, including Pitanga and Paranapanema Formations. They are composed of predominantly basaltic rocks, with distinct litogeochemical characteristics (Licht, 2018). In order to assess the water quality and improve the management of water resources, it is essential to investigate the physical-chemical properties of the aquifer, approaching its compositional aspects along the circulation depths.

The basin covers an extension of about 8,000 km², in the latitudes 24° 01' S and 25° 35' S, and longitudes 53° 26' W and 54° 37' W (Brazilian Environmental Ministry, 2015), including 29 cities in the state of Paraná. It is an important area for agriculture in the state of Paraná, with extensive usage of pesticides, herbicides and fertilizers, which increases the hazard of groundwater pollution. The constant human exposure to such compounds raises the risks to human health (Athayde et al. 2014b), with registers of miscarriages (Zanchin, 2019) and congenital malformation (Ibañez et al., 2019) in the region.

This research aims to explain whether the chemical composition of water and hydrogeochemical processes acting on the SGAS vary by circulation depth, and whether these differences reflect the lithogeochemistry of the SGAS. In order to answer these questions, the main objective is to establish hydrogeochemical signatures of different flow depths, in two geological formations (Pitanga and Paranapanema) at Paraná 3 Basin.

2. Geological background

According to Licht and Arioli (2018), the Serra Geral Group covers around 75% of Paraná Basin in South America. It corresponds to $1.2 \times 10^6 \text{ km}^2$, occurring from the southern state of Goiás to La Plata River, in Uruguay, also reaching Argentina and Paraguay. In Brazil, the group occurs in the states of Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Minas Gerais, Rio de Janeiro, Mato Grosso and Goiás.

In the state of Paraná, the rocks from Serra Geral Group are represented by two subgroups: Southern (S) and Central-Northern (CN) Serra Geral, which are located in the third Paraná plateau. The CN Serra Geral Subgroup occupies an area of 115.775 km^2 in the state of Paraná, and it includes the study area, located in the state's western region (Figure 1). The Pitanga Formation, which lies in the bottom of CN Serra Geral Subgroup, is mostly composed of phaneritic to hypohyaline basic lava flows. It has predominance of the geochemical Type 4 (Low Si and Zr, high Ti and P), according to the chemically-based stratigraphy (Licht, 2018). Pitanga Fm. also comprises some acid lava flows, which are grouped in the members Guarapuava, Salto do Apucarantina and Ourinhos (Licht and Arioli, 2018). These acidic flows do not occur at Paraná 3 Basin, which comprises only the basic terms of this geological unit. The Type 4 of Pitanga Formation is characterized by the enrichment in incompatible elements, indicating crustal contamination that occurred during the magma ascension (Licht, 2018; Gomes et al., 2018). The F, Ba, Ce and Nb contents measured in water can be used to investigate the potential distinction with Paranapanema Formation.

Paranapanema Formation overlies the Pitanga Fm. and has the predominant geochemical Type 1 CN (with low Ti) and Type 3 (with high Ti), both low in Si, Zr and P (Licht, 2018). The formation consists of tholeiitic basalt lava flows, with some basic pegmatite occurrences, comprising few volcanoclastic deposits. It is positioned on the top of CN Serra Geral Subgroup, and is divided into Salto do Lontra and Santa Amélia members. At Paraná 3 Basin, the Salto do Lontra Mb. occurs in the cities of Matelândia, São Miguel do Iguaçu and Marechal Cândido Rondon. Paranapanema Formation presents high compatible elements contents (e.g. Cr, Ni, Au, Pt and Pd), and it is depleted in incompatible elements (e.g. As, V, Sr, F, Ba, Nb). Such aspects are characteristics of low crustal contamination and preservation of the primitive tholeiitic magma. Most portions of Pitanga and Paranapanema Formations are still undivided (Licht and Arioli, 2018), including the study area. Figure 1 shows the geological framework of Paraná 3 Basin.

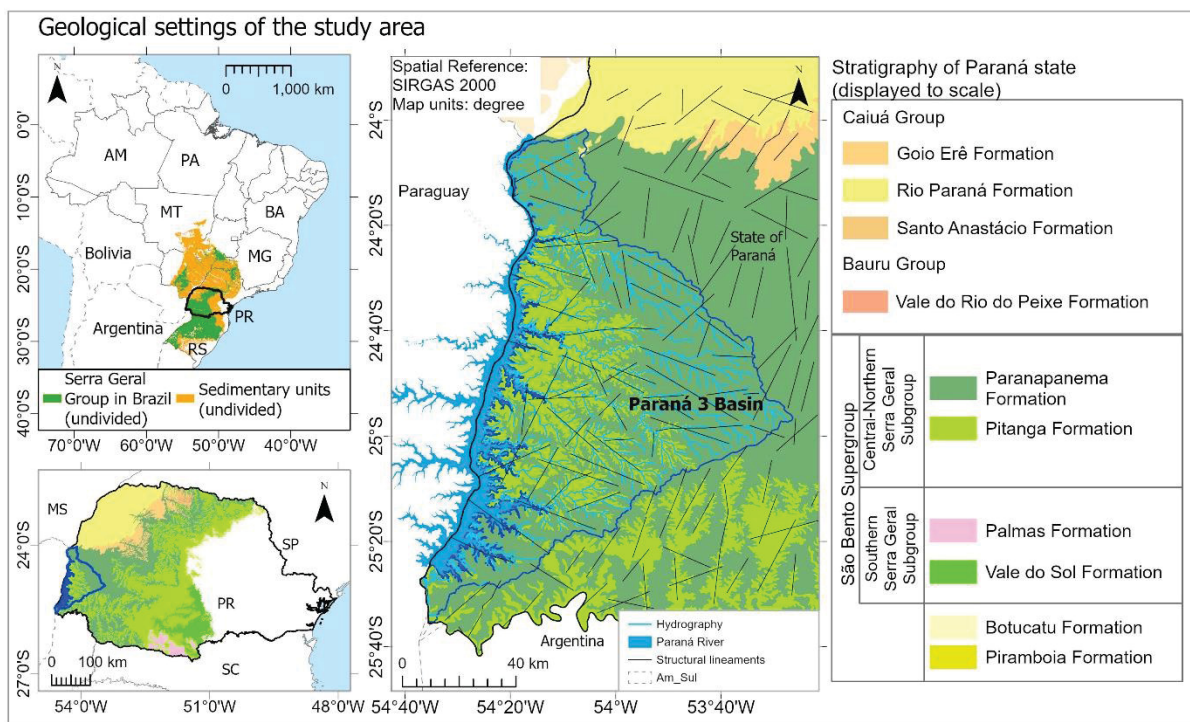


Figure 1: Geological settings of the study area, based on Licht and Arioli (2018); structural lineaments from Athayde (2013).

3. Hydrogeological background

The Serra Geral Group is the geological framework of the Serra Geral Aquifer System (SGAS). Since it is a volcanic aquifer, SGAS is anisotropic and fractured, constituting one of the main sources of public and domestic supply and agricultural activities (Reginato and Strieder, 2006) in the Brazilian states of Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. In the state of Paraná, the PB3 region has the highest productivity, with a median flow rate of $45 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ and a specific capacity of $3.3 (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}) \cdot \text{m}^{-1}$ (Athayde, 2013).

According to Athayde (2008), the water circulation and storage in the aquifer is mainly conditioned by geological fractures, which are sub-horizontal and vertical. Breccia associated with volcanoclastic deposits from Pitanga Formation can also raise the permeability, as generally occurs in such lithotypes (Custodio, 2003). Athayde and Athayde (2015) mention that the recharge and water mixing from distinct lava flows occur through vertical structures. Therefore, it is interpreted that vertical and horizontal fractures can represent mechanisms of hydraulic connectivity.

This configuration also influences the potentiometric level of the Guarani Aquifer System (GAS), which underlies the SGAS. According to Oliveira and Vieira (2010), at GAS

confined portions, where this level is upper to the basalt aquifer, there is mixing of waters, changing its chemical configuration. One can mention the tubular borehole in Marechal Cândido Rondon, where this situation is present, and there is an ascendent flow from GAS to SGAS (Athayde et al. 2014a).

The SGAS aquifer is considered as unconfined because its potentiometric level follows the terrain topography (Athayde et al., 2012). It is mainly recharged by pluvial waters, with predominance in areas where the ground is generally a horizontal plane or has low steepness, which favors the recharge (CBHBP, 2014). The regional groundwater flow (SGAS in the state of Paraná) occurs from east to west/northwest, heading to the discharge areas in the Paraná river and, secondarily, in the Paranapanema river (Athayde et al., 2012)

In the SGAS hydrochemistry, one can observe a correlation between the water strike depth and the concentrations of Na^+ , TDS (TDS) and pH. The values are higher in deeper water strikes since the transit time is higher and, consequently, more water-rock interaction would occur (Athayde and Athayde, 2015). Concentrations of Na^+ , SO_4^{2-} , F^- and pH are more elevated on Paraná 3 Basin than other SGAS regions in the state of Paraná (Athayde et al., 2012). Moreover, the contents in Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , NO_3^- and PO_4^{3-} are lower in the watershed when compared the the entire SGAS median.

4. Material and methods

In order to accomplish the proposed objectives, this research was divided into stages. At first, statistical estimations and cartographic distribution of the hydrochemical variables were carried out, which led to a physical-chemical characterization of Paraná 3 Basin. This characterization was subdivided into flow depths, to analyze the compositional changes along groundwater circulation. With the hydrochemical signatures by flow depths and the aid of geological sections, the study focused on the water-rock interaction, seeking to describe the contributions of each geological unit in the water chemistry of the SGAS. The hydrogeochemical processes acting in the basin were also described, with an emphasis on their evolution through circulation depths.

4.1 Dataset

In order to study the relationship with the water chemistry, the medians of SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , As, B, Ba, Cr, Cr, F, Ge, Li, Mo, Nb, Pb,

Pd, Rb, Sb, Se, Sn, U and W at Pitanga and Paranapanema Formation were obtained, considering the analysis of 339 rock chip samples from boreholes BOURBON, LAR, CA and COPACOL, as well as from 24 surface rock analyses. These data were provided by the Land and Water Institute (IAT).

The hydrogeochemical data covers 35 samples (1 sample in each well) obtained in April 2019 in water supply boreholes drilled of water supply systems at Paraná 3 Basin. In addition, an amount of 70 elements were obtained in the samples BRA01 and GCU03, by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). From these analyses, the elements Al, B, Ba, Cr, Cu, Ge, Li, Mo, Pd, Rb, Sb, Se, Sn, U and W were used to complement the interpretations. The purpose of the additional analyzes for wells BRA01 and GCU03 was to assist the interpretation of the rock-water interaction results.

Figure 2 shows the sample locations at Paraná 3 Basin.

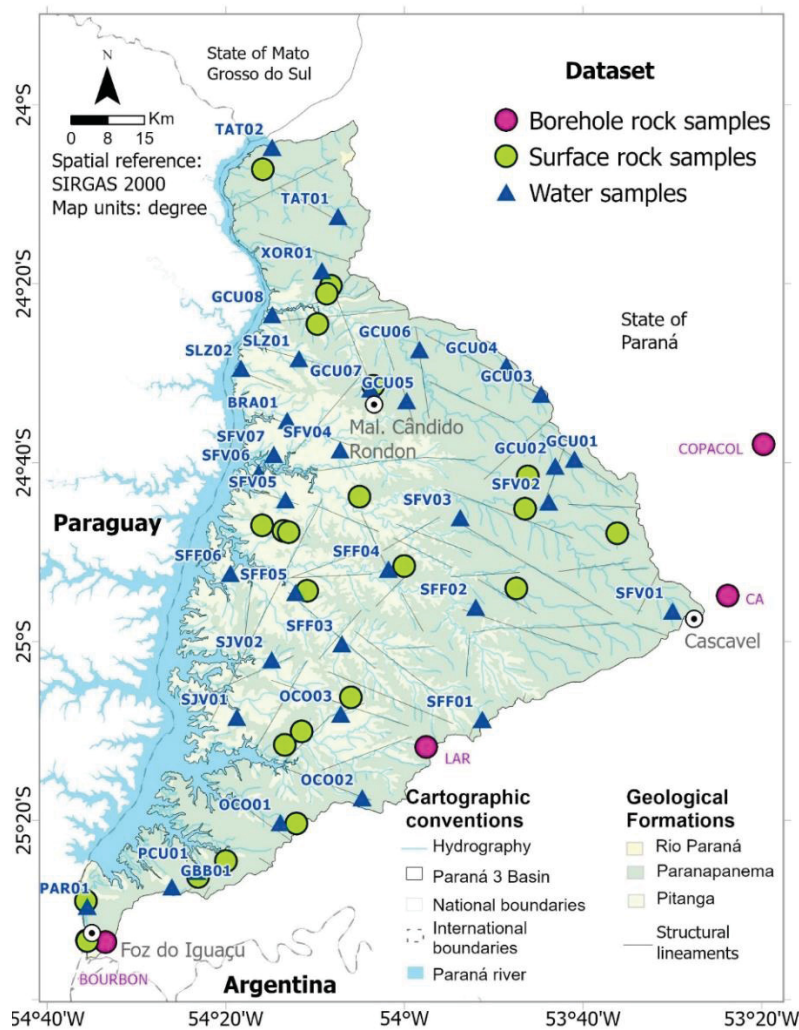


Figure 2: Water and rock sample locations at Paraná 3 Basin.

It was also considered 4 X-ray diffraction analyses in rock chip samples collected in the

COPACOL borehole (located in the city of Cascavel, eastern PB3), from the depths of 362-370 m (Parapanema Formation) 1080-1090 m, 1090-1098 and 1114-1110 m (Pitanga Formation), for hydrogeochemical analysis.

The water sampling followed the methods presented in the National Guide of Sample Collection and Preservation (ANA, 2011). The parameters total alkalinity, NO_2^- , NO_3^- , dissolved oxygen (DO), electrical conductivity (EC), total dissolved solids (TDS), temperature and redox potential (ORP) were obtained in the field, with the Horiba probe and a photometer. The other hydrochemical analyses were mostly carried out in the Hydrogeological Research Laboratory (LPH), and Bureau Veritas (Canada), sponsored by Itaipu Technological Park, through the Hydrosphere project (LPH, 2021). Table 1 presents the variables and methods applied in the water analyses.

Table 1: Variables and methods applied in the water analyses.

METHOD	VARIABLES
Titration	Total alkalinity, CO_2 , hardness, acidity, HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} .
Multiparameter probe	pH, oxidation-reduction potential (ORP), dissolved oxygen, total dissolved solids (TDS), temperature.
Colorimetric (spectrophotometer)	Ammoniacal N, total N, Cl^- , F^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , SiO_2 , Mn.
Ion chromatography	Br^- , Cl^- , F^- , NO_3^- , PO_3^{4-} , SO_4^{2-}
Flame emission - Photoelectric flame photometer (PFP)	K^+ , Na^+ .
Atomic absorption spectroscopy (AAS)	Mg^{2+}
Graphite furnace atomic absorption spectroscopy (GFAAS)	As, Pb.
Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES)	Al, Ba, B, Ce, Cr, Fe, Li, Nb, Sr, Ti, V, Zn.
Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)	Al, B, Ba, Cr, Cu, Ge, Li, Mo, Pd, Rb, Sb, Se, Sn, U, W.
Direct method TOC- V_{CPH}	Total organic carbon

The limits of quantification (QL) of the equipment were considered, with the exception of the elements obtained by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-OES), for which the detection limit (DL) was considered, in order to extract more information about the trace elements. ICP-MS detection limit was not provided. Data below these threshold values were divided by 2 for statistical calculation purposes. Values above the DL or QL were considered as valid values.

After the ionic balance calculation, the best results for each variable were obtained. The limit considered for the difference in the ion balance (DBI) was 10%. According to Hounslow

(1995), values that overpass this limit are inaccurate. Data above the quantification limit (QL) of the equipment were named as valid values.

4.2 Groundwater chemistry

The chemical characterization of PB3 water was obtained by water type classification (Piper diagram), and statistical estimators of the physical-chemical parameters (correlation analyses, boxplots and violin plots), carried out in the Diagrammes package and PAST Statistical package.

For statistical estimations, it accounted for a minimum of 30 valid values for the correlation analysis. Such approaches were applied for the parameters total alkalinity, electrical conductivity (EC), dissolved oxygen (DO), total dissolved solids (TDS), pH, temperature, CO₂, total organic carbon (TOC), SiO₂, HCO₃⁻, Cl⁻, F⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Mn, Sr and V. The only exception was As, which has only 28 valid concentrations. For the correlation analysis, the Spearman ranking correlation method was selected, due to the possibility of using asymmetric distribution and attenuation of outliers. For 35 samples (degrees of freedom = 28), at a significance level of 5%, the critical correlation coefficient (ρ) is 0.362. For a better data description, the classes were separated by correlation strength, according to Table 2.

Table 2: Correlation classes.

CORRELATION CLASS	CLASS INTERVAL	CORRELATION STRENGTH CLASSIFICATION
Weak	0.362 – 0.543	0.362 + 50%
Medium	0.544 – 0.634	0.362 + 75%
Strong	> 0.634	> 0.362 + 75%

The concentrations of other variables with less than 30 samples were also mentioned by their significant values. They include hardness, acidity, CO₃²⁻, Br⁻, NO₂⁻, Al, Ba, B, Cd, Ce, Pb, Cr, Fe, Li, Mn, Nb, Ti and Zn.

4.3 Flow depths classification

In order to characterize the chemistry in each flow depth at PB3, it was obtained a boxplot of the deepest water strikes. The importance of considering the influence of the last

water strike is explained by the fact that the wells are located close to drainages, places that represent the aquifer discharge zone, with an increase in the hydraulic gradient, according to depth.

Data in the interval from the minimum values to the first quartile were grouped into the shallow flow, from the first to third quartile were the intermediate flow, and those samples above the third quartile, the deep flow. The samples SFF03, SFV05 and SJV02 do not have water strike information, therefore they were not considered for depth flow separation and analyses. From 31 samples, 8 represent the shallow, 16 the intermediate and 8 the deep flow.

4.4 Conceptual geological model

The water-rock interaction study considered the different chemical composition between the two geological formations at PB3. The first step consisted in associating the deepest water strikes to geological units by analyzing geological cross-sections crossing the PB3. The geological contact between Pitanga and Paranapanema formations is transitional and has an approximate dip of 3° eastward (Licht and Arioli, 2018). However, considering the study scale, it was considered horizontal. Boreholes with their deepest water strikes completely included in Pitanga and Paranapanema formations were associated with the correspondent units.

The boreholes without water strike information or with it included in the approximate transition zone between units were submitted to a second analysis. In this analysis, it was obtained a diagram with the major ions and secondary SiO₂ and Mn, from both groups. The diagram displays the concentration patterns of Ca²⁺, Mg²⁺, (Na⁺ + K⁺), Cl⁻, SO₄²⁻, (HCO₃⁻ + CO₃²⁻), NO₃⁻, PO₄³⁻, F⁻, SiO₂ and Mn, in mg.L⁻¹. The concentrations of Sr, Ba, V, Ce, Nb, Zn, As, Pb, Ti and Al (µg.L⁻¹) were considered in terms of percentiles. The elements Ge, Mo, Pd, Rb, Sb, Se, Sn, U and W analyses were restricted to the samples BRA01 and GCU03.

The contents of the unclassified boreholes were compared to the groups to check their pattern similarities and differences, in order to associate them to analogous samples in the groups.

4.5 Hydrogeochemical processes

For the study of hydrogeochemical processes, the approaches included analysis of ionic ratios, of mineral stability and Eh-pH conditions (Brookins, 1988). The ionic ratios were used to evaluate the sources of the ions and secondary products, as well as to explain the chemical

changes that take place in the aquifer. They were based on the formulas of rock source deduction (Hounslow, 1995) and chloro-alkaline indices (CAI), presented in Schoeller (1962, as cited in Al-Ahmadi, 2013). Mineral stability diagrams were obtained by the Diagrammes package. They involved the equilibrium analysis among gibbsite, kaolinite, montmorillonite, albite, and microcline at 25°C and 1 bar (Freeze and Cherry, 1979). The results facilitate the understanding of the weathering products of the geological units and assess the affinities and contrasts in the chemistry of the flow depths. Saturation indices of amorphous silica and calcite were also used to verify the controls on the water chemistry. They were obtained by the Diagrammes package, with the Phreeq extension.

5. Results and discussion

Primarily, the results section shows the statistical estimators of the studied variables. Then, the results of the water classification are displayed, with subsequent emphasis on the chemical characteristics and hydrogeochemical processes by flow depth, considering the water-rock interaction.

5.1 Dataset and statistical estimations

An amount of 94% of the samples presented $DBI < 10\%$. The sample PAR01 has a difference of 54.92% and that of SFV03 -12.97%. Their data were considered in the analysis, since they do not bias the total dataset. The tables in the supplementary material 1 and 2 exhibit the results of water chemical analyses of supply wells, along with the concentration limits of the physical-chemical variables, their valid values and statistical estimations.

5.2 Correlation analysis

The correlation analysis presents pH, CO₂, EC, TDS and total alkalinity as the main water chemistry forces, since they present significant correlation coefficients ($\rho = > 0.362$ or < -0.362) with the general variables. These coefficients are presented in Table 3, where the weak values are in italic, the medium are in bold and the strong in bold and double underlined.

In Figure 3, the strong positive correlation coefficients ($\rho = > 0.634$) are also presented. The figure was obtained by the EZCorrGraph app (Licht and Campos, 2021). By these coefficients, the data was divided in two groups. In the first group, it is observed the

correspondence among the cations and elements that generally occur associated in groundwater (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr and K^+), as well as their link with NO_3^- and PO_4^{3-} . The second group presents total alkalinity, TDS and EC linked to most of the variables (As, SO_4^{2-} , V, HCO_3^- and Na^+). The parameter pH is only linked to Na^+ , which is correlated to F^- .

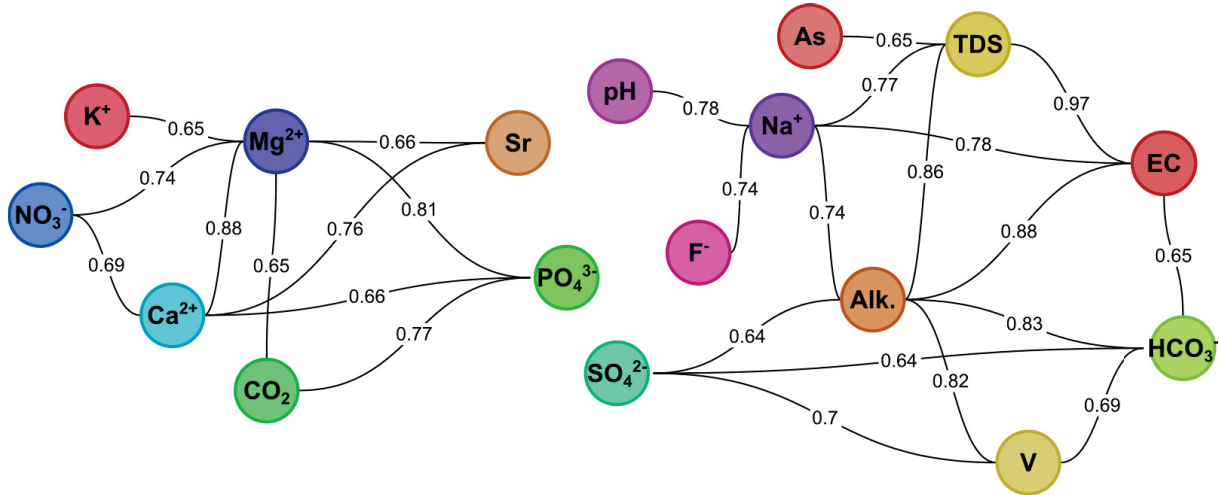


Figure 3: Strong positive correlation coefficients among the physical-chemical variables.

The variable pH has strong negative correlations with CO_2 , PO_4^{3-} and Mg^{2+} . It is noteworthy that pH and these parameters are in different groups. Similarly, in the same group as pH, Na^+ also has a strong negative correlation with CO_2 and PO_4^{3-} . Such observations evidence the distinct controls in water chemistry.

Table 3: Correlation coefficient matrix of the physical-chemical variables.

	Alk.	EC	DO	TDS	pH	Temp.	CO ₂	TOC	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Mn	As	Sr	
EC	<u>0.88</u>																						
DO	0.17	0.07																					
TDS	<u>0.86</u>	<u>0.97</u>	0.09																				
pH	0.48	<i>0.42</i>	0.05	<i>0.41</i>																			
Temp.	-0.02	0	-0.06	0.02	-0.06																		
CO ₂	<i>-0.43</i>	<i>-0.38</i>	0.04	<i>-0.34</i>	<u>-0.84</u>	0.13																	
TOC	0.22	0.23	-0.04	0.28	0.25	0.31	-0.08																
SiO ₂	0.28	0.34	0.17	0.31	-0.34	-0.25	0.35	-0.14															
HCO ₃ ⁻	<u>0.83</u>	<u>0.65</u>	<i>0.37</i>	0.63	0.11	-0.15	-0.13	0.04	<i>0.45</i>														
Cl ⁻	0.09	<i>0.38</i>	-0.09	0.36	-0.32	-0.21	0.29	-0.12	<i>0.45</i>	0.24													
F ⁻	0.52	0.58	0.12	0.58	<i>0.45</i>	0.16	<i>-0.41</i>	0.06	0.08	0.27	-0.02												
PO ₄ ³⁻	<i>-0.37</i>	<i>-0.34</i>	-0.02	-0.3	<u>-0.76</u>	-0.19	<u>0.77</u>	-0.24	0.46	-0.06	0.35	-0.51											
SO ₄ ²⁻	<u>0.64</u>	0.57	0.34	0.56	0.31	0.25	<i>-0.37</i>	-0.06	0.04	<u>0.64</u>	0.12	0.58	-0.42										
NO ₃ ⁻	-0.21	-0.11	0.01	-0.1	-0.63	-0.01	0.49	-0.22	0.26	0.14	0.49	-0.43	0.55	-0.09									
Ca ²⁺	-0.01	0.04	0.26	0.05	-0.6	-0.26	0.51	-0.13	0.54	<i>0.39</i>	0.50	<i>-0.41</i>	<u>0.66</u>	-0.07	<u>0.69</u>								
Mg ²⁺	-0.13	-0.07	0.11	-0.05	-0.73	-0.18	0.65	-0.15	0.55	0.23	0.52	-0.5	<u>0.81</u>	-0.22	<u>0.74</u>	0.88							
Na ⁺	<u>0.74</u>	<u>0.78</u>	0.18	<u>0.77</u>	<u>0.78</u>	0.12	<u>-0.69</u>	0.26	-0.06	<i>0.43</i>	0.00	<u>0.74</u>	<u>-0.76</u>	0.63	<i>-0.44</i>	<i>-0.37</i>	-0.57						
K ⁺	<i>-0.38</i>	-0.29	0.03	-0.27	-0.54	-0.33	0.48	-0.17	0.24	-0.08	<i>0.43</i>	-0.51	0.58	-0.34	<i>0.4</i>	0.54	<u>0.65</u>	-0.58					
Mn	-0.23	-0.26	0.06	-0.23	-0.48	-0.02	0.33	-0.58	0.14	-0.01	0.05	-0.02	0.24	0.08	0.35	0.21	0.17	-0.3	-0.05				
As	0.48	0.63	0.02	<u>0.65</u>	0.11	0.19	-0.02	0.21	0.27	0.29	<i>0.37</i>	0.51	-0.13	0.33	0.03	0.03	0.04	0.46	-0.08	-0.28			
Sr	-0.07	-0.1	0.24	-0.1	<i>-0.44</i>	-0.1	0.33	-0.25	0.17	0.31	<i>0.4</i>	<i>-0.39</i>	0.48	0.07	0.56	<u>0.76</u>	<u>0.66</u>	-0.34	<i>0.38</i>	0.23	-0.05		
V	<u>0.82</u>	0.62	0.08	0.6	<i>0.43</i>	0.18	-0.46	0.04	0.19	<u>0.69</u>	-0.19	0.55	<i>-0.4</i>	<u>0.7</u>	-0.17	-0.18	-0.27	0.63	-0.56	-0.04	0.34	-0.17	

5.3 General groundwater chemistry

The EC at PB3 ranges from 80.0 to 910,0 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (median 170 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) and TDS from 40.0 to 580.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (median 110 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), which is mostly in the range of fresh water, with low to medium alkalinizing power (with some exceptions).

In the major ion chemistry, the ions Ca^{2+} , Na^+ and HCO_3^- predominate over the other anions and cations, defining most of the water types. NO_3^- is also important to the anion configuration, showing concentrations from 0.067 to 28.495 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, although it is not considered for water classification, due to most of its origin being from unnatural sources. Figure 4 shows the violin plots for the major ions at Paraná 3 Basin. The center of the figure represents a boxplot, and the external shape shows the mode format of the compounds. Other violin plots of physical-chemical parameters are presented in the supplementary material 3.

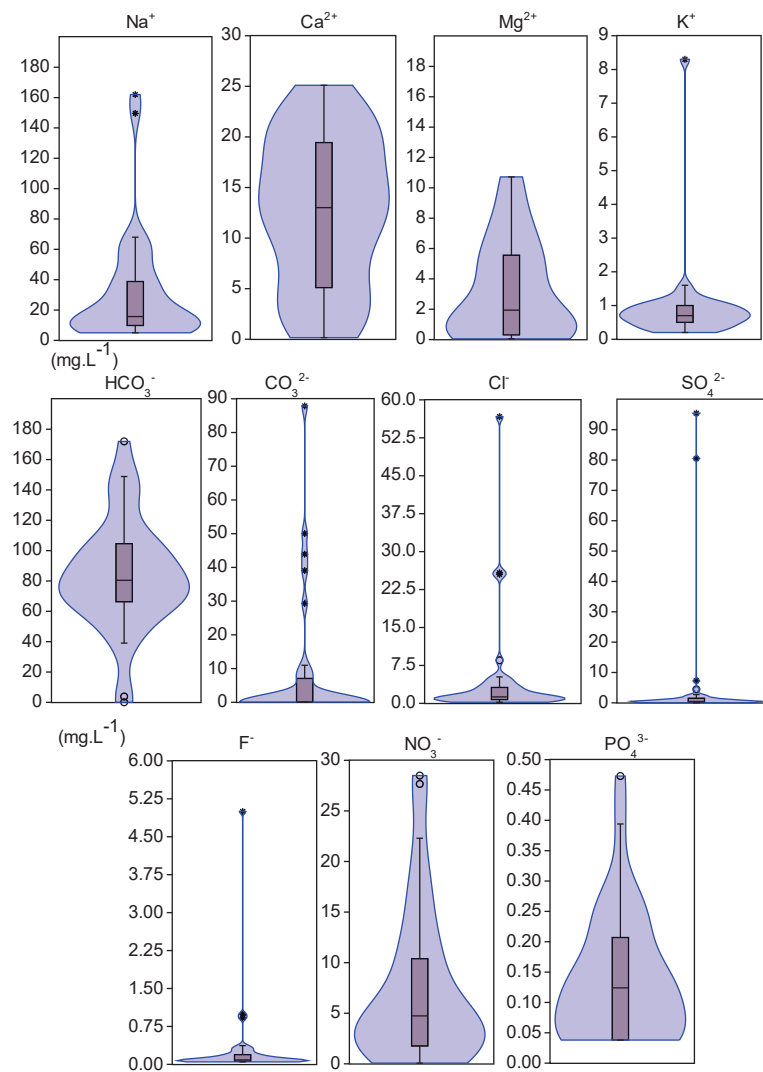


Figure 4: Violin plots of the major ions at Paraná 3 Basin.

The main water type at Paraná 3 Basin is calcium bicarbonate (Ca-HCO_3), followed by other mixed and sodium types, which are presented in Figure 5. A similar pattern was described by Athayde (2013) for the region.

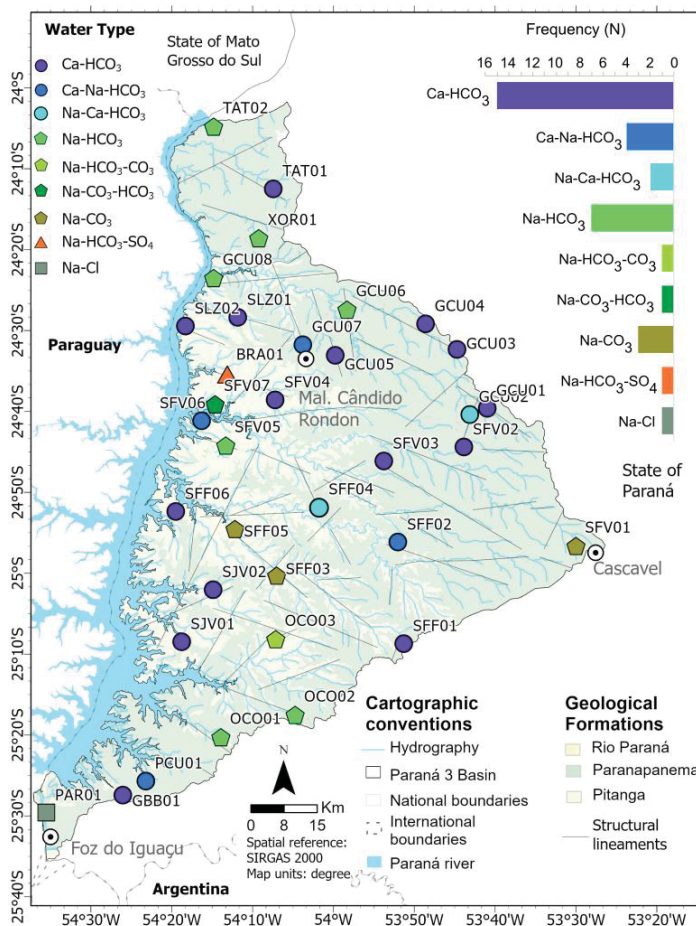


Figure 5: Water types occurring at Paraná 3 Basin.

It is outstanding the similar water composition in the NW/SE direction (predominance of Na^+ , with variable HCO_3^- and CO_3^{2-} water types), including the samples OCO02, OCO03, SFF03, SFF05, SFV05 and SFV07, from southeastern to northwestern Paraná 3, suggesting a similar water chemistry control. It is also observed that the samples PAR01 (Na-Cl) and BRA01 ($\text{Na-HCO}_3\text{-SO}_4$) have the most distinct characteristics, which can indicate that they have different controls from other samples at PB3.

The anions Br^- and NO_2^- have low concentrations, with medians 0.01 and 0.003 mg.L^{-1} , respectively. The compound SiO_2 has a median of 36.89 mg.L^{-1} , while the element Mn has a median equal to 0.11 mg.L^{-1} . The most abundant trace elements at Paraná 3 are Sr, V and As. Their median are 46.73 , 25.58 and $1.11 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively.

The Eh and pH conditions of PB3 are not favorable to the occurrence of some trace elements dissolved in water, as well as the other undetected elements. From data obtained by

ICP-OES, Al occurs in the stability field of $\text{Al}(\text{OH})_3$, while Fe is probably in the hematite structure (Fe_3O_4). The element Pb is in the field of PbCO_3 , while Cr is mainly as Cr_2O_3 and Cu as CuO , according to (Brookins, 1988). These compounds are all in solid forms, which leads to the undetected and low values observed in groundwater at Paraná 3 Basin.

5.4 Flow depths characteristics

The water supply boreholes grouped in the shallow flow correspond to those with a water strike from 39 to 54,3 m, in the intermediate flow from 54,4 to 135,4 m, and in the deep flow from 135,5 to 192 m. The corresponding samples in each group are presented in Table 4. The physical-chemical boxplots characterizing the physical-chemical parameters of each flow depth are presented in the supplementary material 4.

Table 4: Samples classified by flow depths.

Sample	Flow depth	Sample	Flow depth
SFF06	Shallow (39 m)	SFV03	Intermediate (108 m)
SJV01	Shallow (40 m)	SFV06	Intermediate (108 m)
GCU04	Shallow (41 m)	SFV01	Intermediate (108 m)
SFF01	Shallow (43 m)	TAT02	Intermediate (110 m)
SFF02	Shallow (43 m)	SFF05	Intermediate (114 m)
SLZ02	Shallow (43 m)	PCU01	Intermediate (116 m)
SFV04	Shallow (52 m)	BRA01	Intermediate (120 m)
GCU08	Shallow (54 m)	OCO03	Intermediate (134 m)
GCU07	Intermediate (56 m)	OCO02	Deep (136 m)
GCU03	Intermediate (58 m)	OCO01	Deep (156 m)
SLZ01	Intermediate (60 m)	GCU05	Deep (140 m)
GBB01	Intermediate (78 m)	SFF04	Deep (155 m)
TAT01	Intermediate (75 m)	SFV07	Deep (156 m)
SFV02	Intermediate (80 m)	XOR01	Deep (162 m)
GCU01	Intermediate (82 m)	GCU02	Deep (180 m)
PAR01	Intermediate (100 m)	GCU06	Deep (192 m)

The water type in the shallow flow is mainly characterized by Ca-HCO_3 water type, with 5 samples. Secondly, there are Ca-Na-HCO_3 (2) and Na-HCO_3 (1) samples at this depth. The predominant water type in the intermediate flow is still Ca-HCO_3 (8), although mixed and sodium types become more representative. They comprise Ca-Na-HCO_3 (2), Na-CO_3 (2), Na-HCO_3 (1), $\text{Na-HCO}_3\text{-SO}_4$ (1), and Na-Cl (1). At last, the deep flow content is represented by sodium water types, including Na-HCO_3 (4), Na-Ca-HCO_3 (2), $\text{Na-HCO}_3\text{-CO}_3$ (1) and $\text{Na-CO}_3\text{-}$

HCO₃⁻ (1). Figure 6 shows a Piper diagram with the flow depths classification.

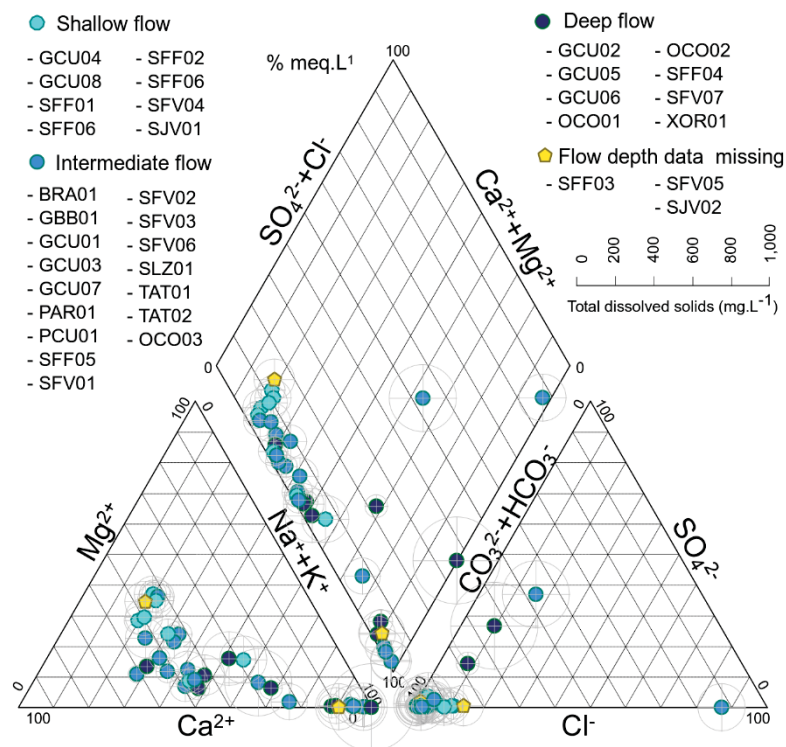


Figure 6: Piper diagram of the samples, identifying the different flow depths.

The values of pH, temperature, EC, TDS, total alkalinity, TOC, Na⁺, SO₄²⁻, F⁻, V and As, occur associated in the waters and their contents increase with higher depths. The pH and Na⁺ concentration progressively vary from the shallow to deep flow, with higher ranges in the deep flow. Temperature, EC, TDS, total alkalinity, SO₄²⁻ and F⁻ do not have a significant change from the shallow to the intermediate flow. They have a broader interval in the deep flow, with highlights for total alkalinity, SO₄²⁻ and F⁻. Total organic carbon (TOC) has a wider range in the intermediate flow.

The trace element V possibly occurs as H₂VO₄⁻, linked to total alkalinity and temperature, increasing in concentration towards deeper flows. Alkalinity also controls the concentration in As, which is presumably in the forms of H₂AsO₄⁻ or HAsO₄⁻ (Brookins, 1988). Along with V, As also have higher values in more profound depths, with a broader range in the deep flow.

On the other hand, the contents in CO₂, SiO₂, hardness, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, NO₃⁻, PO₄³⁻, Cl⁻ and Sr present a general decrease from the shallow to the deep flow. The decrease in CO₂, SiO₂, hardness, Ca²⁺, Mg²⁺ and K⁺ with flow depth are likely related to hydrogeochemical processes. However, the reasons for the reduction in concentrations of NO₃⁻, PO₄³⁻ and Cl⁻ are

presumably linked to the removal of external inputs in water chemistry with higher flow depths. This is due the greater the depth, the less the influence of land use activities.

5.5 Water-rock interaction

With the separation by cross section, water strikes and analysis of analogous chemical characteristics, 20 samples for Pitanga and 15 for Paranapanema Formation were obtained. They are presented in Figure 7, along with the cross-section locations. The physical-chemical boxplots of water samples in each formation are presented in the supplementary material 5.

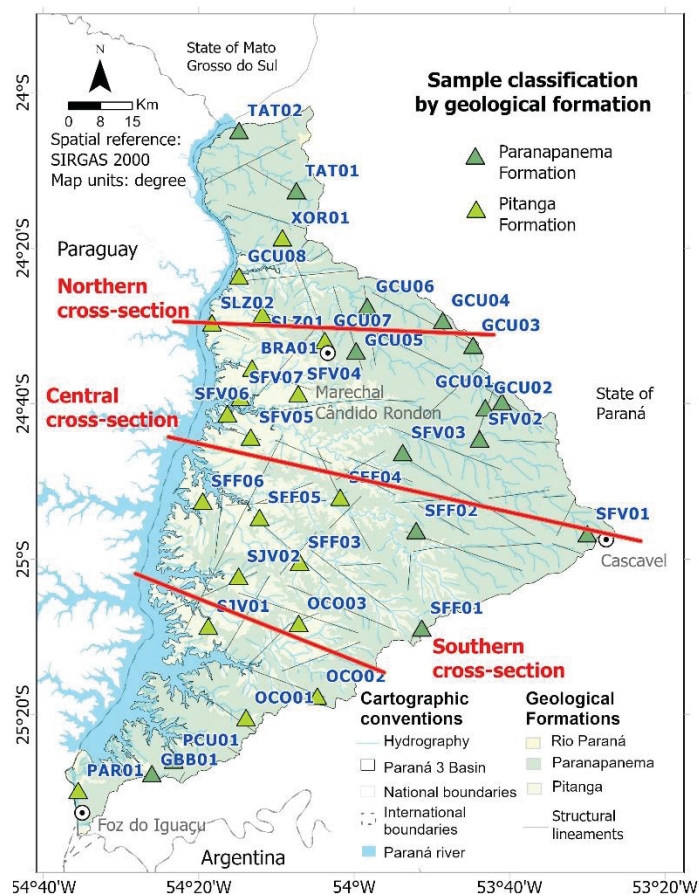


Figure 7: Water supply boreholes associated to the geological units at Paraná 3 Basin.

The cross-sections used for well classification are presented in Figure 8. Geological description of 25 boreholes with log information, from SANEPAR, are in the supplementary material 6.

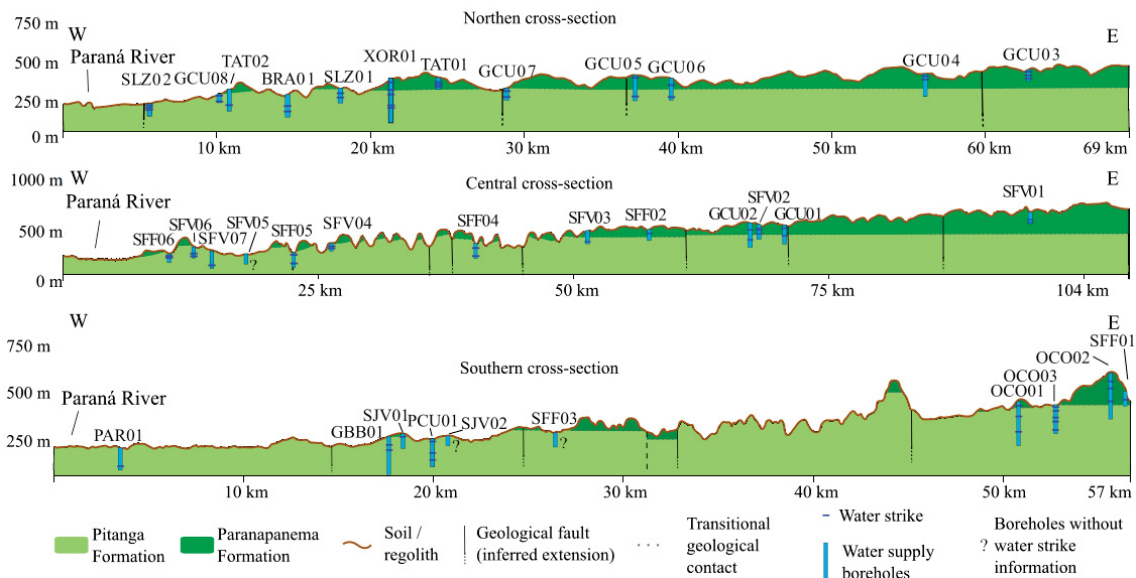


Figure 8: Cross-sections of Paraná 3 Basin, where the water supply boreholes are placed according to their geological context.

It is observed that Pitanga Formation has higher values of pH and EC, and its contents in total alkalinity, TDS, hardness, TOC, HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , SiO_2 , As and V are more elevated than in Paranapanema Formation. Figure 9 shows a line graph with the major ion chemistry, SiO_2 and Mn concentrations in mg.L^{-1} (or ppm) in the samples of Pitanga Formation.

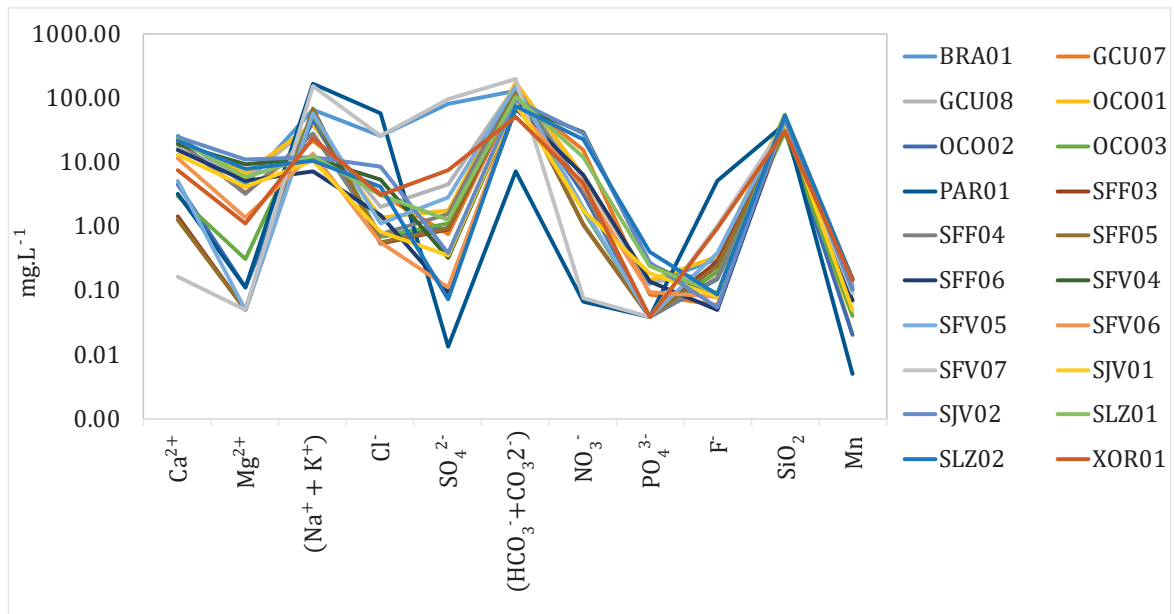


Figure 9: Major ion chemistry and secondary compounds of Pitanga Formation.

The same graph was obtained for Paranapanema Formation, which is presented in Figure 10.

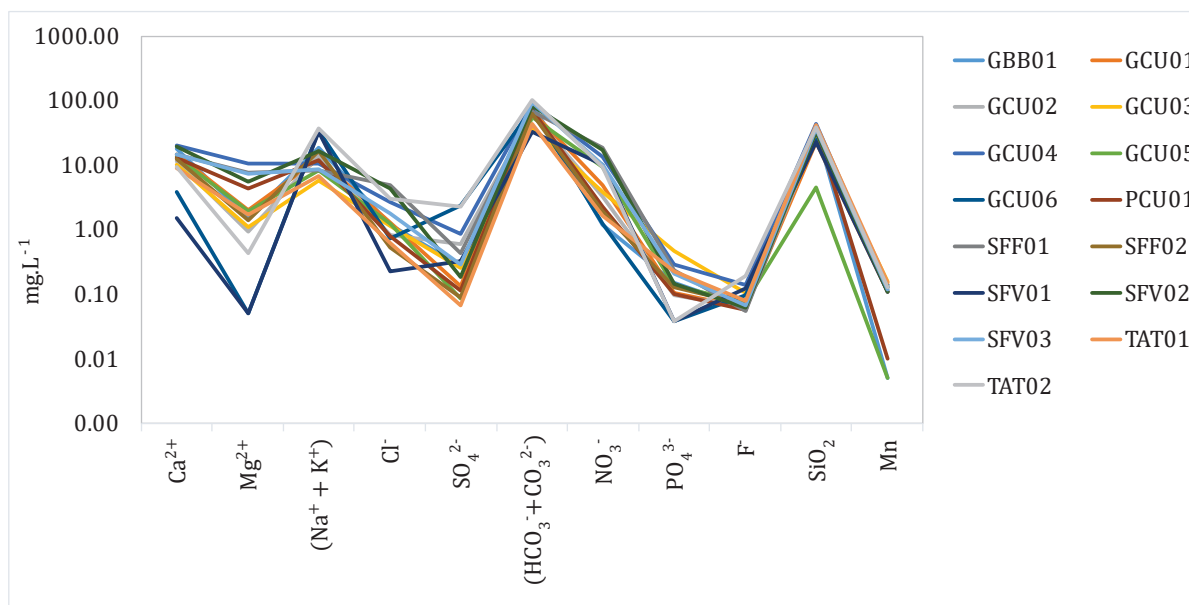


Figure 10: Major ion chemistry and secondary compounds of Paranapanema Formation.

The main differences in the major ion chemistry between the two groups refer to the concentrations in alkalis ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$), SO_4^{2-} , F^- and SiO_2 which have lower values at Paranapanema Formation. The cation Mg^{2+} occurrence is similar in both formations, but with a smaller range at Paranapanema. In Figure 11, it is noted that Paranapanema Formation has lower medians of major ions, except NO_3^- and PO_4^{3-} . F^- also has a lower median than in Pitanga Formation. Ca^{2+} , NO_3^- , SiO_2 and Mn have similar medians in both units.



Figure 11: Major ion chemistry and secondary compound medians of Pitanga and Paranapanema Formations.

The occurrence of F^- at Pitanga Formation is expressive, including the samples with similar composition in the NW/SE direction (OCO02, OCO03, SFF03, SFF05 and SFV05). It has a strong correlation with Na^+ ($\rho = 0.83$), and its distribution is outstandingly higher at

Pitanga Formation, as shown by the percentiles in Figure 12.

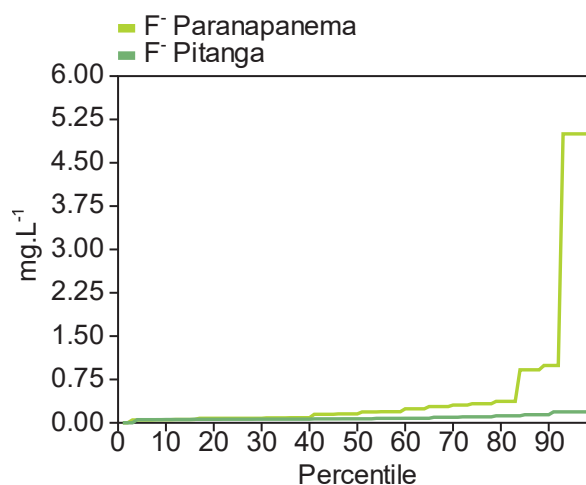


Figure 12: Fluoride percentiles at Pitanga and Paranapanema Formations.

Considering the anomalous concentration of fluorine in this unit (median = 585 ppm), and its possible occurrence in the glassy rock matrix (easily weathered), one suggests that this halogen is provided by the basalts, mainly from Pitanga Formation. Nonetheless, there might be influences from the underlying aquifers in the water chemistry. The F⁻ correlation coefficient with SO₄²⁻ is 0.57 and with As is 0.61, which can indicate some fluoride content from Guarani Aquifer System or Permian sedimentary units, which are enriched in trace elements (Amaral, 1967), mainly in the samples BRA01 and SFV07.

The element V is more abundant in the samples associated with Pitanga Formation. It occurs in the NW/SE boreholes above the percentile 90%. Vanadium is mostly associated with mafic and andesitic origin (Wright and Belitz, 2010). Along with V, Nb also is also more expressive in this geological unit, since Paranapanema does not present detected values. Its concentrations in the NW/SE samples are superior to the percentile 75%. Since As is also higher at Pitanga Formation, it presents some elevated values in the NW/SE boreholes (> percentile 50%), but they are not outstanding as for V and Nb. The percentiles of the mentioned elements are presented in Figure 13.

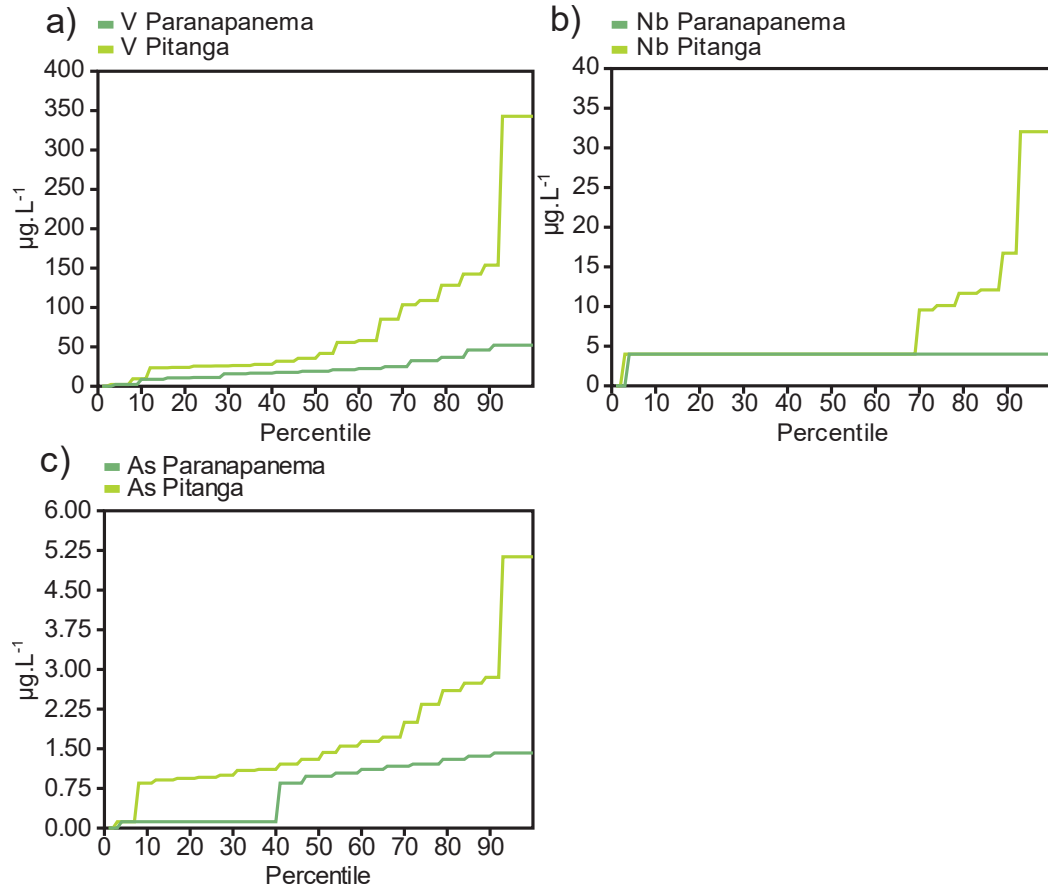


Figure 13: Percentiles of V (a), Nb (b) and As (c) at Pitanga and Paranapanema Formations.

In the rocks, the median of these elements is similar in both units (Pitanga medians: As = 1.1 ppm, Nb = 23.87 ppm, V = 421.5 ppm; Paranapanema medians: As = 1.5 ppm, Nb = 13.87 ppm, V = 443 ppm).

The longer residence time in samples from Pitanga Formation, corroborated by environmental isotope data ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$) from Garpelli et al. (2021, in press) and the physical-chemical indicators, contributed to the enrichment of these elements in water, potentially with a major contribution from Pitanga Formation.

The element Sr is very distinct at Pitanga and Paranapanema Formations, with a median of 470.15 ppm at Pitanga and 327.4 ppm at Paranapanema. However, is not observed the same pattern in the water chemistry. It is predominant at Paranapanema Formation (Figure 14), and presents low values in the NW/SE samples (< percentile 50%). Its chemical similarity with the cation Ca^{2+} may be responsible for such behavior.

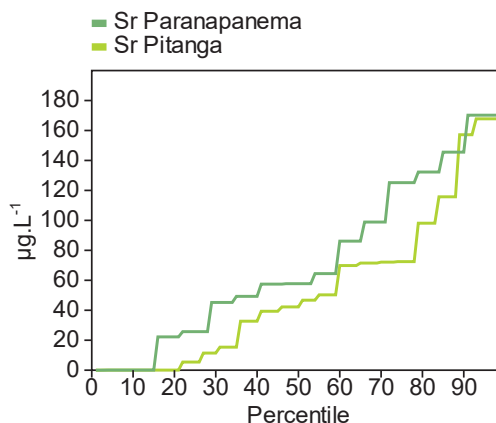


Figure 14: Percentiles of Sr at Pitanga and Paranapanema Formations.

The Pitanga Formation basalts have more elevated Ce (median 78.2 ppm) and Ti (median 1.94 ppm), compared to Paranapanema Formation (medians 43.9 and 1.26 ppm, respectively). In the water chemistry, Ce occurs in both units, with a slight predominance at Pitanga Formation, above the percentile 75%. The element Ti in water is predominant at Pitanga. The comparison of their concentrations in water is shown in Figure 15. These elements are mostly undetected in the NW/SE samples, excepting Ce in the sample OCO02 (10.45 µg.L⁻¹). Figure 15 shows the concentrations of Ce and Ti at Pitanga and Paranapanema Formations.

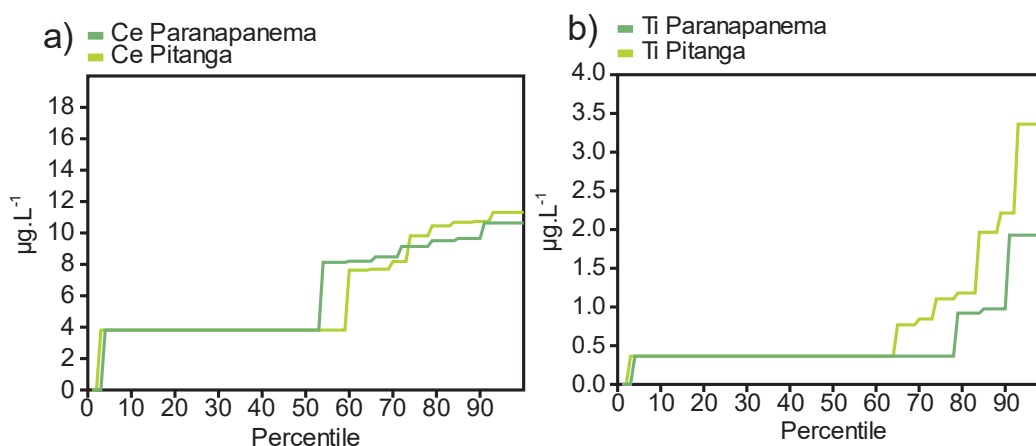


Figure 15: Percentiles of Ce (a) and Ti (b) at Pitanga and Paranapanema Formations.

At Paranapanema Formation, it is observed the predominance of Zn. It occurs with outstanding high concentration in the borehole SFV02 (115.17 µg.L⁻¹), in the intermediate flow. The sample GCU01 has Zn concentration above the percentile 96% (38.05 µg.L⁻¹), also in the intermediate group. It is undetected in the samples for NW/SE direction. Ba is also dominant in the samples at Paranapanema Formation (Figure 16), mainly in the boreholes GCU01 (167.64 µg.L⁻¹) and GCU02 (185.11 µg.L⁻¹).

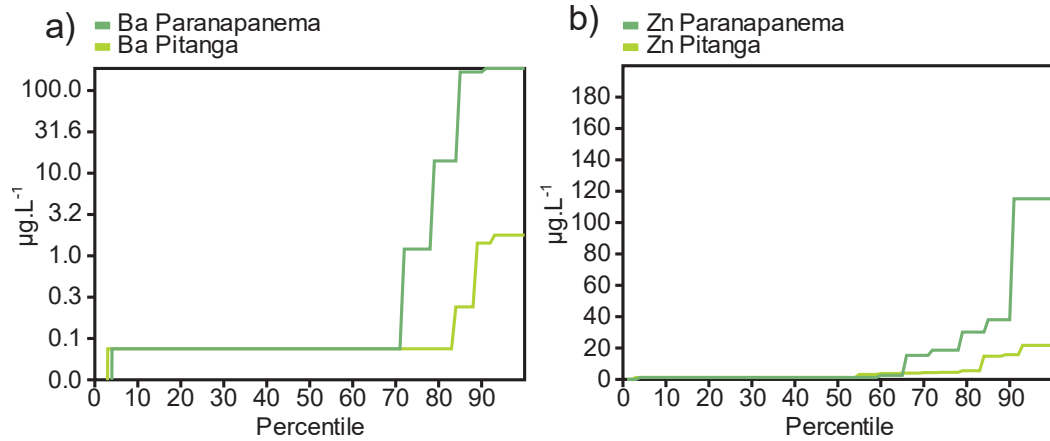


Figure 16: Percentiles of Ba (a) and Zn (b) at Pitanga and Paranapanema Formations.

The element Pb is detected in 7 samples, mostly at Pitanga Formation in the southern Paraná 3. It has a peak in a sample associated with Paranapanema, corresponding to $0.7 \mu\text{g.L}^{-1}$ in the borehole PCU01 (Figure 17).

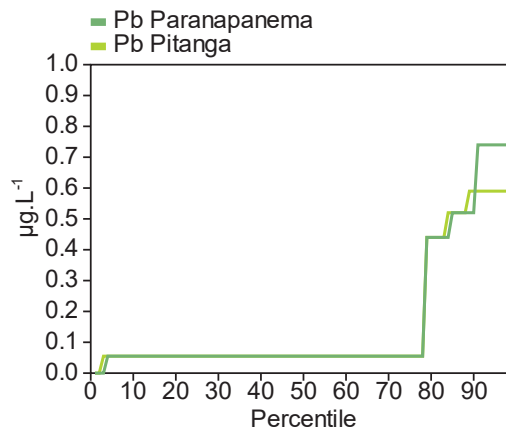


Figure 17: Percentiles of Pb at Pitanga and Paranapanema Formations.

The element Fe did not have enough data to make comparisons. Its highest concentration occur in the sample PAR01 ($6.82 \mu\text{g.L}^{-1}$).

From the data presented, it is observed that the physical-chemical variables indicate a longer time of water-rock interaction in the Pitanga Formation than in the Paranapanema Formation. In this way, the chemical composition of the samples from this unit is similar to intermediate and deep flows. The occurrence of trace elements in the Pitanga Formation samples is remarkable.

From the data obtained in BRA01 and GCU03, the main differences are in the concentrations of B, Li, Mo and Sn (highlighted in Table 5), which present outstanding high values in the boreholes BRA01, in the group of Pitanga Formation. Besides these elements, all

other concentrations are higher in BRA01, compared to the sample GCU03.

Table 5: Differences in the elemental concentrations of the samples BRA01 and GCU03.

Variable (N=2)	QL	BRA01	GCU03	Variable (N=2)	QL	BRA01	GCU03
B $\mu\text{g l}^{-1}$	5.00	171.00	10.00	Rb $\mu\text{g L}^{-1}$	0.01	0.67	0.61
Cr $\mu\text{g l}^{-1}$	0.50	1.80	1.40	Sb $\mu\text{g L}^{-1}$	0.05	1.38	1.34
Cu $\mu\text{g l}^{-1}$	0.10	0.60	0.40	Se $\mu\text{g L}^{-1}$	0.50	0.80	0.25
Ge $\mu\text{g l}^{-1}$	0.05	0.11	0.025	Sn $\mu\text{g L}^{-1}$	0.05	0.15	0.025
Li $\mu\text{g l}^{-1}$	0.10	18.60	1.20	U $\mu\text{g L}^{-1}$	0.02	0.04	0.01
Mo $\mu\text{g l}^{-1}$	0.10	1.60	0.05	W $\mu\text{g L}^{-1}$	0.02	0.03	0.01
Pd $\mu\text{g l}^{-1}$	0.01	0.03	0.005				

The observations of BRA01 and GCU03 reinforce that the samples associated with Pitanga Formation in this study are enriched in trace elements. The physical-chemical data from Pitanga Formation are similar to the composition of the basin regional water circulation (deeper flows), while those from Paranapanema Formation demonstrate compositions with shorter transit times, generally associated with shallower flows. Further investigations are needed to identify whether these associations occur due to the litogeochemical differences between these geological units, or whether they are only associated with longer transit times.

5.6 Hydrogeochemical processes

The main processes controlling the water chemistry at PB3 are the weathering of silicate and aluminosilicate minerals (Fe-Mg silicates and plagioclases), ion exchange and calcite precipitation. Secondly, there is the weathering of oxides, such as magnetite and ilmenite. They act in different forms at PB3, according to the physical-chemical conditions and the transit time of the flow depths. All the samples fall in the field of water-rock interaction, according to the Gibbs plot (Gibbs, 1970), as shown in Figure 18.

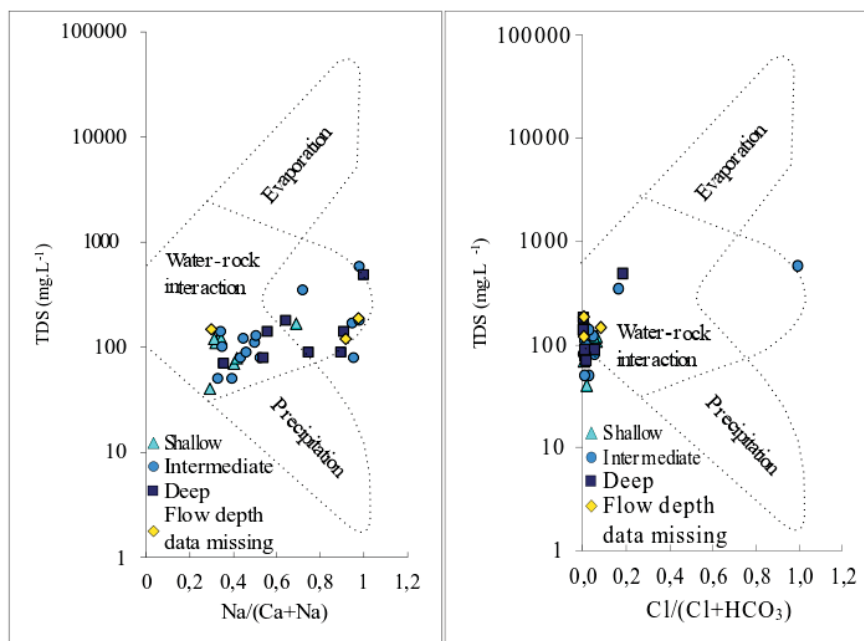


Figure 18. Gibbs plot for the Paraná 3 Basin water samples.

5.6.1 Hydrogeochemical processes by flow depths

In the shallow flow, the weathering of Fe-Mg silicates (pyroxenes, amphiboles, biotite) and plagioclase is predominant, according to the relation $\text{SiO}_2 / (\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-)$, from (Hounslow, 1995). This is related to the relatively high concentration of CO_2 (Freeze and Cherry, 1979), since it is near to the soil zone, which provides more H^+ to the solution. The combination between the availability of H^+ and low EC (median = $180 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) in this class is fundamental to the weathering of silicate minerals, through incongruent chemical reactions (Freeze and Cherry, 1979).

Concerning to reaction products, all samples are in the kaolinite field in the mineral stability diagram at 25°C and pressure of 1 atm, plotting $\log \text{H}_4\text{SiO}_4 \times \log \text{Na}^+/\text{H}^+$. The occurrence of this clay mineral in the SGAS was also verified by other authors (Bertolo et al., 2007; Clemente and de Azevedo, 2007; Gastmans et al., 2016). As expected by the weathering processes, all samples are unsaturated in amorphous silica and indicate precipitation of silica polymorphs. Higher concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+ in the shallow flow endorses the predominance of the chemical attack to silicate minerals in this group.

It is not observed an increase in total alkalinity and EC from shallow to intermediate flow, they remain approximately constant (medians: total alkalinity: $64.97 - 68.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and EC: $180.00 - 160.00 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). However, the partial pressure of CO_2 declines (medians = 3.45

– 1.7 mg.L⁻¹) and pH values are higher in the second group (medians = 7.54 – 8.06), which can be associated with the effects of silicate weathering. The cations Ca²⁺, Mg²⁺ and K⁺ are depleted in comparison to the shallow flow, while the Na⁺ concentration reaches higher values. This probably indicates a passage from the dominance of silicate weathering to ion exchange processes.

It is also evidenced by the chloro-alkaline index (CAI 2) from Schoeller (1977, as cited in Al-Ahmadi, 2013), which displays negative results that are lower than the shallow group. The CAI 2 is expressed by the formula $[\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)] / (\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{NO}_3^-)$, where negative values represent that Ca²⁺ and Mg²⁺ from the water are being exchanged by Na⁺ and K⁺ from the rocks or the clay minerals (Subramani et al., 2010; Al-Ahmadi, 2013). The samples in the intermediate flow are transitioning from the stability with kaolinite to albite in the mineral stability diagram. The specimens in equilibrium with albite are BRA01, PAR01, SFV01 and SFF05, suggesting a long period of time and conditions of a sluggish flow (Freeze and Cherry, 1979). Figure 19 demonstrates the processes described in the cation ternary diagram from Piper diagram.

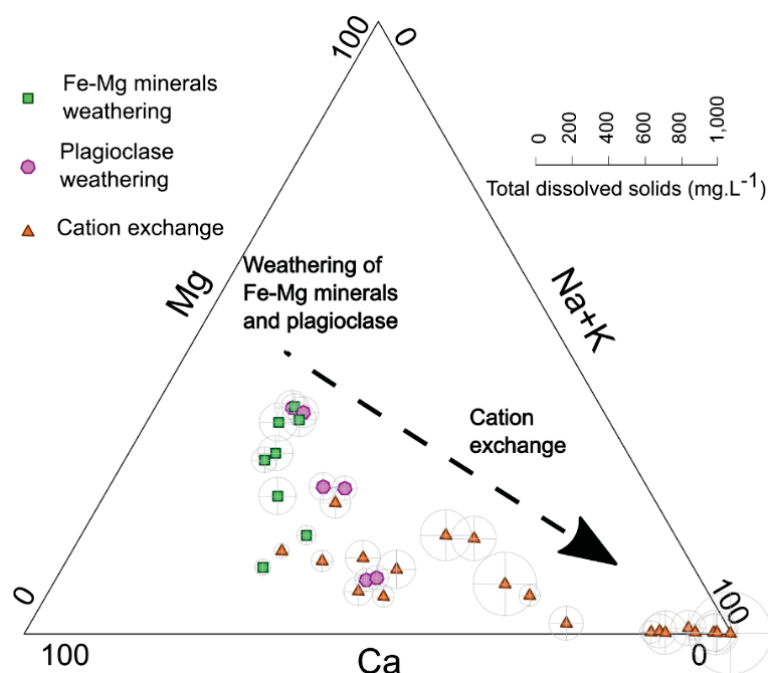


Figure 19: Transition of hydrogeochemical processes in the cation ternary diagram.

Along with kaolinite, other clay minerals may be participating of the ion exchange processes. In Clemente and Azevedo (2007), it was identified the presence of phyllosilicate 2:1 as a product from weathering of pyroxenes in the SGAS rocks. In order to deepen the study of hydrogeochemical processes, data from the x-ray diffraction analysis of the COPACOL well

were considered. At depths 362 - 370 m, 1080-1090 m and 1090-1098 m, the samples showed the presence of montmorillonite, and the sample 362 - 370 m also contains vermiculite. The sample from the depth range 1104 - 1110 m contains chlorite and vermiculite. Montmorillonite and vermiculite can have an ion exchange capacity of 5 to 10 times higher than kaolinite (Custodio and Llamas, 1983). Figure 20 shows a mineral stability diagram, identifying the hydrogeochemical processes in each stability field and the mapping of the hydrogeochemical processes at Paraná 3 Basin.

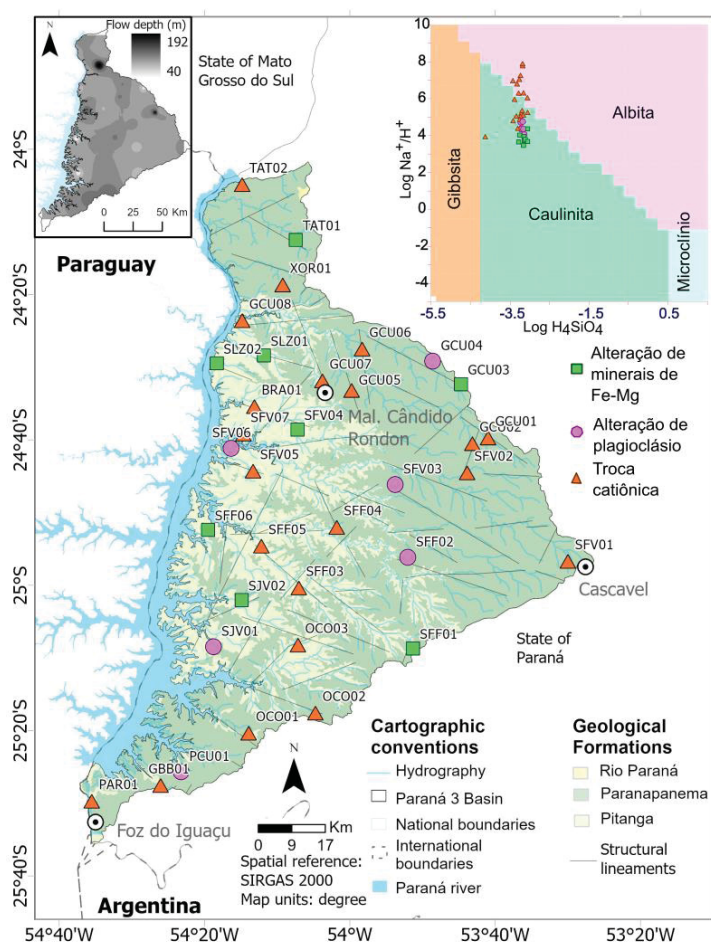


Figure 20: Mineral stability diagram with identification of the hydrogeochemical processes and their occurrence at Paraná 3 Basin.

In the deep flow, the effect of a longer transit time is observed by the higher pH values (median = 8.50), EC (median = $215 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) and TDS (median = $140 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) in comparison to the other depths. These parameters have a strong correlation at this depth ($\rho = 0.95 - 0.99$). The temperature is slightly more elevated than the intermediate flow, with a median of 23.75°C . At this depth, the weathering of silicates is not significant and there is predominance of ion exchange, which is suggested by the CAI 2 range, from -0.484 to -1.032. Along with the aforementioned cations, this group is depleted in CO_2 , SiO_2 , Cl^- , and PO_4^{3-} . The consumption

of CO_2 during the chemical attack to aluminosilicates and Si(OH)_4 during precipitation of clay minerals and silica polymorphs may be the explanations for the decline in their concentrations. On the other hand, reductions in the amounts of Cl^- and PO_4^{3-} are probably associated with non geological sources of Cl and P.

Another aspect that is apparently associated with the decrease in CO_2 is the process of calcite precipitation. The increase in temperature, pH and total alkalinity leads to a greater availability of CO_3^{2-} in the water. The combination of such factors, along with the presence of Ca^{2+} , may reach the conditions for an oversaturation in calcite. In Gastmans et al. (2016), the authors mention that this process explains the inversion of Ca^{2+} and Na^+ concentrations along the water rock interaction at SGAS. At PB3, there are 6 samples oversaturated in calcite (GBB01, BRA01, OCO01, OCO02, OCO03 and SFV05), in the intermediate and deep flows.

Figure 21 exhibits the samples classified by calcite saturation indices and their occurrence in the basin.

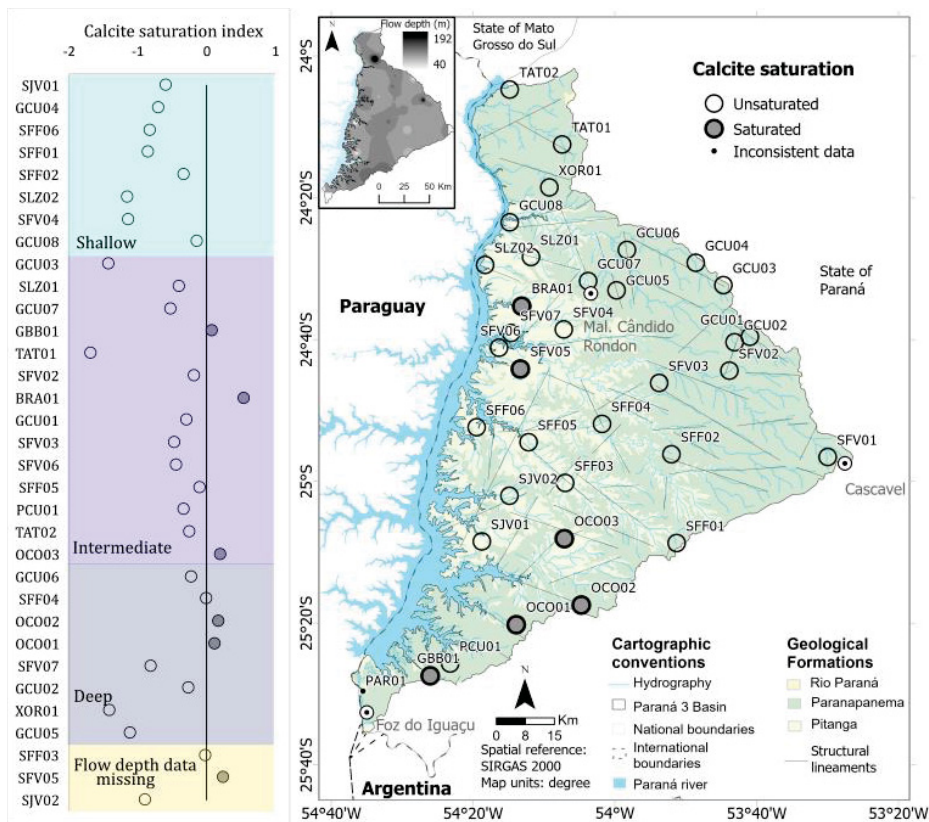


Figure 21: Calcite saturation indices and their occurrence at Paraná 3 Basin.

The weathering of magnetite and ilmenite in the rocks probably generated oxides as goethite and hematite (Clemente and Azevedo, 2007), explaining the low occurrence of dissolved Fe in the aquifer.

5.6 Anthropogenic influences in the water chemistry

The observed correlation between Cl^- and NO_3^- at Paraná 3 Basin is probably linked to human activities (Hem, 1985). The anion Cl^- is very soluble and steady in groundwater, and its natural occurrence generally correlates with Na^+ . It occurs in low concentrations in basalt aquifers (approximately 10 mg.L^{-1}), according to Custodio and Llamas (1983). Therefore, higher chloride concentrations in basalt aquifers probably have external sources, such as input from contamination. The sources of contamination can be linked to fertilizers used in modern agricultural operations, or septic systems, which are also associated with elevated Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} and K^+ (Robertson, 2021).

In the Spearman correlation analysis, the correlation coefficient between Cl^- and NO_3^- corresponds to 0.49, which is in the medium strength class. Although, with the exception of the samples SFV01, BRA01, SFV07 and PAR01 (in the intermediate and deep flows), a linear trend in the correlation between these two compounds is observed, which is highlighted in Figure 22. The Cl^- contents in the samples BRA01, SFV07 and PAR01 are likely associated with natural sources.

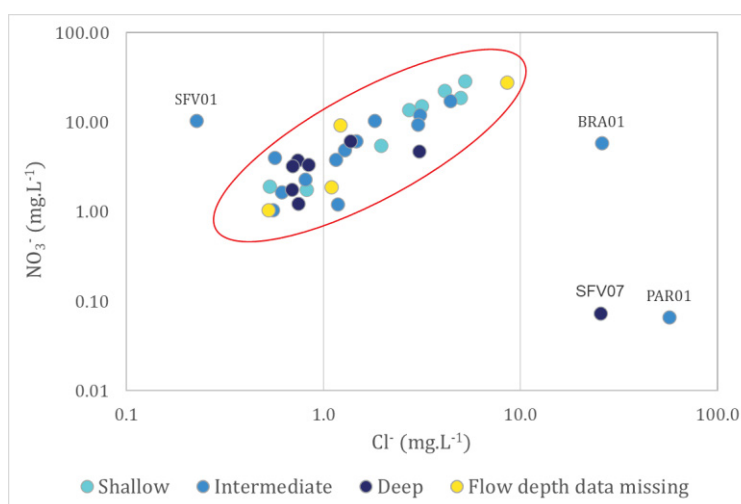


Figure 22: Correlation between Cl^- and NO_3^- . Highlight for the cloud with most samples associated.

The NO_3^- concentration was obtained in all samples, with a median of 14.44 mg.L^{-1} in the shallow and 4.85 mg.L^{-1} in the intermediate flow. In the deep flow, the median concentration is 3.27 mg.L^{-1} for NO_3^- . It reinforces the contribution of external sources for this compound. The samples BRA01 and SFV01 are not in the correlation cloud, but they have increased NO_3^- , which can be linked to the relative rapid transit time in these boreholes, favoring the entrance of organic compounds in deeper flows.

The compound NO_2^- occurs in 8 samples in the northern PB3, with the range of 0.007 – 0.015 mg.L^{-1} , in the intermediate and deep flows. It is labile in aerated conditions and generally associated with sewage or organic waste.

Furthermore, a positive correlation between Cl^- and Na^+ at PB3 is not observed. Instead, there is an increase in sodium with deeper flows. The same pattern was observed in Gastmans et al. (2016), and the authors associated the lack of correlation to anthropic pollution, while the positive correlation in deeper flows is linked to ionic exchange.

The ion PO_4^{3-} was also considered for anthropic influence analysis. The natural sources of P^{5+} are generally associated with the mineral apatite, which is a calcium phosphate. Nonetheless, the element P is also present in sewages and fertilizers (Hem, 1985), and it occurs at Paraná 3 with higher concentrations in the shallow depth (median 0.21 mg.L^{-1}), when compared to the intermediate (median 0.12 mg.L^{-1}) and deep (median 0.04 mg.L^{-1}) flows.

Along with the previous ions, the cation K^+ also presents the same behavior of decreasing concentration with depth. This configuration can be associated with the ion exchange process. Despite SGAS being a basalt aquifer, Pitanga Formation is enriched in alkalis and can provide more K^+ to the water, but the higher availability of K^+ in the shallow flow can also resemble the anthropic influences. Its medians correspond to 0.90, 0.80 and 0.55 mg.L^{-1} from the shallow to the deep flow.

6. Conclusions

The general composition of the water at Paraná 3 the Basin is in accordance with the literature, with predominance of the calcium-bicarbonate water type, but considerable occurrence of the sodium-bicarbonate, sodium-carbonate and mixed waters. Electrical conductivity (EC) is generally low, with most samples in the freshwater field, although there are some with medium and high salinity. The pH, EC, alkalinity and CO_2 parameters strongly influence the other variables, as indicated in the correlation analysis. Parameters associated with low transit time and pollution occur mainly at shallower depths, while variables linked to longer transit times and water-rock interaction are enriched in deeper flows.

Calcium-bicarbonate water type predominates in shallow and intermediate flows. From the shallow to the intermediate flow, there is a transition to calcium-sodium bicarbonate, increasing the sodium content with depth. In deep flows, sodium-bicarbonate waters predominate. There are few occurrences of sodium-carbonate, sulphate and chloride waters, associated with intermediate and deep flows.

In the study of water-rock interaction, high values of pH, EC, total dissolved solids (TSD), total alkalinity, SiO₂, Na⁺, F⁻, V, Nb, As, Ce, Ti, B, Li, Mo and Sn occur at Pitanga Formation. On the other hand, samples from Paranapanema Formation presented higher Ba, Zn and Pb. Overall, the chemical configuration of the samples in the Pitanga Formation is similar for the deeper flows and Paranapanema for the shallower flows, which is consistent with the stratigraphic order. As the waters associated with each formation are similar to the flow depth patterns, the distinctions between the influences of the Pitanga and Paranapanema Formations were not clear. However, as the deeper flows (with greater water-rock interaction) are related to the Pitanga Formation, it can be stated that this unit has an important influence on the composition of groundwater at Paraná 3 Basin.

From shallow to deep flow, the predominant hydrogeochemical processes are: weathering of Fe-Mg silicates, weathering of plagioclase, ion exchange (associated with precipitation of clay minerals) and precipitation of calcite. They are mainly associated to pH, total alkalinity, EC and CO₂ values and control the occurrence of compounds through the flow depths.

In conclusion, the Paraná 3 Hydrographic Basin has distinct hydrochemical signatures, reflected in flow depths and hydrogeochemical processes. The understanding of the water-rock interaction allowed us to associate these signatures with the SGAS geological formations, where a greater contribution of Pitanga Formation to groundwater hydrochemistry is suggested.

7. Acknowledgments

This study was possible thanks to the physical structure of Federal University of Paraná, through the Hydrogeological Research Laboratory (LPH), and the financial support of Itaipu Technological Park in the Hydrosphere Project. The authors also thank the Land and Water Institute (IAT) and the Paraná Sanitation Company (SANEPAR), for kindly providing the rock chemical analysis and the technical boreholes data.

4.1 RESULTADOS COMPLEMENTARES

4.1.1 Zoneamento físico-químico

O zoneamento físico-químico da Bacia do Paraná 3 exibiu alguns padrões espaciais, sugerindo influências da direção do fluxo da água subterrânea, litogeoquímica, tempo de trânsito, conexão com aquíferos subjacentes e atividades antrópicas. Assim, foram obtidos três tópicos para descrever os processos observados. Eles foram nomeados de acordo com o local de ocorrência, sendo eles: Região NW / SE, Norte da Bacia Paraná 3 e região de Pato Bragado. Os mapas obtidos estão no apêndice 7.

4.1.1.1 Região NW / SE

Um padrão composicional semelhante é observado na direção NW / SE, incluindo as amostras OCO02, OCO03, SFF03, SFF05, SFV05 e SFV07, as quais apresentam concentrações relativamente altas (percentil 50% - valores máximos) em pH, CE, alcalinidade total e TDS. Eles também são enriquecidos em HCO_3^- , CO_3^{2-} , F^- , SO_4^{2-} , Na^+ e nos elementos traços V e Nb. As também tem concentrações acima do percentil 25%, mas apresenta um valor não detectado no poço SFV05. Embora a temperatura não apresenta variação significativa, ela apresenta valores acima do percentil 75% nas amostras OCO02, SFF03, SFF05 e OCO03, com pico em OCO03 (25,1 °C). A região também é baixa em CO_2 , oxigênio dissolvido, SiO_2 , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e Sr. O composto SiO_2 e o oxigênio dissolvido possuem concentrações no intervalo de percentis 10 a 75%, com SiO_2 aumentando de sudeste para noroeste, de acordo com a direção do fluxo subterrâneo regional. Os parâmetros PO_4^{3-} , NO_3^- e Mn e variam suas concentrações abaixo do percentil 50% na região. O íon Cl^- também está abaixo do percentil 50% na direção NW / SE, exceto na amostra SFV07, onde está entre o intervalo percentil 94-96%. A Tabela 5 mostra os valores das variáveis citadas nas amostras NW / SE.

Tabela 5: Variáveis de destaque nas amostras da região NW/SE.

VARIÁVEL	OCO02	OCO03	SFF03	SFF05	SFV05	SFV07
Temperatura °C	24,00	25,10	24,00	24,20	21,80	22,40
pH	8,96	9,37	9,77	9,53	8,87	10,03
EC $\mu\text{S.cm}^{-1}$	210,00	260,00	290,00	280,00	250,00	760,00
Alcalinidade total mg.L^{-1}	104,00	134,24	142,00	143,00	131,00	238,00
STD mg.L^{-1}	140,00	170,00	190,00	180,00	120,00	490,00

VARIÁVEL	OCO02	OCO03	SFF03	SFF05	SFV05	SFV07
HCO ₃	104,54	84,37	71,47	85,11	142,45	111,67
CO ₃ ²⁻ mg.L ⁻¹	10,98	39,05	50,04	43,93	8,54	87,87
F ⁻ mg.L ⁻¹	0,15	0,19	0,28	0,24	0,37	0,99
SO ₄ ²⁻ mg.L ⁻¹	0,94	1,12	0,89	0,93	2,73	95,40
Na ⁺ mg.L ⁻¹	45,30	55,20	62,00	68,00	56,80	149,60
V μ.L ⁻¹	58,02	85,14	153,78	128,24	142,46	342,82
Nb μ.L ⁻¹	4,00	9,57	16,73	12,09	11,66	32,04
As μ.L ⁻¹	1,00	1,30	2,34	1,55	0,12	5,13
CO ₂ mg.L ⁻¹	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
DO mg.L ⁻¹	15,85	10,26	12,96	10,20	12,25	9,80
Ca ²⁺ mg.L ⁻¹	4,46	2,88	1,42	1,22	5,10	0,16
K ⁺ mg.L ⁻¹	0,50	0,30	0,30	0,30	0,30	0,70
Mg ²⁺ mg.L ⁻¹	0,11	0,31	0,05	0,05	0,05	0,05
Sr μ.L ⁻¹	5,43	11,43	0,07	0,07	15,37	0,07
PO ₄ ³⁻ mg.L ⁻¹	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Cl ⁻ mg.L ⁻¹	0,70	0,69	0,53	0,55	1,09	25,50
NO ₃ ⁻ mg.L ⁻¹	3,22	1,76	1,04	1,04	1,90	0,07
SiO ₂ mg.L ⁻¹	31,48	28,66	35,25	33,09	41,75	39,38
Mn mg.L ⁻¹	0,02	0,04	0,10	0,07	0,12	0,09

De acordo com Garpelli et al. (2021, no prelo), os dados de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ não mostram uma variação significativa de abril de 2019 a janeiro de 2020 (médias $-5,8 \delta^{18}\text{O}$ e aproximadamente $-30 \delta^2\text{H}$ na amostra SFF03), na região. Ademais, os dados de hidroquímica não sugerem uma influência das unidades subjacentes (exceto SFV07), uma vez que os conteúdos em Cl⁻ e SO₄²⁻ não são elevados. Com essas informações, pode-se inferir que esses poços não têm uma resposta rápida à recarga, e provavelmente a água possui um tempo de trânsito lento, o que permite uma maior interação água-rocha.

4.1.1.2 Região de Pato Bragado

As amostras BRA01 e SFV07 apresentam algumas diferenças em comparação com a química geral da água. A amostra BRA01 tem pH, EC, TDS e alcalinidade total mais elevados. Ambas as amostras apresentam elevados SO₄²⁻ (7,19 a 95,40 mg.L⁻¹) e F⁻ (0,91 - 2,27 mg.L⁻¹). O íon Cl⁻ também é mais alto nestes poços (24,83 - 14,69 mg.L⁻¹). Br⁻ também se destaca, com concentrações acima do percentil 98%. O elemento Ti é alto na amostra BRA01 (3,4 μg.L⁻¹), mas não é detectado na amostra SFV07, enquanto B foi obtido em uma única amostra (SFV07), com 82,08 μg.L⁻¹. Assim como o B, o Li também ocorre somente no poço BRA01 (9,53 μg.L⁻¹), na análise de ICP-OES. Na análise obtida por ICP-MS, a amostra apresentou concentrações

mais altas em B (171,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Li (18,60 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Mo (1,60 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e Sn (0,15 $\mu\text{g.L}^{-1}$), em comparação com a amostra GCU03.

Conforme apresentado por Athayde et al. (2014a), esta região possui evidências de conectividade com aquíferos sedimentares subjacentes, e a concentração desses compostos e elementos é provavelmente influenciada por esses outros aquíferos. As diferenças em pH, EC, STD e alcalinidade total podem indicar um maior tempo de trânsito no poço SFV07 em comparação com BRA01 ou que o poço BRA01 tenha uma maior contribuição de entrada de água mais rasa, que ocorre a 84 m.

4.1.1.3 Região Norte da Bacia Paraná 3

A ocorrência dos valores detectados de NO_2^- é restrita à porção norte e nordeste da Bacia Paraná 3. As concentrações nas amostras TAT01, TAT02, XOR01, GCU03, GCU04, GCU05, GCU06 e SFV04 compreendem o intervalo de 0,004 a 0,015 mg.L^{-1} . Os compostos NO_3^- , Cl^- e PO_4^{3-} ocorrem na maior parte das amostras da bacia, mas também apresentam maiores concentrações na região norte, com predominância de valores acima do percentil 92% para NO_3^- e 50% para PO_4^{3-} e Cl^- . Em relação ao Br⁻, há apenas 11 poços com concentrações acima do limite de quantificação, principalmente na região norte (acima do percentil 50%). Os teores de Mn diminuem da região nordeste / norte para a região sul. A maior concentração ocorre na amostra GCU03 (160,00 $\mu\text{g.L}^{-1}$). O elemento Zn também é predominante na região norte (acima do percentil 50%), com destaque para as amostras GCU05, GCU01 e SFV02 (29,9 - 115,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

Nos dados de isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ de Garpelli et al. (2021, no prelo), esta região apresenta variações significativas de abril de 2019 a janeiro de 2020 (médias aproximadas -4,0 $\delta^{18}\text{O}$ e -20 $\delta^2\text{H}$), o que sugere que a química da água é influenciada por tempos de residência mais curtos. A ocorrência de NO_2^- restrito a essa área corrobora com essa afirmação, uma vez que indica uma entrada recente de compostos orgânicos (Robertson, 2021).

Outros elementos estão presentes em maiores concentrações na região norte, como Ce, Ti e Ba. Eles representam poucas amostras, e suas concentrações ocorrem acima do percentil 50%. Ce tem um pico na amostra SFF04 (11,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$), enquanto Ba ocorre principalmente nas amostras GCU01 e GCU02 (167,64 e 185,11 $\mu\text{g.L}^{-1}$). O elemento Ti foi medido em 10 amostras, com maior concentração nos furos SLZ01, SJV02 e BRA01 (1,96; 2,21 e 3,36 $\mu\text{g.L}^{-1}$). A ocorrência destes elementos pode estar associada às condições físico-químicas mais favoráveis à sua dissolução na região norte da bacia.

REFERÊNCIAS

- Al-Ahmadi, M. E. 2013. Hydrochemical characterization of groundwater in wadi Sayyah, Western Saudi Arabia. *Applied Water Science*, 3(4). <https://doi.org/10.1007/s13201-013-0118-x>.
- Amaral, S. E. 1967. Geologia e Petrologia da Formação Itati (Permiano) no Estado de São Paulo. Tese para concurso de livre docência - Universidade de São Paulo. São Paulo – SP.
- ANA (Agência Nacional de Águas). 2011. Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidas. Brasília – DF.
- Appelo, C. A. J., Postma, D. 1993. *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema Publishers. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90585-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90585-1).
- Athayde, G. B., Athayde, C. V. M. 2015. Hidrogeologia do Sistema Aquífero Serra Geral no estado do Paraná. *Águas subterrâneas*, 29(3), 315-333.
- Athayde, G. B., Athayde, C. V. M., Rosa Filho, E. F., Licht, O. A. B. 2014a. Contribuição ao estudo da conectividade entre os Sistemas Aquíferos Serra Geral (SASG) e Guarani (SAG) no Estado do Paraná, Brasil. *Boletim Paranaense de Geociências*, 71(1). <https://doi.org/10.5380/geo.v71i0.31790>.
- Athayde, C. V. M., Athayde, G. B., Licht, O. A. B., Rosa Filho, E. F. 2014b. Índice Relativo de Risco, ferramenta de tomada de decisão em bacias hidrográficas destinadas ao abastecimento público. *Boletim Paranaense de Geociências*, 71(1). <https://doi.org/10.5380/geo.v71i0.34986>.
- Athayde, G. B. 2013. Compartimentação hidroestrutural do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) no estado do Paraná, Brasil. Tese de doutorado. Departamento de Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR.
- Athayde, G. B., Athayde, C. V. M., Rosa Filho, E. F. 2012. Compartimentação hidroestrutural e aptidões químicas do Sistema Aquífero Serra Geral no estado do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 42(SUPPL.1). <https://doi.org/10.5327/Z0375-75362012000500014>.
- Athayde, G. B. 2008. Análise estrutural e hidroquímica do Aquífero Serra Geral na Bacia Hidrográfica do Paraná III. Dissertação de mestrado. Curso de pós-graduação em geologia ambiental, setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná. Curitiba - PR.
- Bertolo, R., Hirata, R., Fernandes, A. 2007. Hidrogeoquímica das águas minerais envasadas do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 37(3). <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2007373515529>.

- Betiollo, L. M. 2006. Caracterização estrutural, hidrogeológica e hidroquímica dos Sistemas Aquíferos Guarani e Serra Geral no nordeste do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geociências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS.
- BGS – British Geological Survey. 2012. The advanced soil and geochemical atlas of England and Wales. NERC.
- Bittencourt, A. V. L., Rosa Filho, E. F., Hindi, E. C., Buchmann Filho, A. C. 2003. A influência dos basaltos e de misturas com águas de aquíferos sotopostos nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra-Geral na bacia do rio Piquiri, Paraná - BR. *Águas Subterrâneas*, 17(1). <https://doi.org/10.14295/ras.v17i1.1313>.
- Bonotto, D. M. 2012. A comparative study of aquifer systems occurring at the Paraná sedimentary basin, Brazil: Major hydrochemical trends. *Environmental Earth Sciences*, 67(8). <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1676-1>.
- Bortolin, T. A., Reginato, P. A. R., Leão, M. I., Schneider, V. E. 2014. Hidrogeologia e hidroquímica dos aquíferos fraturados associados às rochas vulcânicas ácidas no Município de Carlos Barbosa (RS). *Revista Ambiente e Água*, 9(1). <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1270>.
- Brantley, S. L. 2008. Kinetics of mineral dissolution. Em *Kinetics of Water-Rock Interaction*. https://doi.org/10.1007/978-0-387-73563-4_5.
- Brookins, D. G. 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. In *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-73093-1>.
- Carasek, F. L., Baldissera, R., Oliveira, J. V., Scheibe, L. F., Magro, J. D. 2020. Quality of the groundwater of the Serra Geral Aquifer System of Santa Catarina west region, Brazil. *Groundwater for Sustainable Development*, 10. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100346>
- Carrillo-Rivera, J. J., Varsányi, I., Kovács, L. Ó., Cardona, A. 2007. Tracing groundwater flow systems with hydrogeochemistry in contrasting geological environments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 184(1–4). <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9400-6>.
- Celligoi, A., Duarte, U. 1997. Hidrogeologia da Formação Serra Geral em Londrina – PR. UFPR: *Boletim Paranaense de Geociências*, n. 45, p. 117-132.
- CBHBP - Comitê da Bacia Hidrográfica do Paraná 3. 2014. Plano da Bacia Hidrográfica do Paraná 3. *Águas Paraná*, Itaipu Binacional, Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste). Cascavel – PR.
- Clemente, C. A., Azevedo, A. C. 2007. Mineral weathering in acid saprolites from subtropical, southern Brazil. *Scientia Agricola*, 64(6). <https://doi.org/10.1590/S0103->

90162007000600007.

- Custodio, E. 2003. Groundwater in volcanic hard rocks. Em J. Krásný, and J. M. Sharp, Groundwater in Fractured Rocks (p. 666). Wallingford - UK: Taylor and Francis.
- Custodio, E., Llamas, M. R. 1983. Hidrología subterránea. Tomo II. Em Ediciones Omega, S.A. EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1979. Súmula da X reunião técnica de levantamento de solos. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Rio de Janeiro – RJ.
- Faure. G. 1998. Principles and application of geochemistry. Prentice Hall Inc. USA.
- Fernandes, A. J., Maldaner, C., Wahnfried, I., Ferreira, L. M., Pressinotti, M. M., Varnier, C., . . . Hirata, R. 2006. Modelo conceitual preliminar de circulação de água subterránea no Aquífero Serra Geral, Ribeirão Preto, SP. XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterráneas, Instituto Geológico/SMA-SP, Instituto de Geociências/IGc-USP.
- Fitts, C. R. 2013. Groundwater Science. Em Groundwater Science. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-62950-0>.
- Fraga, C. G. 1992. Origem de fluoretos em águas subterráneas dos Sistemas Aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo – SP.
- Freeze, R. A., Cherry, J. A. 1979. Groundwater. Groundwater.
- Freitas, M., Binotto, R., Nanni, A., Rodrigues, A., Bortoli, C. 2012. Avaliação do Potencial Hidrogeológico, Vulnerabilidade Intrínseca e Hidroquímica do Sistema Aquífero Serra Geral no Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, 17(2). <https://doi.org/10.21168/rbrh.v17n2.p31-41>.
- Fritz, B. 1981. Étude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. Institut de Géologie – Université Louis-Pasteur, Sciences Géologiques. Mémoire, 65. Strasbourg, France.
- Garpelli, L., Gastmans, D., Athayde, G. B. 2021, in press. Variação espaço-temporal da composição isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) na Bacia Hidrográfica do Paraná 3, extremo oeste do Estado do Paraná. Rio Claro - SP.
- Gastmans, D., Hutcheon, I., Menegário, A. A., Chang, H. K. 2016. Geochemical evolution of groundwater in a basaltic aquifer based on chemical and stable isotopic data: Case study from the Northeastern portion of Serra Geral Aquifer, São Paulo state (Brazil). Journal of Hydrology, 535. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.02.016>.
- Gibbs, R. J. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. Science, 170(3962).

- <https://doi.org/10.1126/science.170.3962.1088>.
- Gomes, A. S., Licht, O. A. B., Vasconcellos, E. M. G., Soares, J. S. 2018. Chemostratigraphy and evolution of the Paraná Igneous Province volcanism in the central portion of the state of Paraná Southern Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 355. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.09.002>.
- Helsel, D. R., Hirsch, R. M., Ryberg, K. R., Archfield, S. A., Gilroy, E. J. 2020. Statistical methods in water resources: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 4, chapter A3. Book 4, Hydrologic Analysis and Interpretation.
- Hem, J. D. 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. US Geological Survey Water-Supply Paper, 2254.
- Hindi, E. C. 2007. Hidroquímica e Hidrotermalismo do Sistema Aquífero Guarani no Estado do Paraná. Tese de doutorado. Curso de Pós-Graduação em Geologia - Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR.
- Hintze, J. L., Nelson, R. D. 1998. Violin plots: A box plot-density trace synergism. *American Statistician*, 52(2). <https://doi.org/10.1080/00031305.1998.10480559>.
- Hounslow, A. W. 1995. Water quality data: Analysis and interpretation. In *Water Quality Data: Analysis and Interpretation*. <https://doi.org/10.1201/9780203734117>.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2019. Bases cartográficas contínuas - Brasil 1:250.000. Brasil.
- INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. 2008. Projeto Topodata - Quadrículas 24_555, 24_54_, 25_555, 25_54_. Banco de dados geomorfométricos do Brasil - SRTM. Brasil.
- LAGEAMB - Laboratório de Geoprocessamento e Estudos Ambientais da UFPR. 15 de outubro de 2020. Fronteiras internacionais da América do Sul.
- LPH - Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas. 2021. Projeto Hidrosfera. Fundação Parque Tecnológico Itaipu, Universidade Federal do Paraná.
- Lastoria, G., Sinelli, O., Kiang, C. H., Hutcheon, I., Paranhos Filho, A. C., and Gastmans, D. (2006). Hidrogeologia da Formação Serra Geral no estado de Mato Grosso do Sul. *Águas Subterrâneas*, 20(1). <https://doi.org/10.14295/ras.v20i1.9727>.
- Licht, O. A., Campos, F. F. 2021. Correlation diagrams: Graphical visualization of geochemical associations using the EzCorrGraph app. *Journal of Geochemical Exploration* 220. [10.1016/j.gexplo.2020.106657](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106657).
- Licht, O. A., Arioli, E. E. 2018. Mapa geológico do Grupo Serra Geral no estado do Paraná. Nota explicativa, folhas 1:250.000. Instituto Água e Terra (IAT), 318 p.

- Licht, O. A. B. 2018. A revised chemo-chrono-stratigraphic 4-D model for the extrusive rocks of the Paraná Igneous Province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 355. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.12.003>.
- Licht, O. A. B., Athayde, G. B., Athayde, C. V. M., Gomes, A. S., Angélica, R. S. 2015. Basaltos HTi-HP e os altos teores de fluoreto em bacias hidrográficas do Terceiro Planalto e no Sistema Aquífero Serra Geral, estado do Paraná, Brasil. *Anais do Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia: II Workshop dos Recursos Minerais da Região Sul do Brasil*. Florianópolis – SC.
- Machado, J. L., Freitas, M. A. 2000. Hidroquímica do Aquífero Serra Geral no Oeste de Santa Catarina. 1st Joint World Congress on Groundwater.
- MapBiomas Brasil. 2019. Uso e cobertura do solo brasileiro (1985-2019). Disponível em: <https://plataforma.mapbiomas.org/>.
- Mente, A. 2000. Cartografia Hidrogeológica: Classificação e Utilização de Mapas Hidrogeológicos. Em F. A. Feitosa, J. Manoel Filho, *Hidrogeologia: Conceitos e aplicações* (p. 404). CPRM - Serviço Geológico do Brasil.
- MINEROPAR – Minerais do Paraná. 2006. Atlas geomorfológico do estado do Paraná. Curitiba - PR.
- MINEROPAR – Minerais do Paraná. 2001. Atlas Geoquímico do Paraná - Sedimentos de fundo e águas superficiais. Curitiba-PR.
- Ministério do Meio Ambiente. 2015. Carta das águas subterrâneas do Paraná. Resumo Executivo. Brasília - DF.
- Nanni, A. S. 2008. O Flúor em águas do Sistema Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul: origem e condicionamento geológico. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS.
- Oliveira, L. A., Vieira, A. S. 2010. Estado da arte do Sistema Aquífero Guarani-SAG. *Caminhos de Geografia*, 11.
- Piper, A.M. 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Transactions of the American Geophysical Union*, 25:914-928.
- Rebouças, A. C., Fraga, C. G. 1988. Hidrogeologia das rochas vulcânicas do Brasil. *Revista Águas Subterrâneas*, n. 12.
- Reginato, P. A. R., Strieder, A. J. 2006. Integração de dados geológicos na prospecção de aquíferos. *Águas Subterrâneas*, 20(1). <https://doi.org/10.14295/ras.v20i1.9713>
- Robertson, W. 2021. Septic System Impacts on Groundwater Chemistry. *The Groundwater*

Project.

- Roque, D. A. 2019. Hidroquímica do Aquífero Pré-Cambriano no Estado de São Paulo. Trabalho de Conclusão de Curso - Instituto de Geociências - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Rio Claro – SP.
- SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná. 2019. Dados técnicos de poços de abastecimento.
- Santos, M. R., Roisenberg, A., Iwashita, F., Roisenberg, M. 2020. Hydrogeochemical spatialization and controls of the Serra Geral Aquifer System in southern Brazil: A regional approach by self-organizing maps and k-means clustering. *Journal of Hydrology*, 591. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125602>.
- Santos, A. C. (2000). Noções de hidroquímica. Em F. A. Feitosa, J. Manoel Filho, F. A. Feitosa, and J. A. Demetrio, *Hidrogeologia Conceitos e Aplicações* (p. 835). CPRM - Serviço Geológico do Brasil.
- Santos, M. R. 2017. Análise estatística de dados hidrogeoquímicos e aplicação de isótopos ambientais de H, O e Pb no estudo do Sistema Aquífero Fraturado Pré-Cambriano no Município de Porto Alegre, RS. Trabalho de conclusão de curso - Instituto de Geociências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS.
- Schott, J., Pokrovsky, O. S., Oelkers, E. H. 2009. The link between mineral dissolution/precipitation kinetics and solution chemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 70. <https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.6>.
- Shah, Z. U. H., Ahmad, Z. 2015. Hydrochemical mapping of the Upper Thal Doab (Pakistan) using the geographic information system. *Environmental Earth Sciences*, 74(3). <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4463-y>.
- Silva, C. R., Dantas, M. E. 2010. Mapas Geoambientais. Rio de Janeiro - RJ: CPRM - Serviço Geológico do Brasil.
- Struckmeier, W. F., Margat, J. 1995. Hydrogeological Maps: A Guide and a Standard Legend. In *International Contributions to Hydrogeology* (Vol. 17).
- Stuyfzand, P. J. 1999. Patterns in groundwater chemistry resulting from groundwater flow. *Hidrogeology Journal* 7:15-27.
- Subramani, T., Rajmohan, N., Elango, L. 2010. Groundwater geochemistry and identification of hydrogeochemical processes in a hard rock region, Southern India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 162(1–4). <https://doi.org/10.1007/s10661-009-0781-4>.
- Teixeira, G. V., Viero, A. P., Marques, D. M., Pereira, L. A. G. R. 2021. Hydrochemical compartment, hydraulic connectivity, and hydrogeochemical characterization of serra

- geral aquifer system. *Sustainable Water Resources Management*, 7(3). <https://doi.org/10.1007/s40899-021-00521-z>.
- Tomasi, L. C. 2018. Hidrogeologia e hidrogeoquímica do Sistema Aquífero Serra Geral na Bacia Hidrográfica do Rio Ijuí, Noroeste do Rio Grande do Sul. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre - RS.
- UNESCO, WHO, UNEP. 1996. *Water Quality Assessments - A guide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring*. University Press, Cambridge ISBN, 2(1).
- Wright, M. T., Belitz, K. 2010. Factors controlling the regional distribution of vanadium in groundwater. *Ground Water*, 48(4). <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2009.00666.x>.
- Zanchin, J. R. 2019. Abortos e más formações congênitas em filhos de mulheres residentes em áreas de exposição a agrotóxicos na região Oeste do Paraná Brasil. Cascavel-PR: Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Biociências e saúde - Unioeste. Cascavel – PR.
- Zhu, C., Sverjensky, D. A. 1991. Partitioning of F-Cl-OH between minerals and hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(7). [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90028-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90028-4).

	BRA01	GBB01	GCU01	GCU02	GCU03	GCU04	GCU05	GCU06	GCU07	GCU08	OCO01	OCO02	OCO03	PAR01	PCU01	SFF01	SFF02	SFF03
B $\mu\text{g.L}^{-1}$	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85
Ce $\mu\text{g.L}^{-1}$	7.63	10.64	3.82	8.20	9.14	8.48	3.82	3.82	8.18	3.82	3.82	10.45	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82
Cr $\mu\text{g.L}^{-1}$	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	37.65	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
Fe $\mu\text{g.L}^{-1}$	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	6.82	0.50	0.50	0.50	0.50
Li $\mu\text{g.L}^{-1}$	9.53	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.00	0.05	0.05	0.05	0.05
Mn mg.L^{-1}	0.11	0.01	0.11	0.12	0.16	0.13	0.01	0.14	0.15	0.12	0.02	0.02	0.04	0.01	0.01	0.11	0.13	0.10
Nb $\mu\text{g.L}^{-1}$	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	10.12	4.00	4.00	9.57	4.00	4.00	4.00	4.00	16.73
Pb $\mu\text{g.L}^{-1}$	0.06	0.52	0.44	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.59	0.52	0.59	0.06	0.74	0.06	0.06	0.06
Sr $\mu\text{g.L}^{-1}$	167.78	57.45	132.27	170.22	49.28	145.54	64.46	22.23	72.46	157.16	69.84	5.43	11.43	0.07	0.07	86.14	45.22	0.07
Ti $\mu\text{g.L}^{-1}$	2.21	0.37	0.37	0.37	0.37	0.92	0.37	0.37	0.37	0.37	0.84	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
V $\mu\text{g.L}^{-1}$	41.70	22.45	17.65	16.63	8.82	32.44	10.61	36.71	27.77	108.89	103.51	58.02	85.14	2.25	2.25	19.03	11.13	153.78
Zn mg.L^{-1}	4.00	1.23	38.05	15.32	1.23	2.58	30.17	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23

	SFF04	SFF05	SFF06	SFV01	SFV02	SFV03	SFV04	SFV05	SFV06	SFV07	SJV01	SJV02	SLZ01	SLZ02	TAT01	TAT02	XOR01
Alkalinity mg.L^{-1}	117.00	143.00	54.33	52.00	68.00	79.00	64.00	131.00	61.00	238.00	65.94	75.00	83.00	61.00	36.00	86.00	41.00
EC $\mu\text{S.cm}^{-1}$	220.00	280.00	130.00	120.00	190.00	160.00	190.00	250.00	120.00	760.00	120.00	230.00	210.00	180.00	80.00	200.00	140.00
CO ₂ mg.L^{-1}	0.05	0.05	2.60	0.05	2.60	3.40	5.20	0.05	0.05	0.05	2.60	9.50	4.30	6.00	6.90	0.90	3.40
Hardness mg.L^{-1}	66.69	3.05	58.48	3.75	71.44	67.17	85.49	12.73	34.35	0.40	32.00	128.54	79.27	80.17	28.29	25.74	22.55
Acidity	0.05	0.05	2.90	0.05	2.90	3.90	5.90	0.05	0.05	0.05	2.90	10.80	4.90	6.80	7.80	1.00	3.90
Ammoniacal N mg.L^{-1}	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Total N mg.L^{-1}	3.20	0.25	1.50	2.30	6.90	4.40	5.30	1.30	1.80	2.00	0.50	7.10	3.50	5.50	1.20	2.00	2.00
Dissolved oxygen mg.L^{-1}	12.05	10.20	10.76	10.97	15.17	12.20	11.28	12.25	18.90	9.80	11.48	11.37	15.08	9.97	9.56	11.45	20.60
Reduction potential (ORP) mv	363.00	379.00	374.00	332.00	355.00	361.00	398.00	355.00	378.00	291.00	389.00	377.00	372.00	363.00	362.00	379.00	365.00
pH	7.92	9.53	7.52	9.78	8.00	7.80	7.08	8.87	8.02	10.03	7.75	7.14	7.65	7.04	7.04	8.12	7.35
Total dissolved solids (TDS) mg.L^{-1}	140.00	180.00	40.00	80.00	120.00	100.00	120.00	120.00	80.00	490.00	80.00	150.00	140.00	120.00	50.00	130.00	90.00
Temperature (°C)	22.80	24.20	24.00	24.00	23.40	21.20	23.20	21.80	22.00	22.40	23.40	24.70	22.70	22.80	23.90	24.70	25.00
Total organic carbon (TOC) mg.L^{-1}	0.20	0.17	0.11	0.15	0.10	0.07	0.11	0.06	0.09	0.12	0.19	0.22	0.09	0.09	0.08	0.19	0.10
Ca ²⁺ mg.L^{-1}	21.38	1.22	15.29	1.50	19.44	14.53	19.04	5.10	11.38	0.16	12.96	23.90	22.28	21.42	9.07	9.60	7.30
K ⁺ mg.L^{-1}	0.60	0.30	0.80	0.20	1.20	1.00	1.00	0.30	0.60	0.70	1.10	1.60	0.60	0.80	0.80	0.60	1.00
Mg ²⁺ mg.L^{-1}	3.23	0.05	5.06	0.05	5.56	7.50	9.24	0.05	1.38	0.05	4.14	10.72	5.74	7.70	1.70	0.43	1.08
Na ⁺ mg.L^{-1}	27.20	68.00	6.20	32.30	15.70	7.80	10.10	56.80	12.60	149.60	9.20	10.00	11.50	9.80	5.90	36.50	21.90

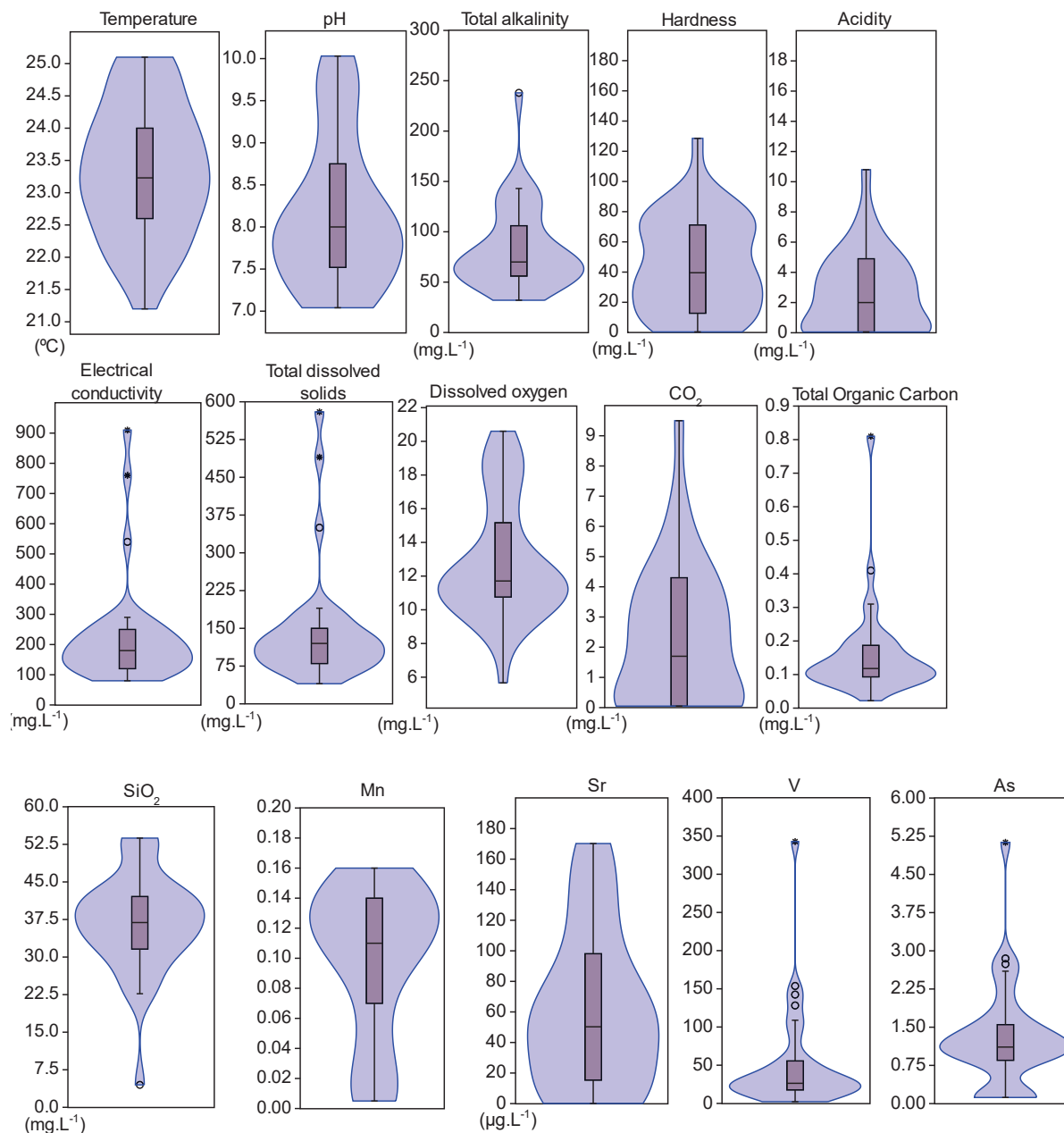
	SFF04	SFF05	SFF06	SFF01	SFF02	SFF03	SFF04	SFF05	SFF06	SFF07	SJV01	SJV02	SLZ01	SLZ02	TAT01	TAT02	XOR01
Br ⁻ mg.L ⁻¹	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.05	0.01	0.01	0.08	0.01	0.01	0.05	0.03	0.01	0.01	0.01
Cl ⁻ mg.L ⁻¹	0.74	0.55	1.46	0.23	4.40	1.81	5.23	1.09	0.56	25.50	0.82	8.52	3.08	4.10	0.61	3.01	3.07
CO ₃ ²⁻ mg.L ⁻¹	0.05	43.93	0.05	29.29	0.05	0.05	0.05	8.54	0.05	87.87	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
HCO ₃ ⁻ mg.L ⁻¹	142.73	85.11	66.28	3.85	82.96	96.38	78.08	142.45	74.42	111.67	80.45	91.50	101.26	74.42	43.92	104.92	50.01
F ⁻ mg.L ⁻¹	0.15	0.24	0.05	0.12	0.06	0.07	0.08	0.37	0.08	0.99	0.08	0.05	0.09	0.09	0.08	0.19	0.92
NO ₂ ⁻ mg.L ⁻¹	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02
NO ₃ ⁻ mg.L ⁻¹	3.75	1.04	6.17	10.39	17.18	10.35	28.50	1.90	4.02	0.07	1.75	27.67	12.03	22.30	1.66	9.35	4.74
PO ₄ ³⁻ mg.L ⁻¹	0.04	0.04	0.13	0.04	0.15	0.21	0.26	0.04	0.09	0.04	0.18	0.27	0.24	0.39	0.23	0.04	0.04
SO ₄ ²⁻ mg.L ⁻¹	1.52	0.93	0.09	0.33	0.19	0.29	0.32	2.73	0.11	95.40	0.35	0.38	1.23	0.07	0.07	2.28	7.29
SiO ₂ mg.L ⁻¹	35.21	33.09	42.80	22.68	33.53	36.87	43.69	41.75	40.74	39.38	42.09	46.57	53.57	53.16	41.66	38.86	30.11
Al µg.L ⁻¹	0.27	0.27	0.27	21.35	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	19.14	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
As µg.L ⁻¹	0.96	1.55	1.11	1.21	1.17	1.30	0.85	0.12	0.94	5.13	0.91	1.43	1.64	1.09	1.04	1.11	2.60
Ba µg.L ⁻¹	0.24	0.08	0.08	0.08	1.21	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	1.43	0.08	1.78	0.08	0.08	0.08
B µg.L ⁻¹	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	82.07	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85
Ce µg.L ⁻¹	11.31	3.82	3.82	3.82	9.51	8.13	3.82	3.82	10.68	3.82	3.82	3.82	9.82	10.74	9.65	3.82	7.69
Cr µg.L ⁻¹	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
Fe µg.L ⁻¹	0.50	0.50	0.50	0.50	1.39	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	2.27	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Li µg.L ⁻¹	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Mn mg.L ⁻¹	0.15	0.07	0.07	0.11	0.11	0.12	0.15	0.12	0.14	0.09	0.05	0.10	0.15	0.15	0.15	0.13	0.14
Nb µg.L ⁻¹	4.00	12.09	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	11.66	4.00	32.04	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Pb µg.L ⁻¹	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.44	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Sr µg.L ⁻¹	115.73	0.07	72.14	0.07	125.18	98.88	46.73	15.37	42.23	0.07	50.28	98.12	71.51	39.33	25.72	57.74	32.70
Ti µg.L ⁻¹	1.10	0.37	0.37	0.37	1.93	0.98	0.77	0.37	0.37	0.37	0.37	3.36	1.96	1.18	0.37	0.37	0.37
V µg.L ⁻¹	55.64	128.24	23.44	52.14	15.82	24.88	25.79	142.46	26.32	342.82	31.75	25.58	35.47	23.92	20.96	46.05	9.47
Zn mg.L ⁻¹	3.16	1.23	1.23	1.23	115.17	18.64	14.80	1.23	4.32	1.23	4.52	15.76	3.78	21.71	1.23	1.23	5.52

APÊNDICE 2: SUPPLEMENTARY MATERIAL 2 – STATISTICS OF WATER PHYSICAL-CHEMICAL VARIABLES.

VARIABLE (N=35)	DL	QL	VALID VALUES		MIN.	1 ST Q.	MED.	MEAN	3 RD Q.	MAX.
			N	%						
Alkalinity mg.L ⁻¹	-	0.10	35	100	2.82	52.00	67.67	75.97	95.50	238.00
EC µS.cm ⁻¹	-	-	35	100	10.00	120.00	170.00	203.85	225.00	910.00
CO ₂ mg.L ⁻¹	-	0.10	35	100	0.05	0.05	2.60	2.46	3.85	9.50
Hardness mg.L ⁻¹	-	0.10	22	63	0.40	10.85	34.35	41.03	66.93	128.54
Acidity	-	0.10	22	63	0.05	0.05	2	2.62	4.9	10.8
Ammoniacal N mg.L ⁻¹	-	0.01	1	3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04
Total N mg.L ⁻¹	-	0.50	32	91	0.25	1.10	2.00	2.48	3.55	7.10
Dissolved oxygen mg.L ⁻¹	-	0.00	35	100	5.66	10.88	11.87	13.20	15.94	20.60
Reduction potential (ORP) mv	-	-	35	100	136.00	355.00	372.00	361.56	379.00	430.00
pH	-	0.10	35	100	6.07	7.46	7.92	8.04	8.42	10.03
Total dissolved solids (TDS) mg.L ⁻¹	-	5.00	35	100	4.00	80.00	110.00	130.10	140.00	580.00
Temperature (°C)	-	0.00	35	100	21.00	22.50	23.20	23.27	24.00	25.60
Total organic carbon (TOC) mg.L ⁻¹	-	0.01	35	100	0.02	0.09	0.13	0.20	0.20	0.86
Ca ²⁺ mg.L ⁻¹	-	0.10	35	100	0.16	6.20	13.01	12.71	19.24	25.11
K ⁺ mg.L ⁻¹	-	0.10	35	100	0.20	0.50	0.70	0.95	1.00	8.30
Mg ²⁺ mg.L ⁻¹	-	0.10	29	83	0.05	0.37	1.94	3.31	5.56	10.72
Na ⁺ mg.L ⁻¹	-	0.10	35	100	5.00	9.90	15.70	31.54	38.10	162.00
Br ⁻ mg.L ⁻¹	-	0.03	11	31	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.11
Cl ⁻ mg.L ⁻¹	-	0.03	35	100	0.23	0.74	1.28	4.89	3.12	56.70
CO ₃ ²⁻ mg.L ⁻¹	-	0.10	26	74	0.05	0.05	0.05	8.15	3.57	87.87
HCO ₃ ⁻ mg.L ⁻¹	-	0.10	35	100	0.05	66.98	80.45	83.72	102.90	171.97
F ⁻ mg.L ⁻¹	-	0.01	35	100	0.05	0.07	0.09	0.31	0.19	5.00
NO ₂ ⁻ mg.L ⁻¹	-	0.006	11	31	0.003	0.003	0.003	0.005	0.003	0.015
NO ₃ ⁻ mg.L ⁻¹	-	0.05	35	100	0.07	1.83	4.74	7.48	10.37	28.50
PO ₄ ³⁻ mg.L ⁻¹	-	0.08	23	66	0.03	0.03	0.12	0.13	0.20	0.47
SO ₄ ²⁻ mg.L ⁻¹	-	0.05	34	97	0.01	0.16	0.43	5.98	1.38	95.40
SiO ₂ mg.L ⁻¹	-	1.00	35	100	4.48	32.35	36.89	36.94	41.92	53.75
Al µg.L ⁻¹	0.53	-	7	20	0.27	0.27	0.27	37.97	0.27	1203.42
As µg.L ⁻¹	-	0.24	28	80	0.12	0.88	1.11	1.28	1.49	5.13
Ba µg.L ⁻¹	0.15	-	11	31	0.08	0.08	0.08	23.82	0.72	266.29
B µg.L ⁻¹	5.70	-	1	3	2.85	2.85	2.85	4.88	2.85	82.08
Ce µg.L ⁻¹	7.63	-	16	46	3.82	3.82	3.82	6.07	8.59	11.31
Cr µg.L ⁻¹	1.40	-	1	3	0.70	0.70	0.70	1.65	0.70	37.65
Fe µg.L ⁻¹	1.00	-	5	13	0.50	0.50	0.50	6.94	0.50	6.82
Li µg.L ⁻¹	0.09	-	2	6	0.05	0.05	0.05	0.29	0.05	9.53
Mn mg.L ⁻¹	-	0.01	32	91	0.01	0.07	0.11	0.10	0.14	0.16
Nb µg.L ⁻¹	8.00	-	6	17	4.00	4.00	4.00	5.75	4.00	32.04

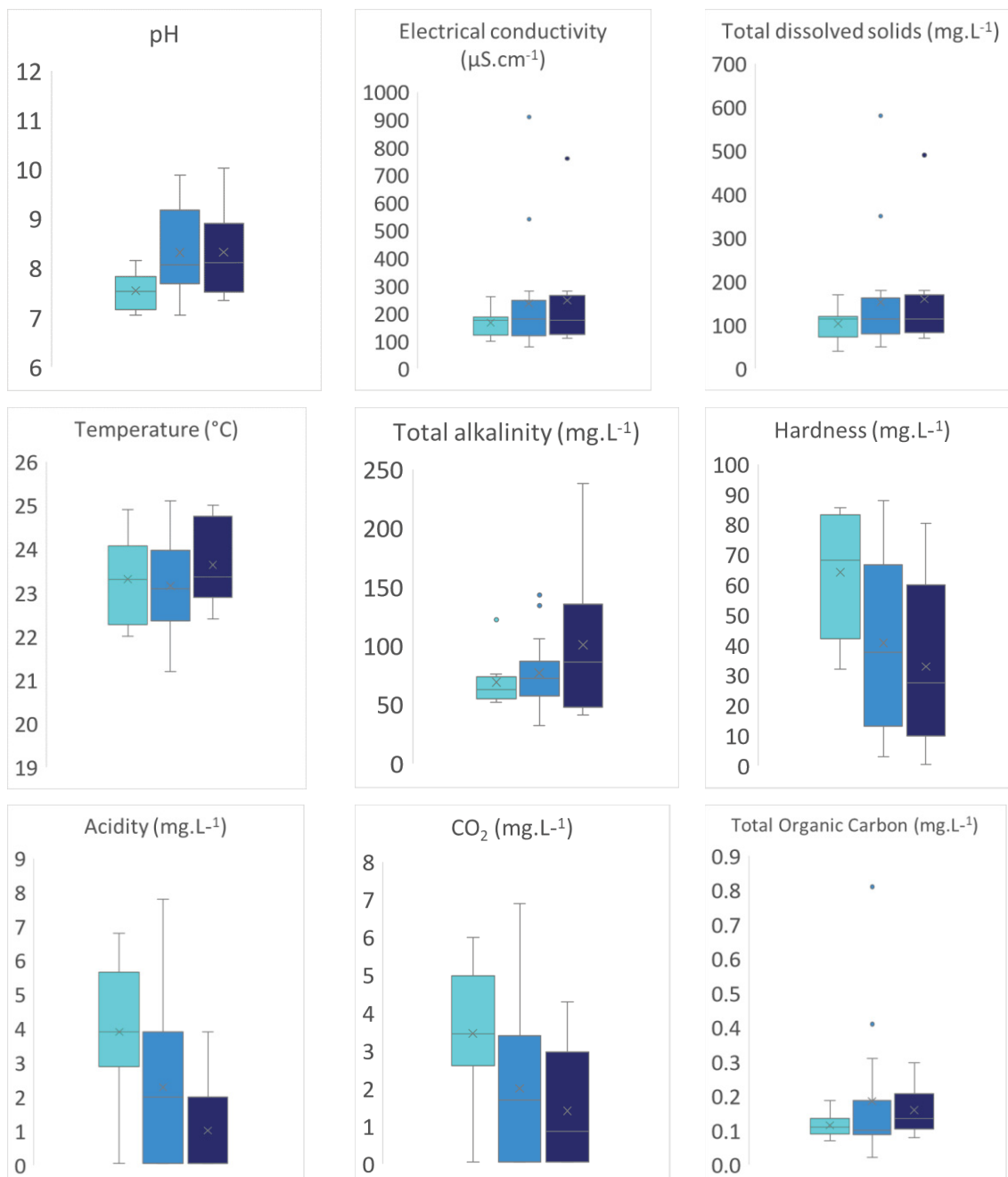
VARIABLE (N=35)	DL	QL	VALID		MIN.	1 ST Q.	MED.	MEAN	3 RD Q.	MAX.
			VALUES							
			N	%						
Pb $\mu\text{g.L}^{-1}$	-	0.11	7	20	0.06	0.06	0.06	0.15	0.06	0.74
Sr $\mu\text{g.L}^{-1}$	0.13	-	31	89	0.07	5.55	46.73	55.35	79.30	170.22
Ti $\mu\text{g.L}^{-1}$	0.73	-	10	29	0.37	0.37	0.37	0.66	0.57	3.36
V $\mu\text{g.L}^{-1}$	4.50	-	33	94	2.25	13.47	25.58	46.12	49.09	342.82
Zn mg.L^{-1}	2.46	-	19	54	1.23	1.23	1.23	11.75	15.06	115.17

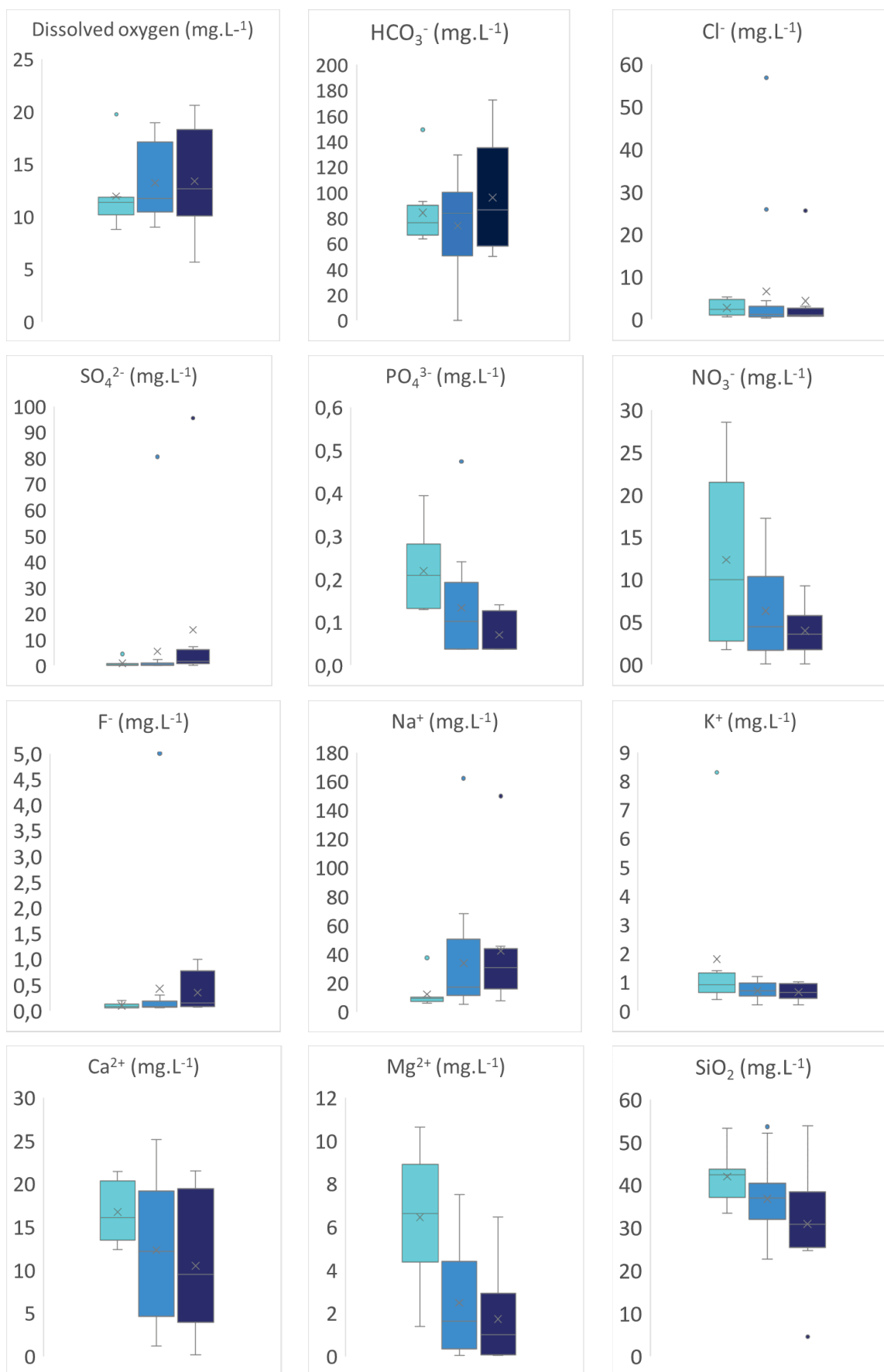
APÊNDICE 3: SUPPLEMENTARY MATERIAL 3 - VIOLIN PLOTS OF PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS, SECONDARY COMPOUNDS AND TRACE ELEMENTS OF PARANÁ 3 BASIN GROUNDWATER.

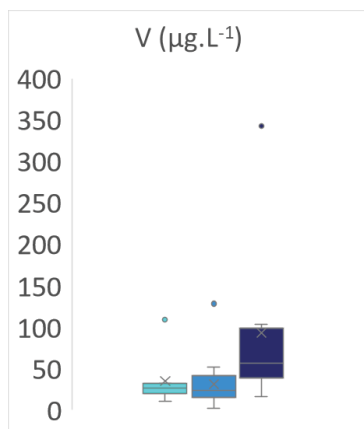
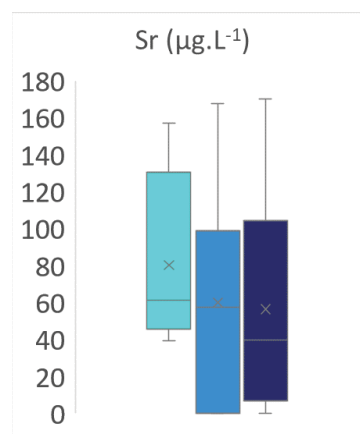
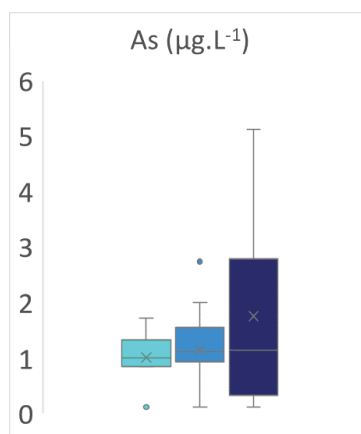
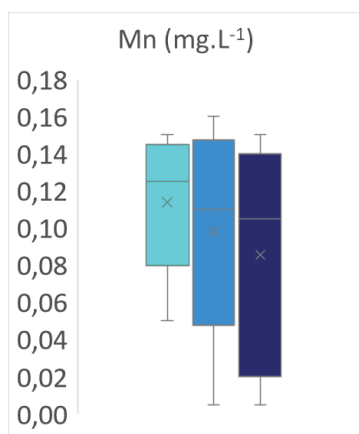


APÊNDICE 4: SUPPLEMENTARY MATERIAL 4 - BOXPLOTS OF THE PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS, CLASSIFIED BY FLOW DEPTHS AT PARANÁ 3 BASIN.

- Shallow flow
- Intermediate flow
- Deep flow

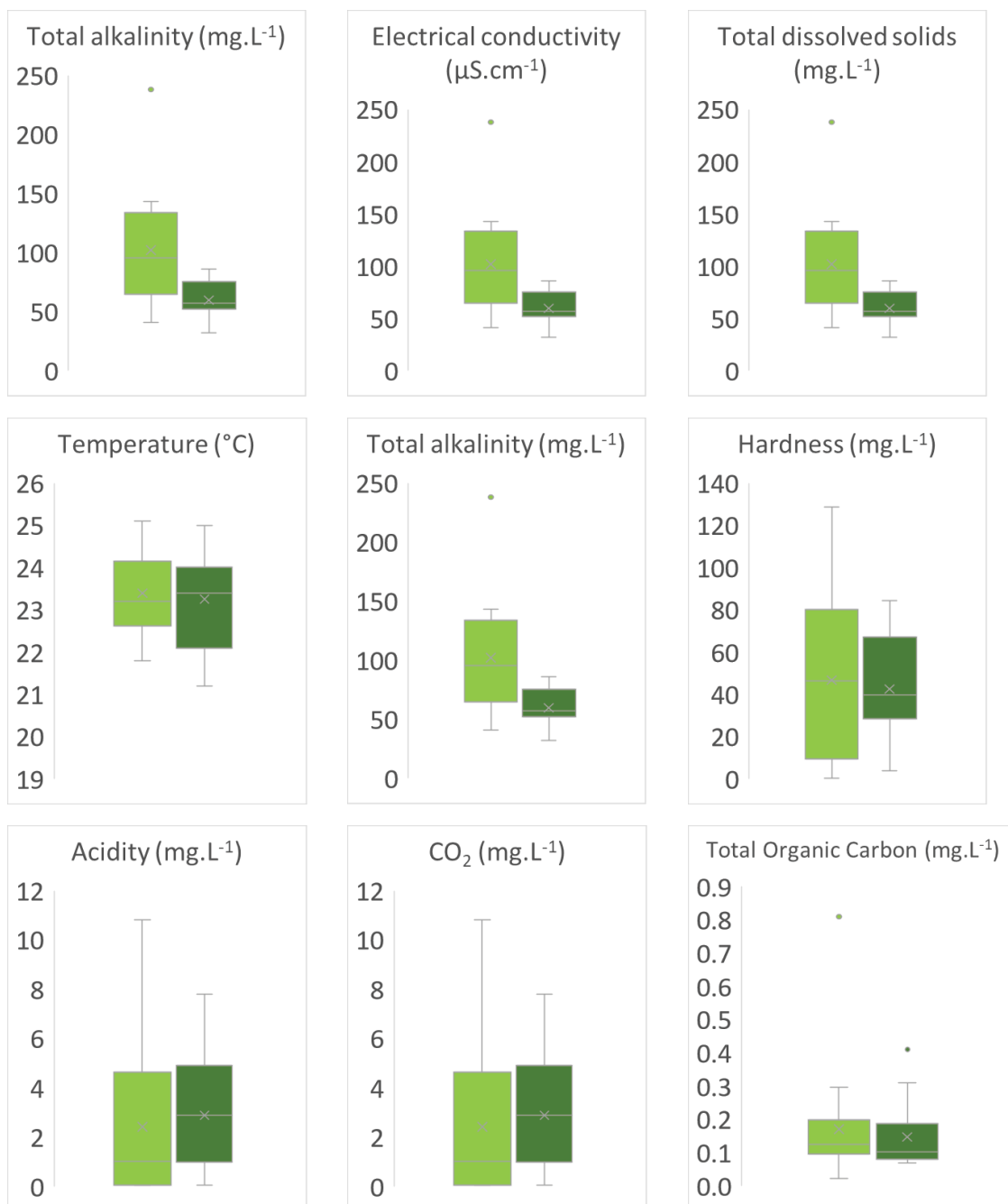


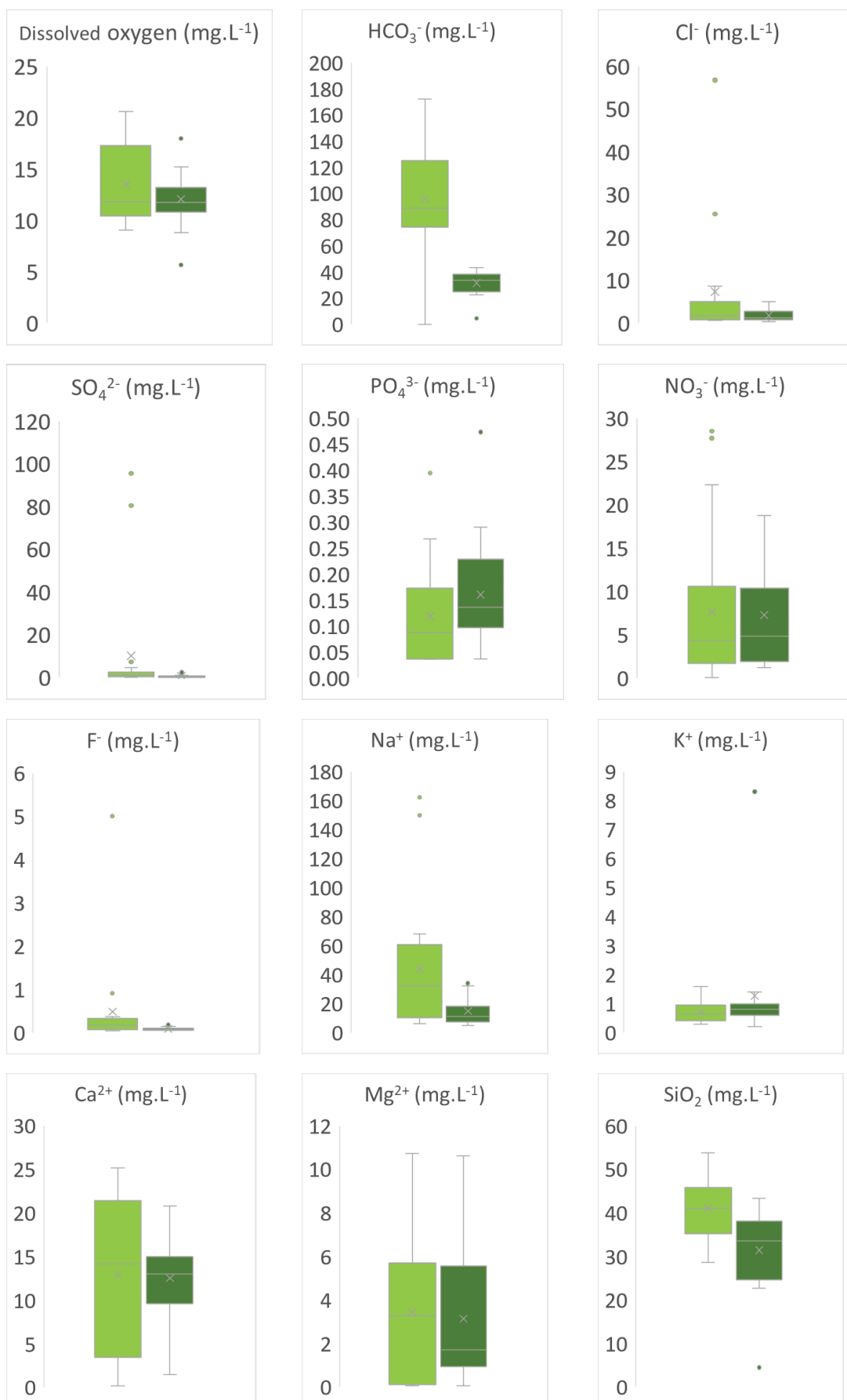


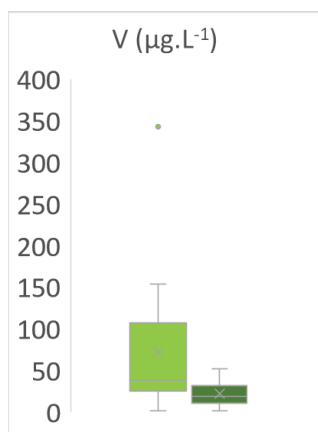
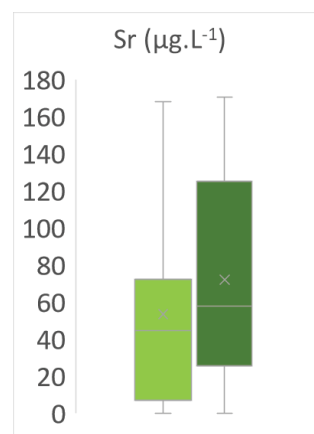
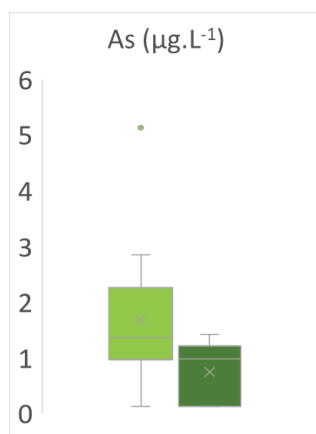
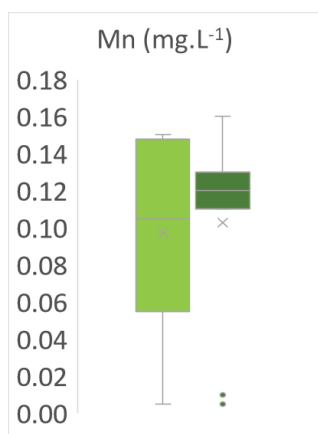


APÊNDICE 5: SUPPLEMENTARY MATERIAL 5 - BOXPLOTS OF THE PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS, CLASSIFIED BY GEOLOGICAL FORMATIONS AT PARANÁ 3 BASIN.

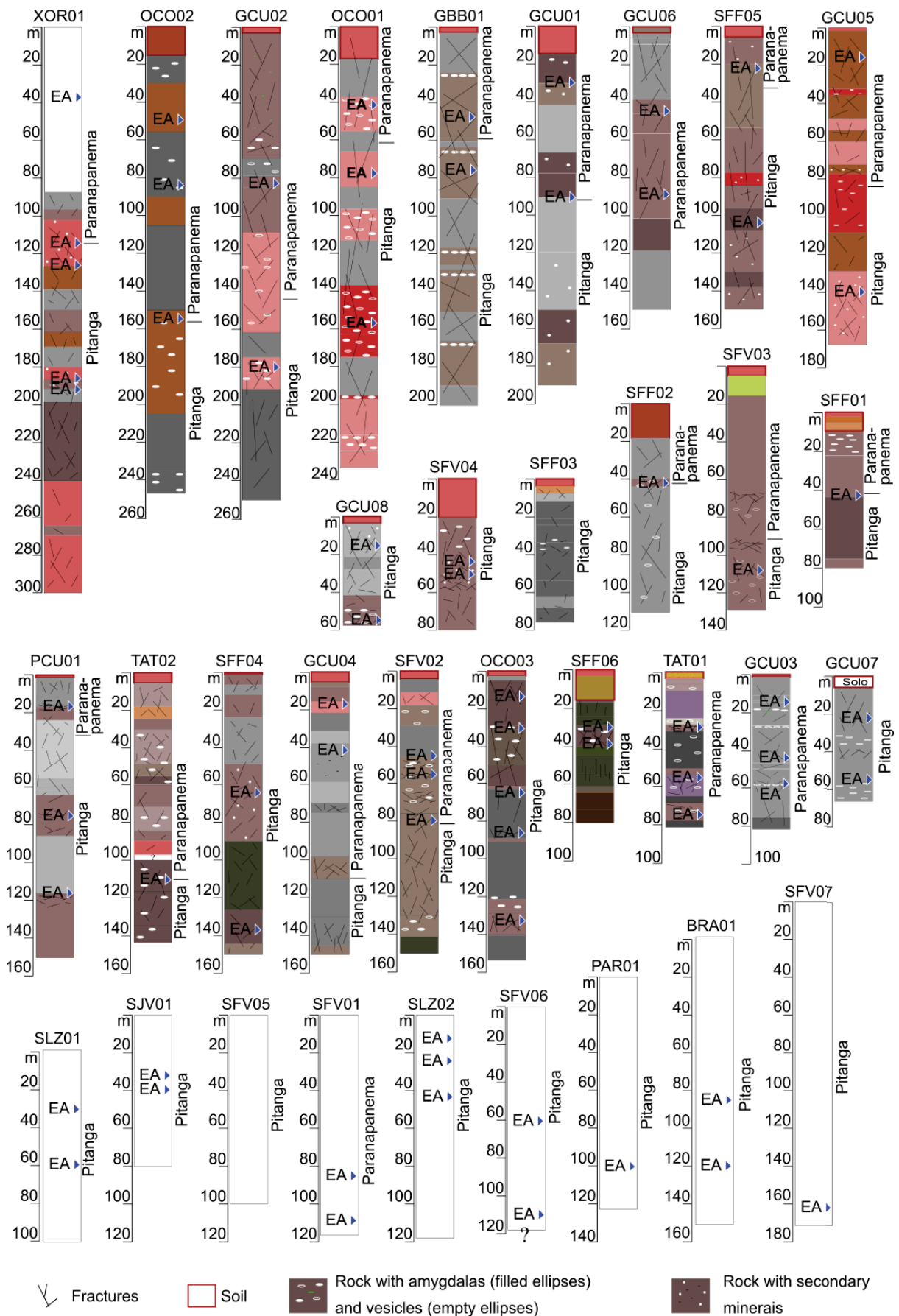
■ Paranapanema Formation
 ■ Pitanga Formation



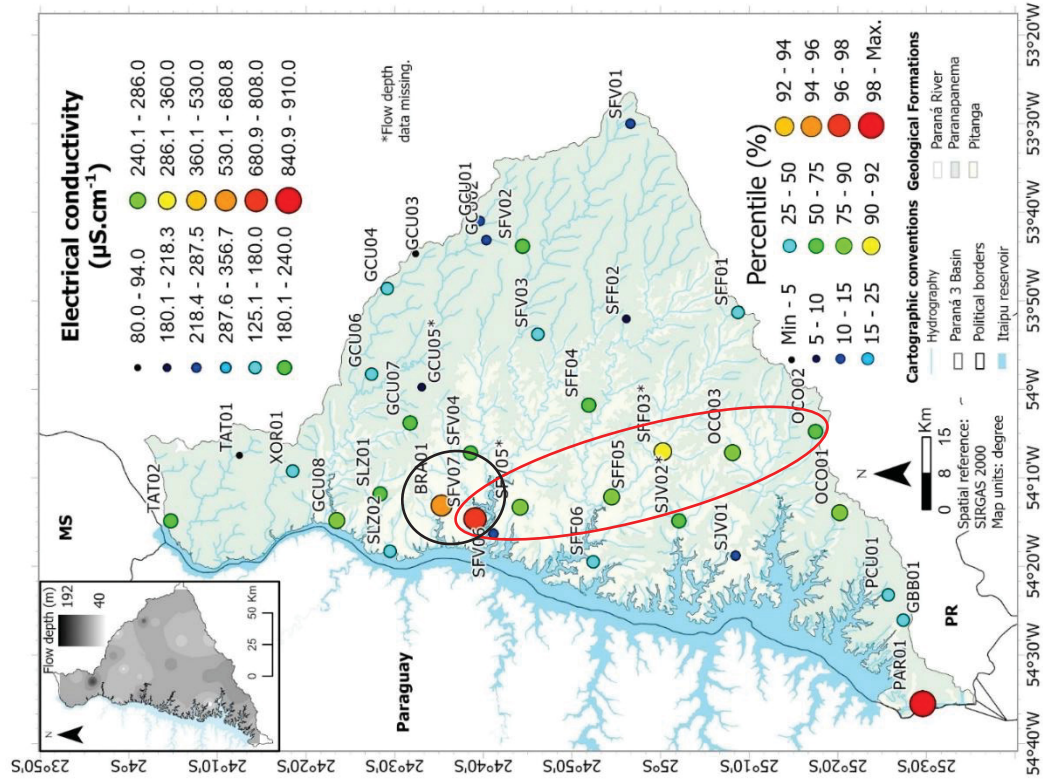
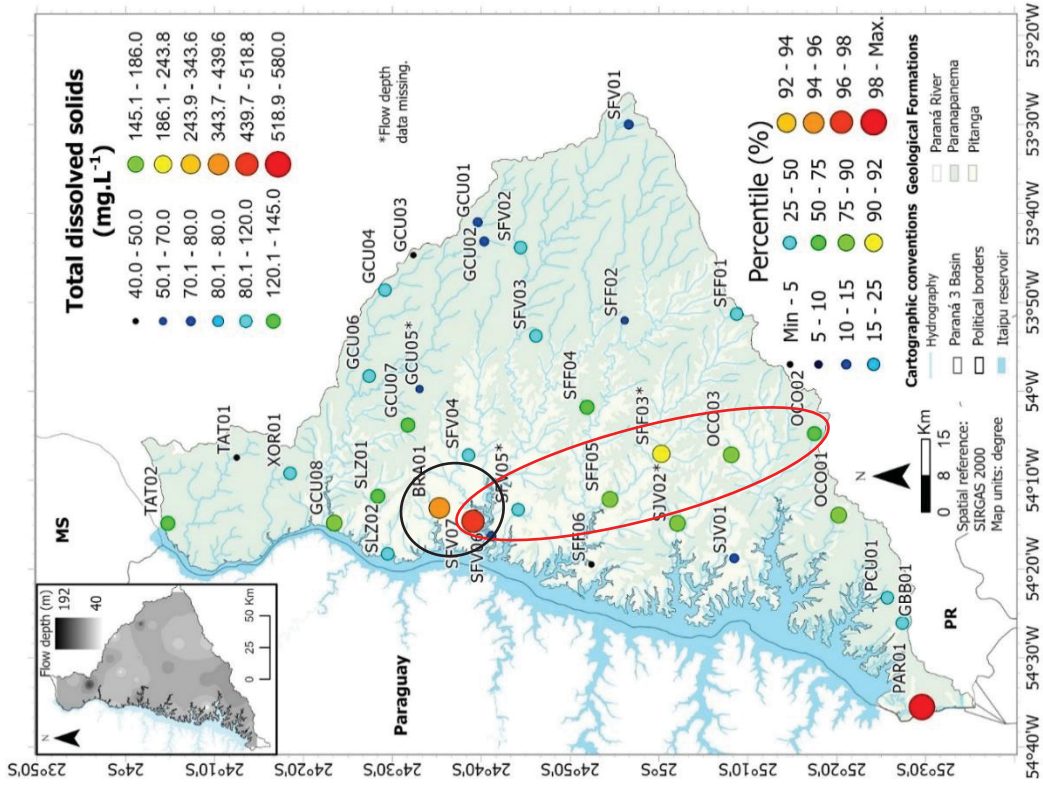


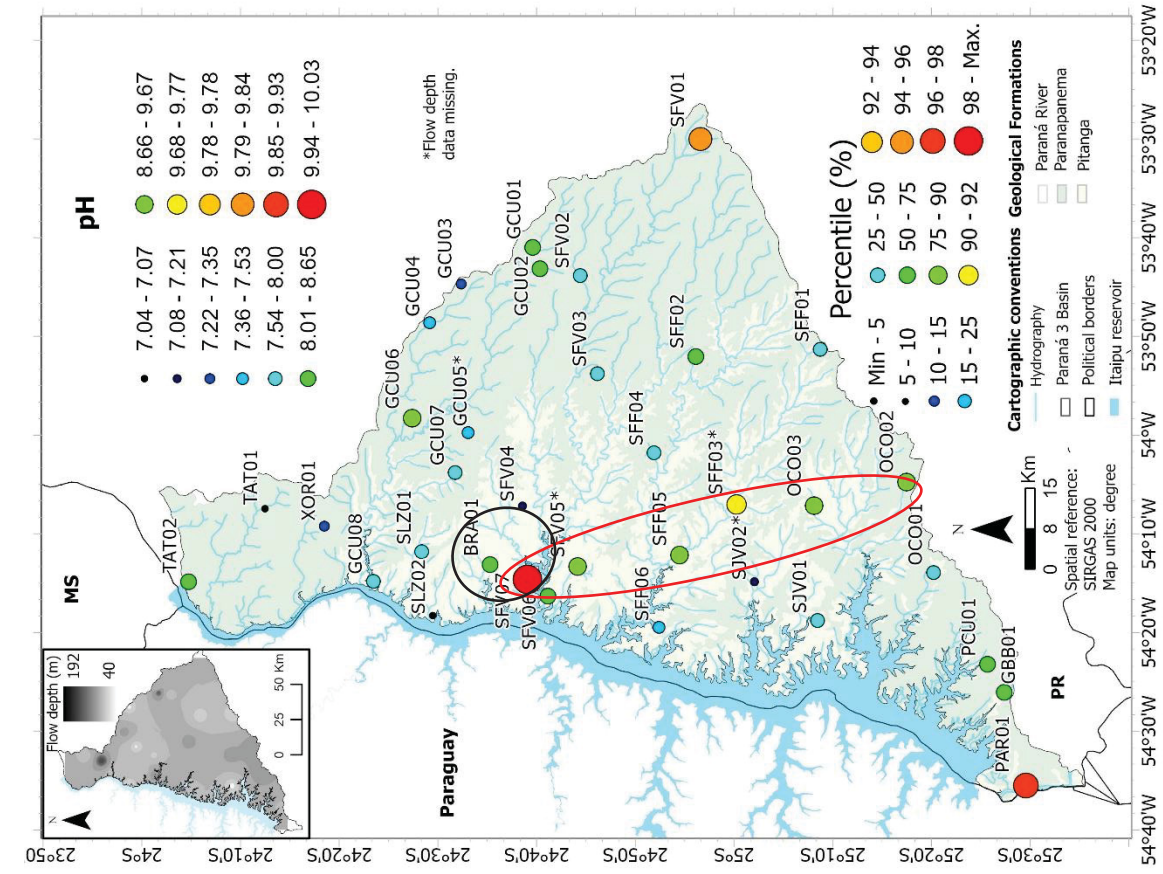
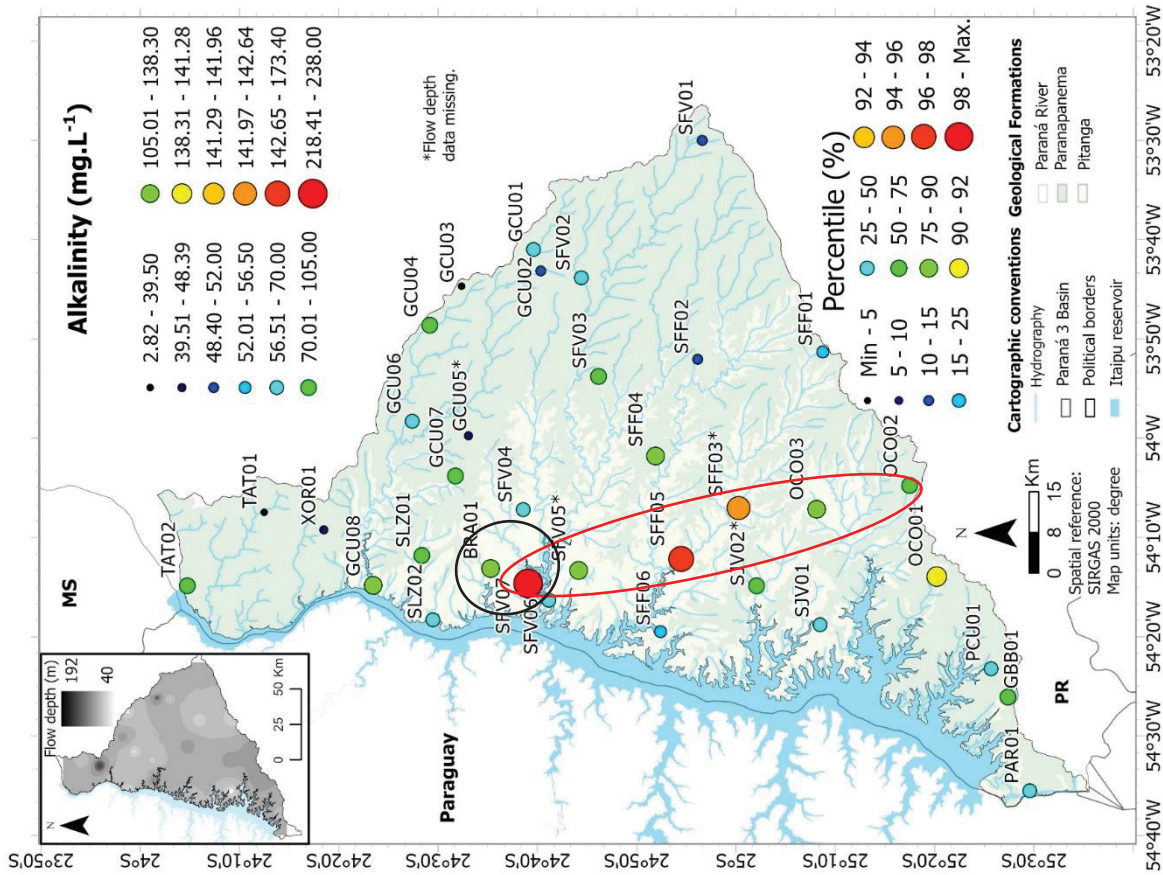


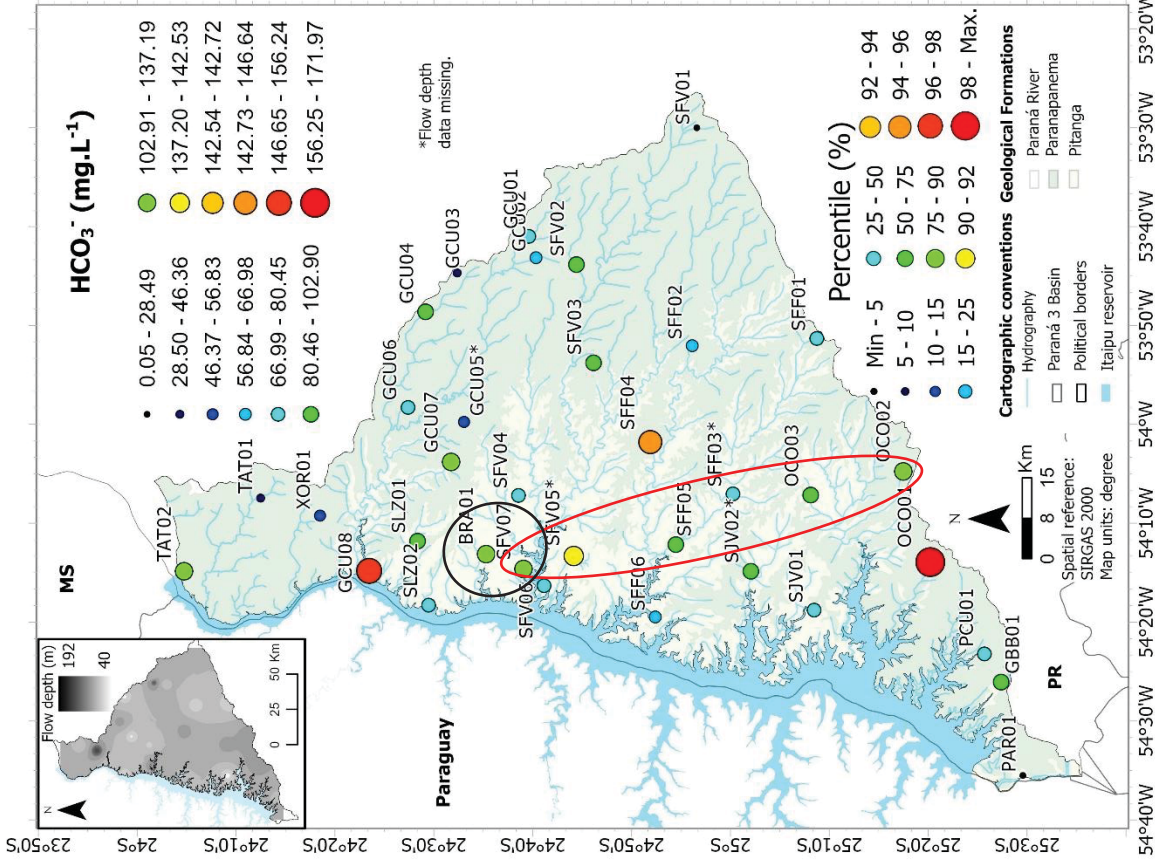
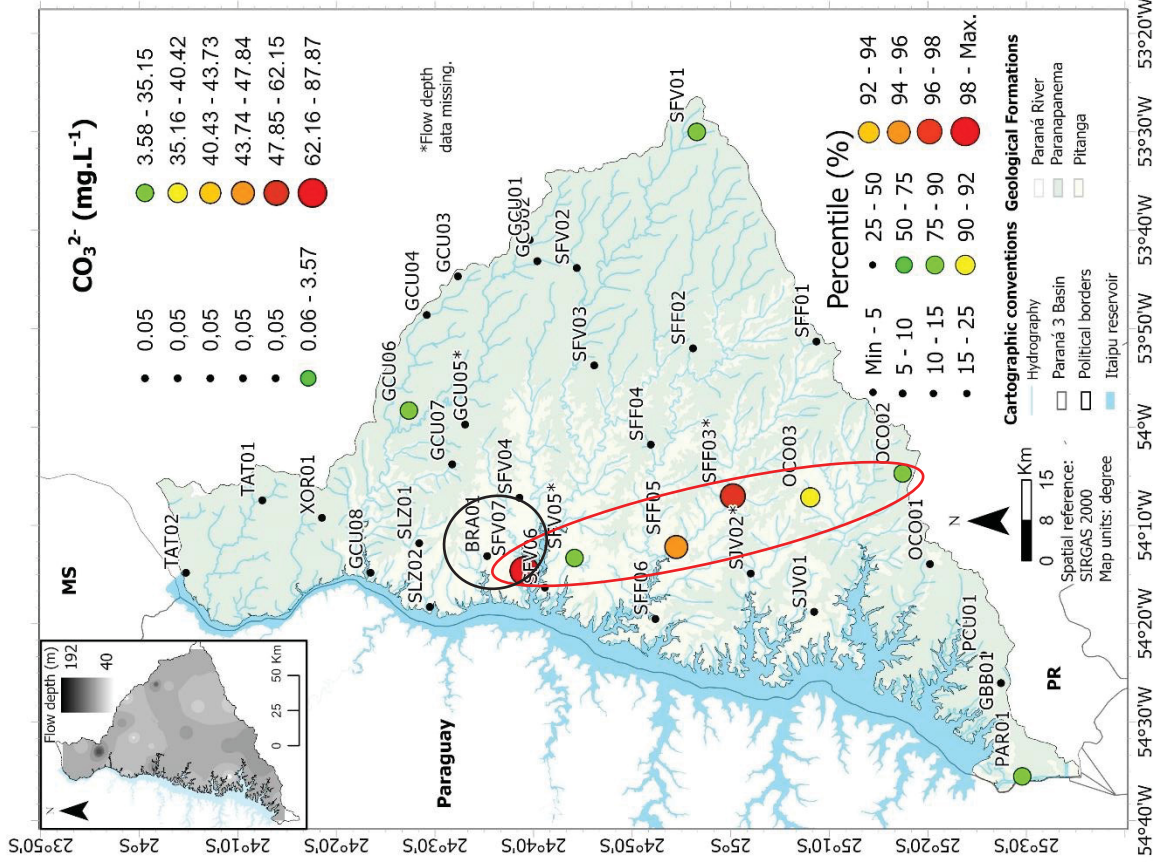
APÊNDICE 6: SUPPLEMENTARY MATERIAL 6 – GEOLOGICAL LOG OF SANEPAR BOREHOLES WITH GEOLOGICAL INFORMATION.

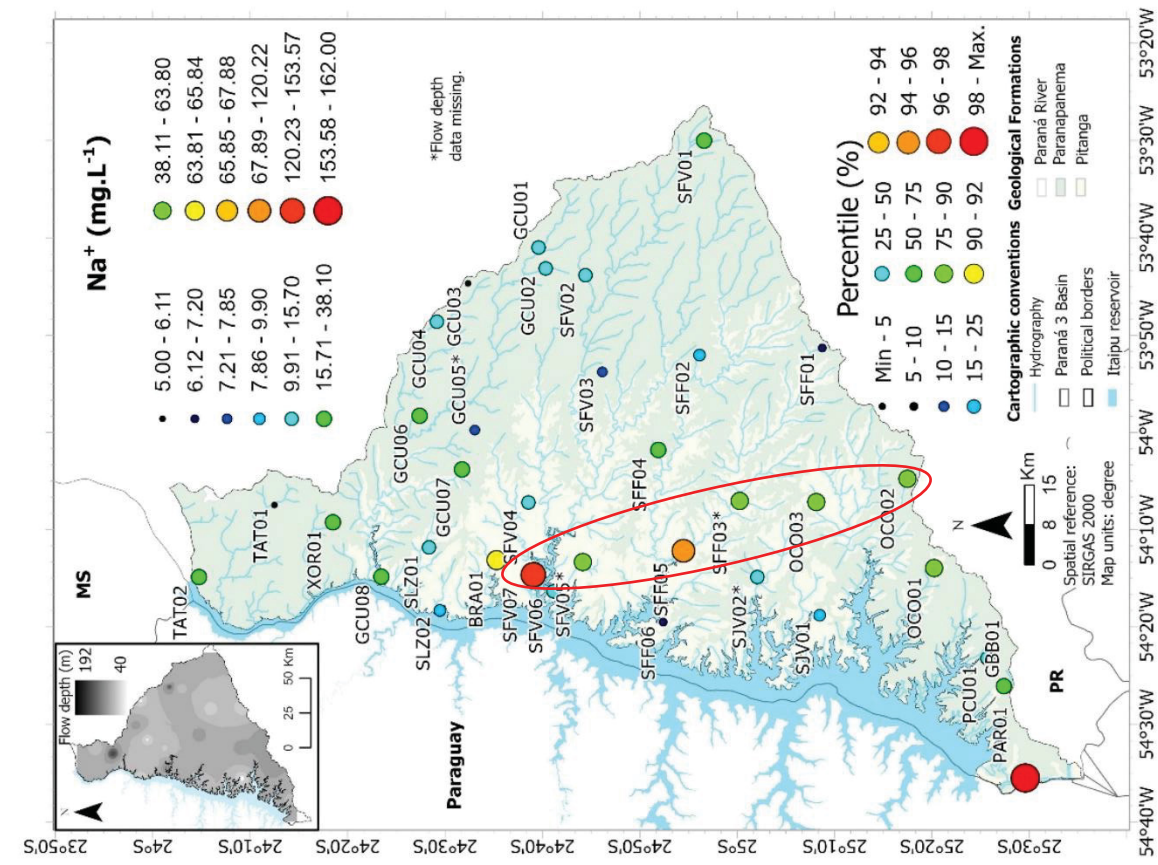
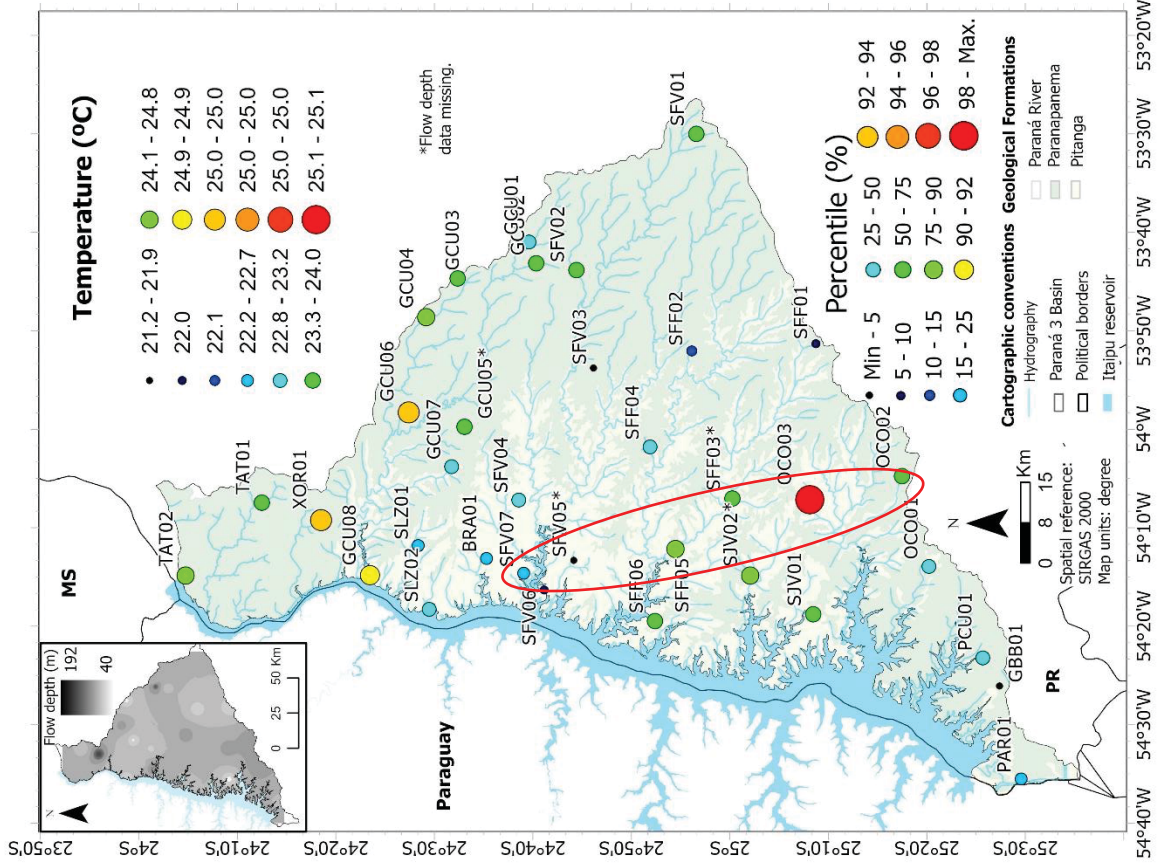


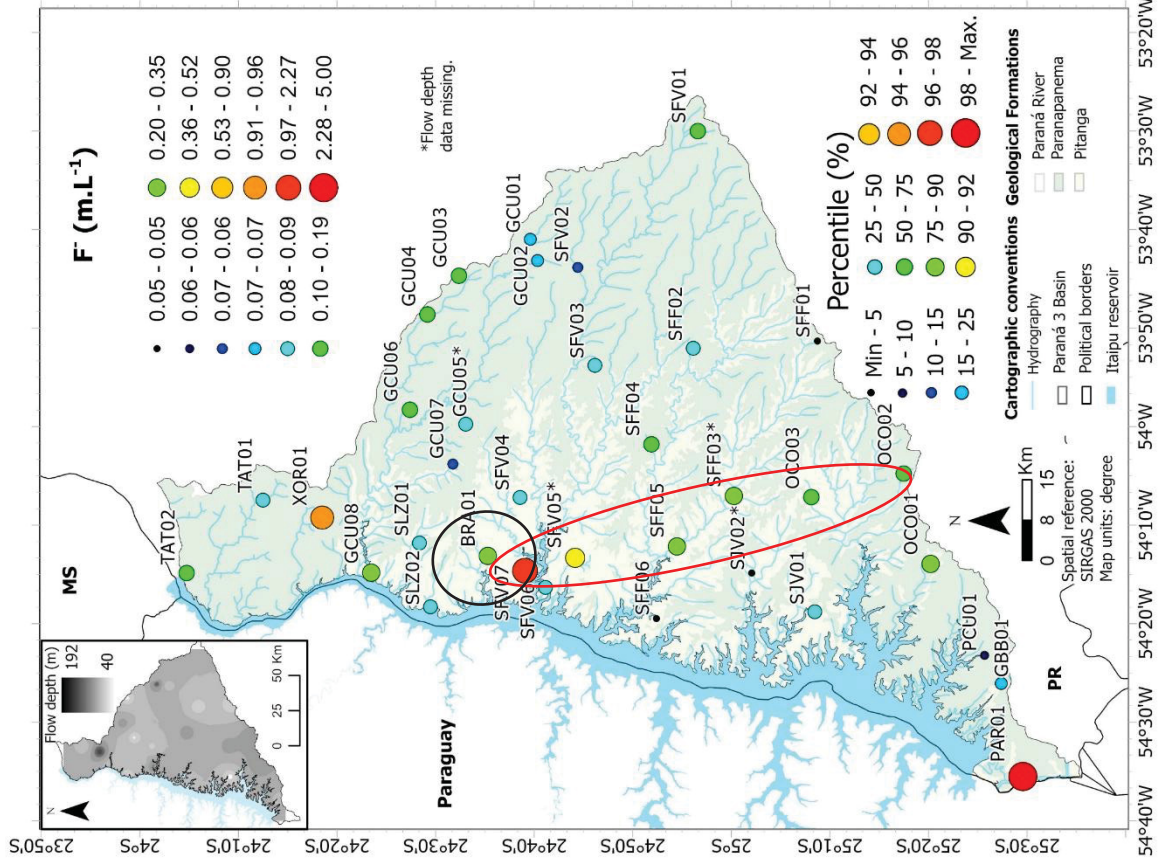
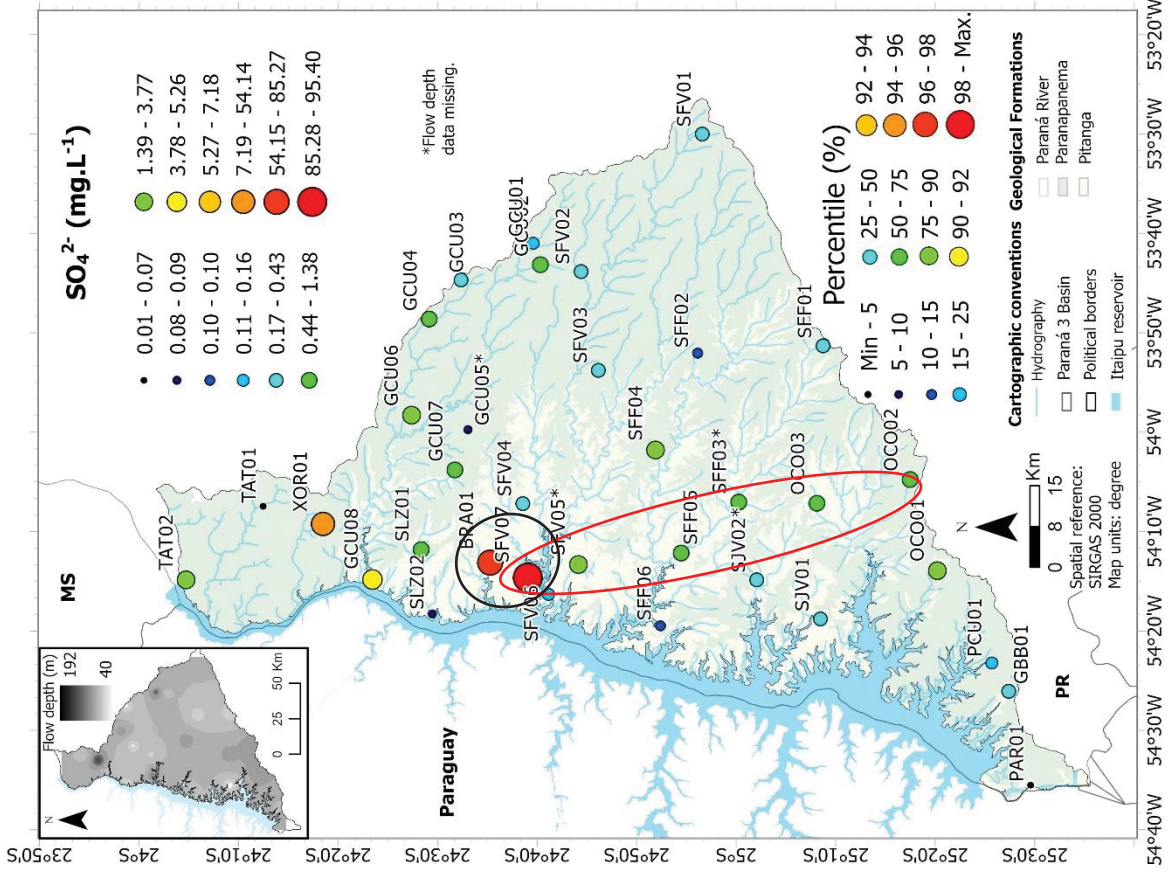
APÊNDICE 7: ZONEAMENTO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA BACIA PARANÁ 3.

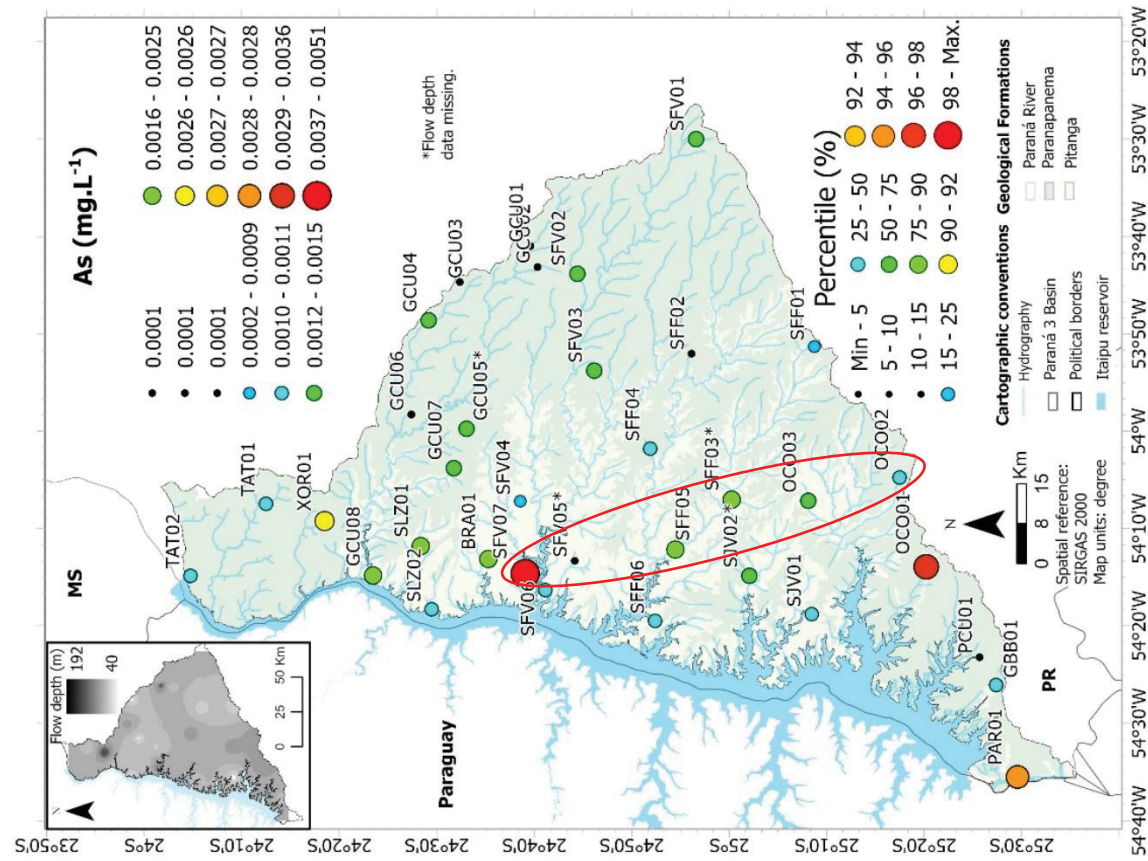
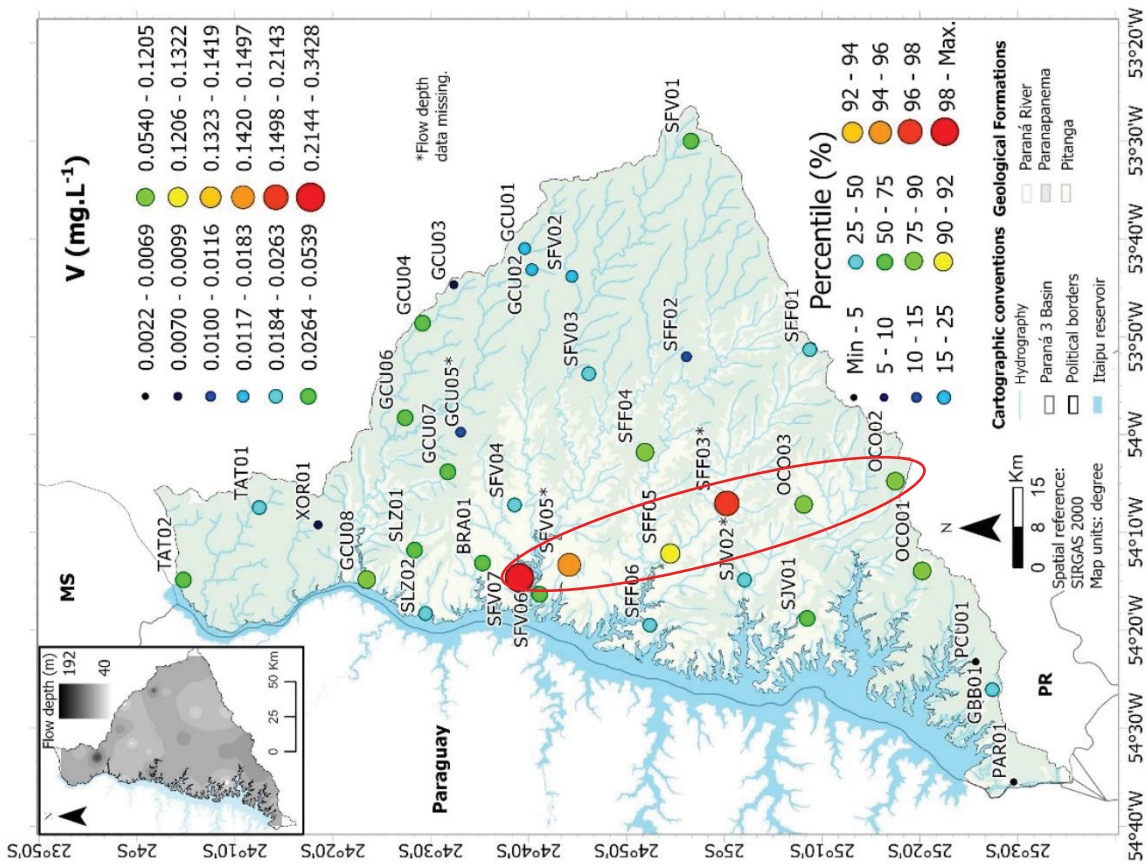


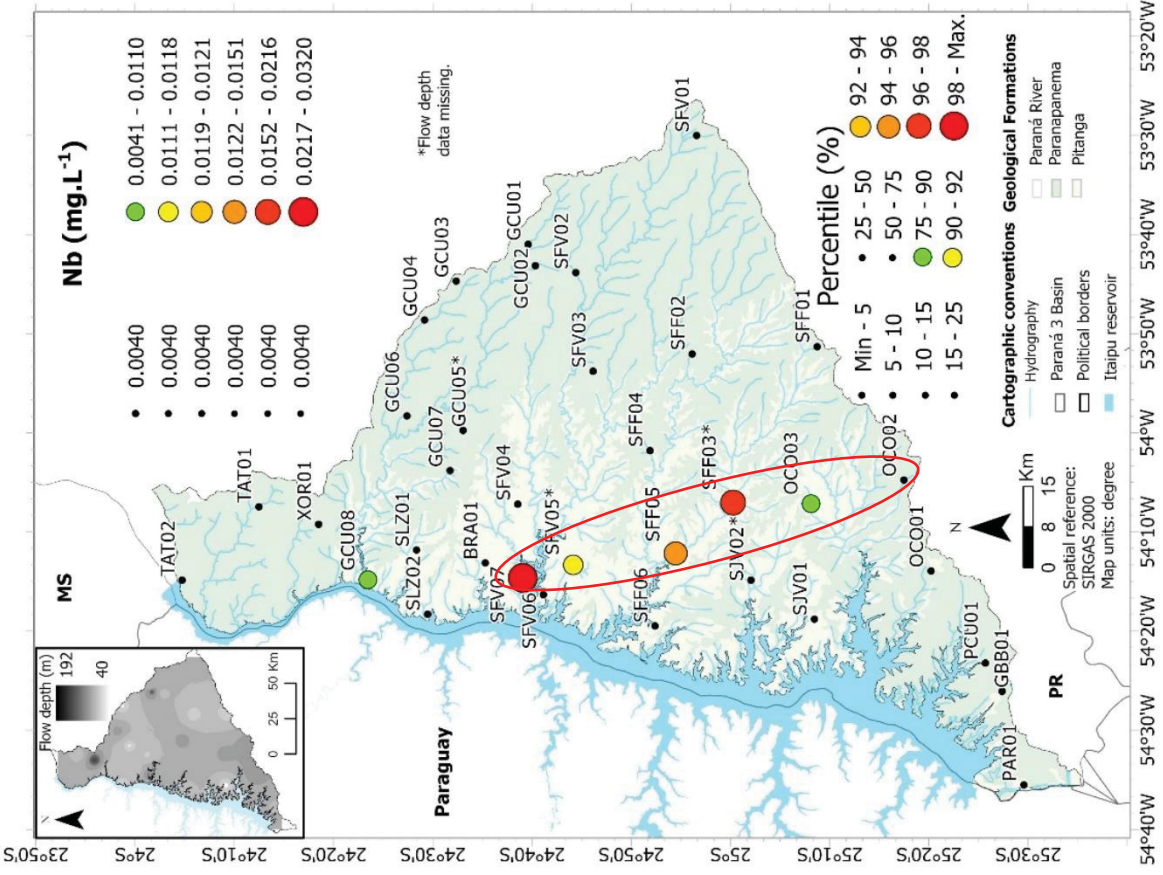
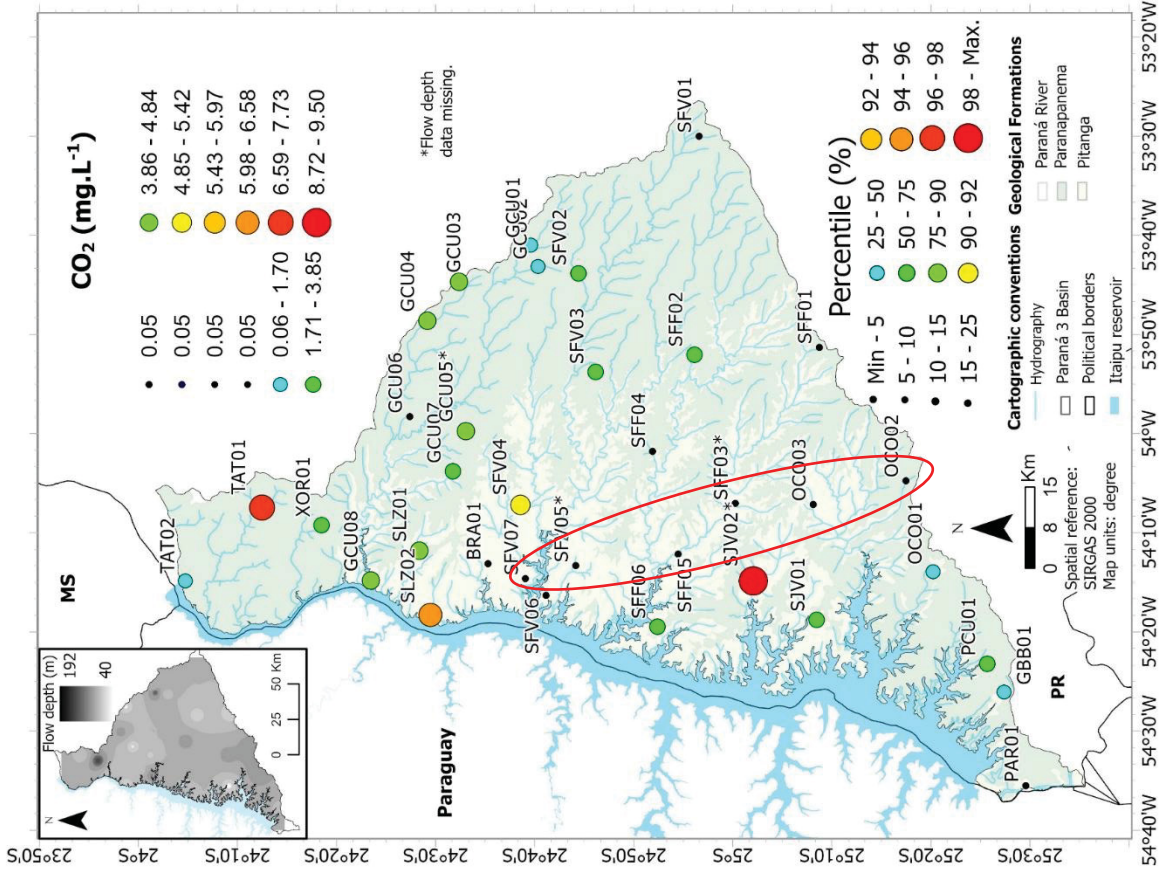


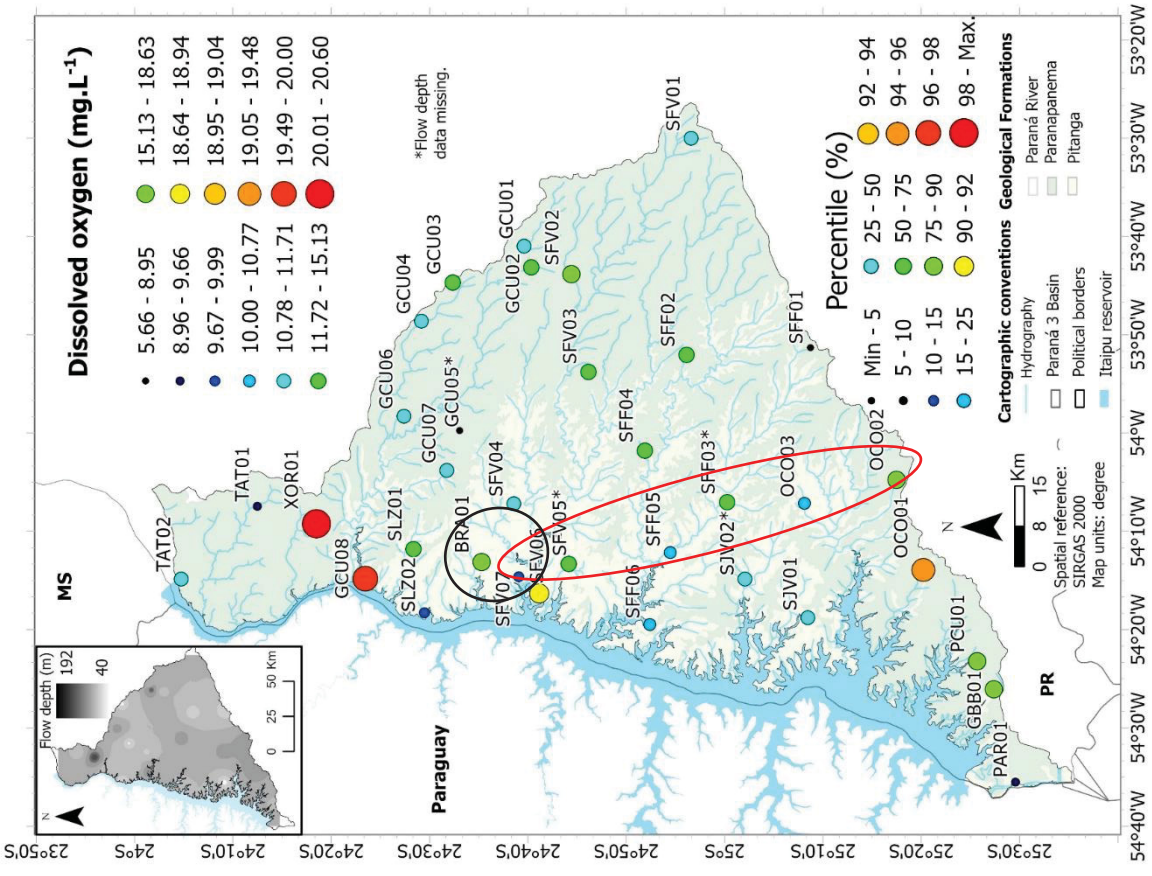
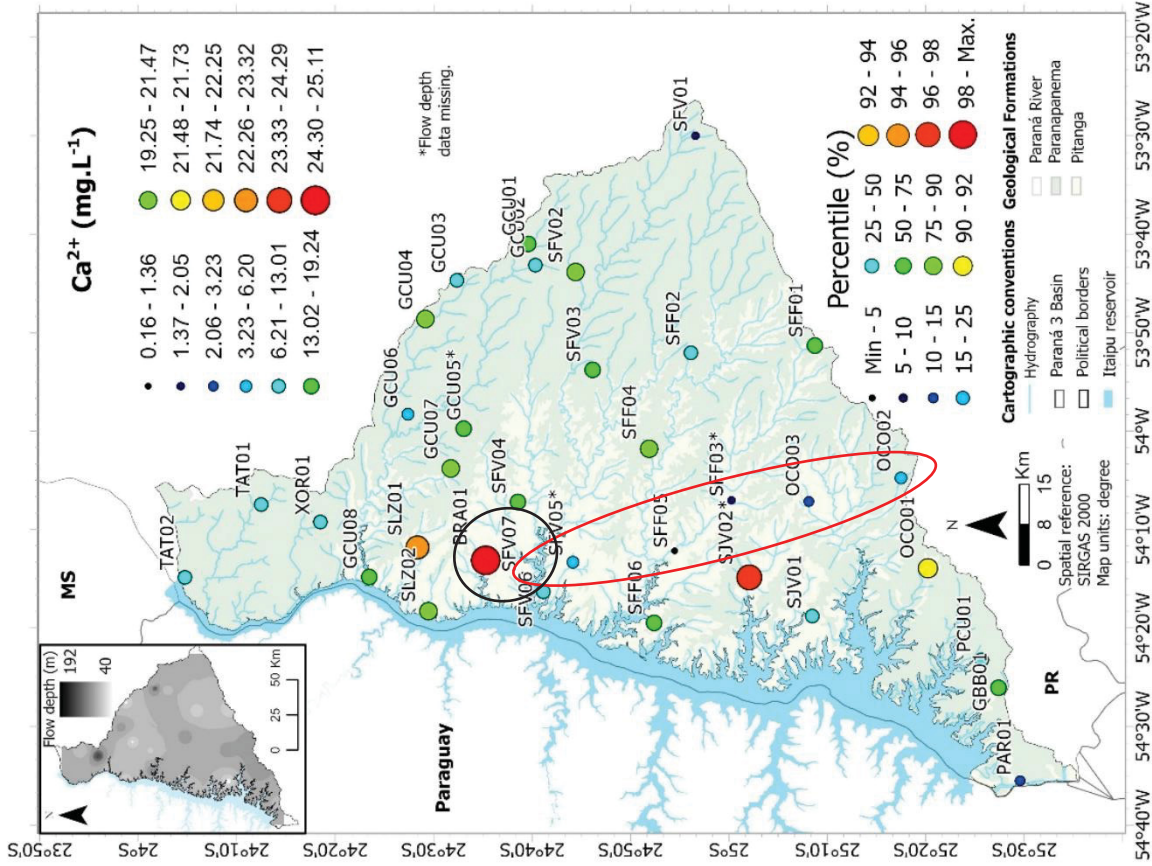


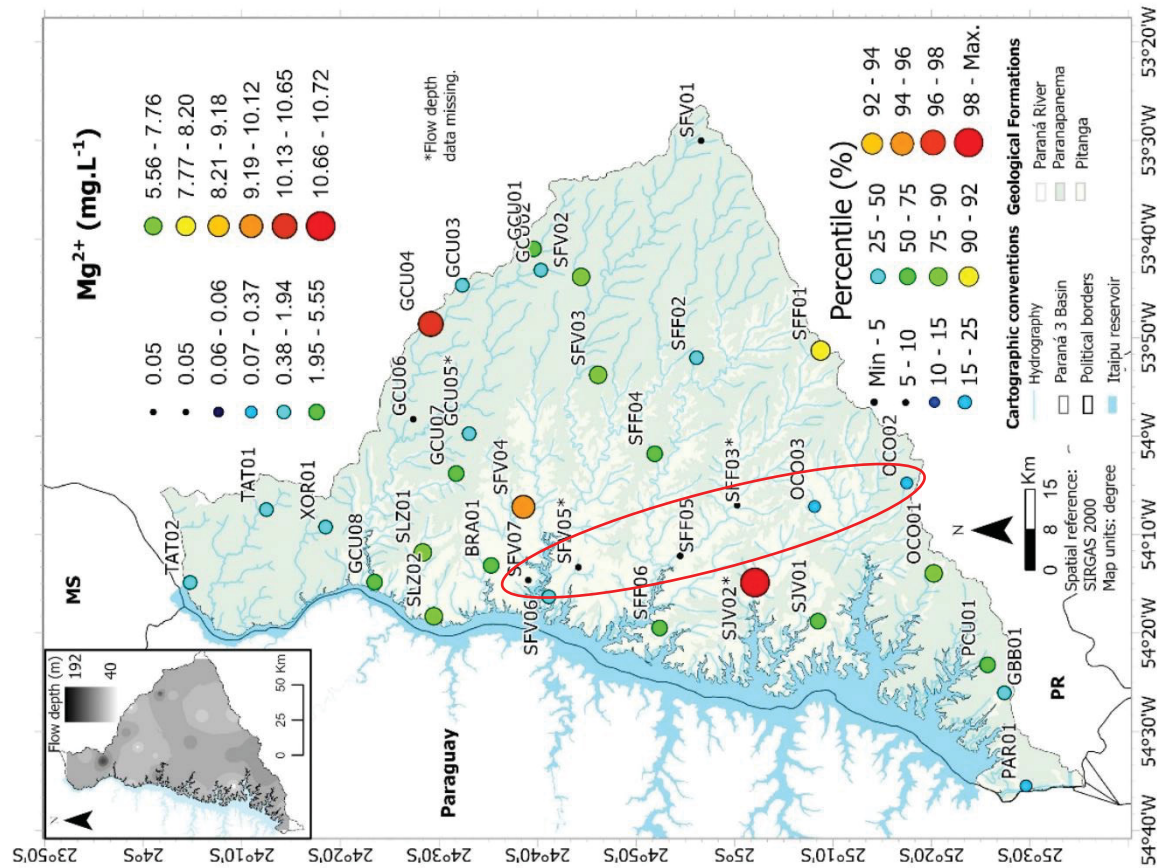
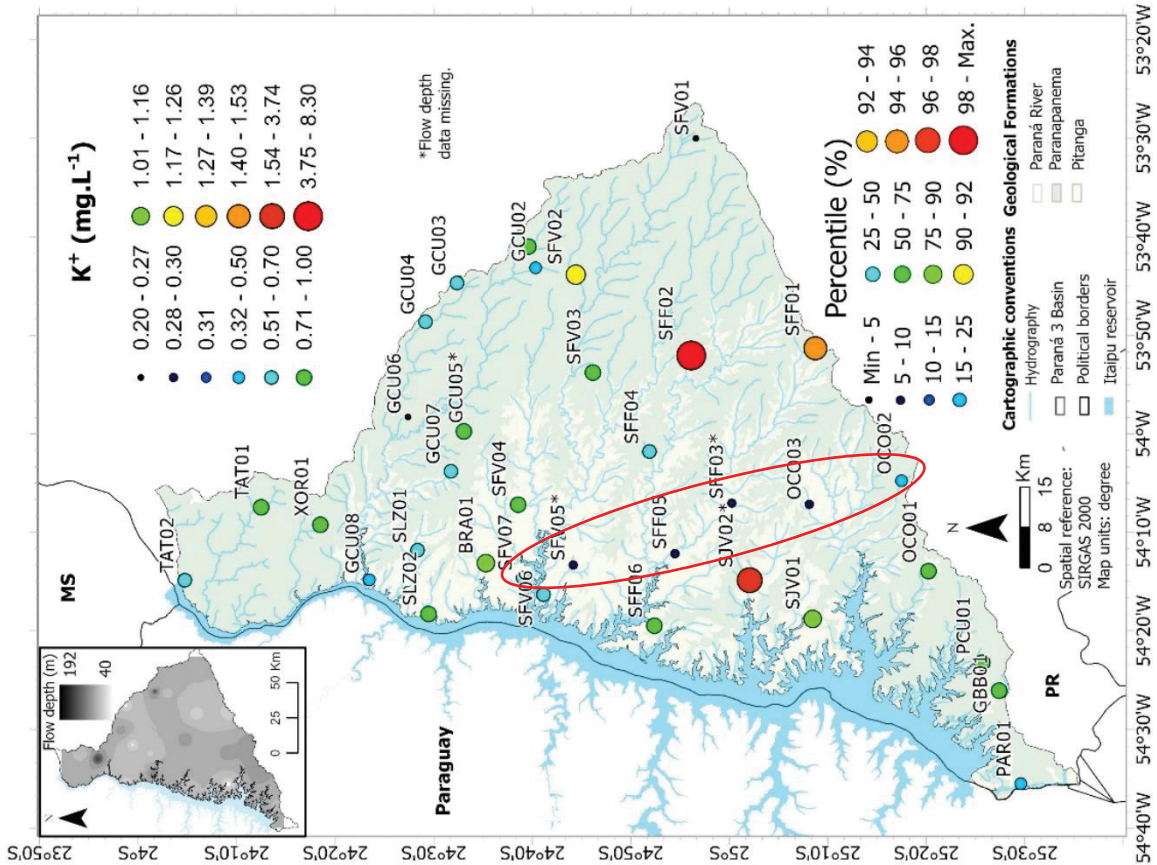


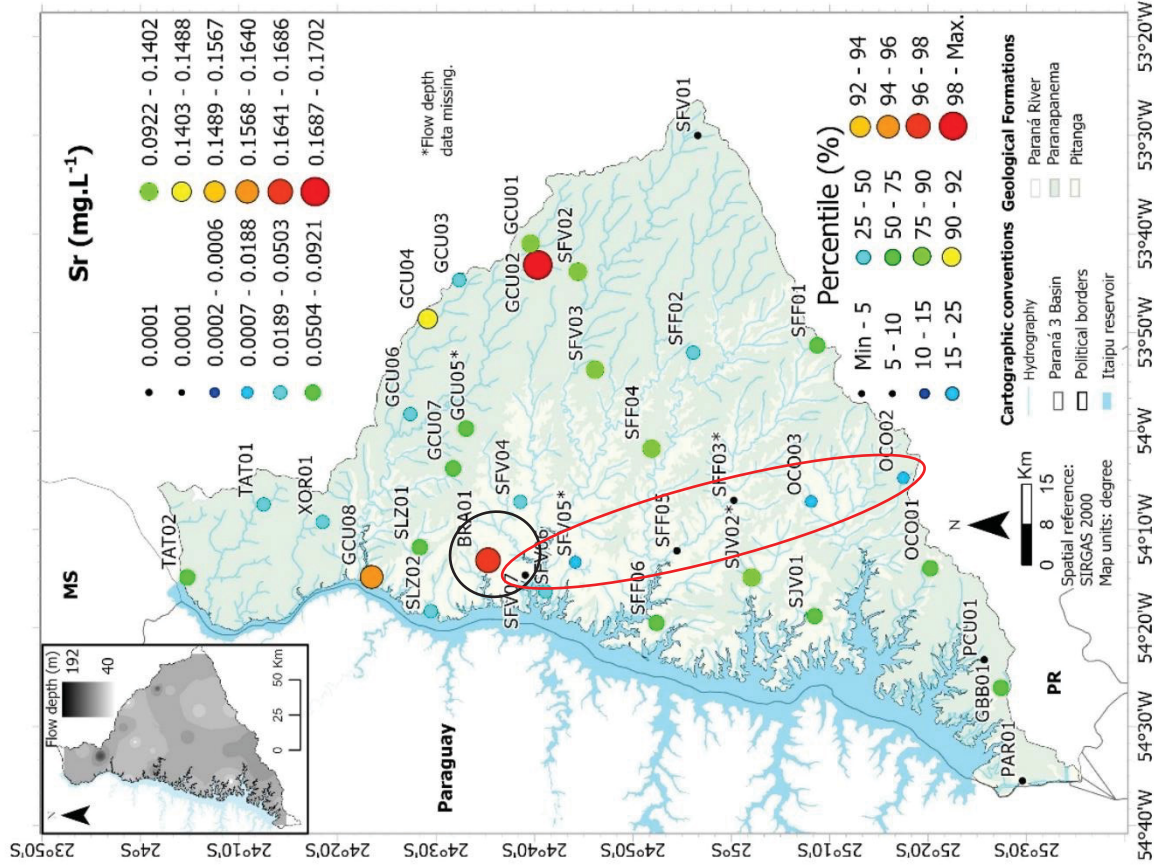
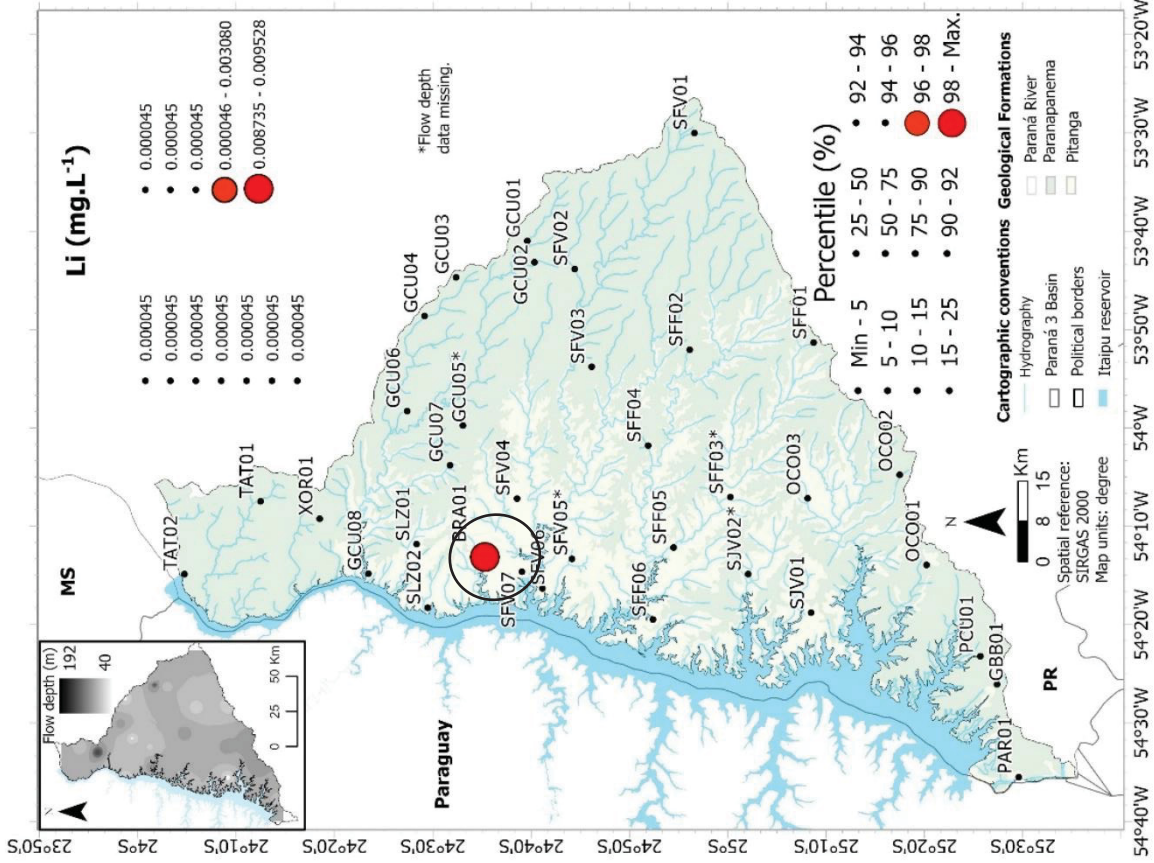


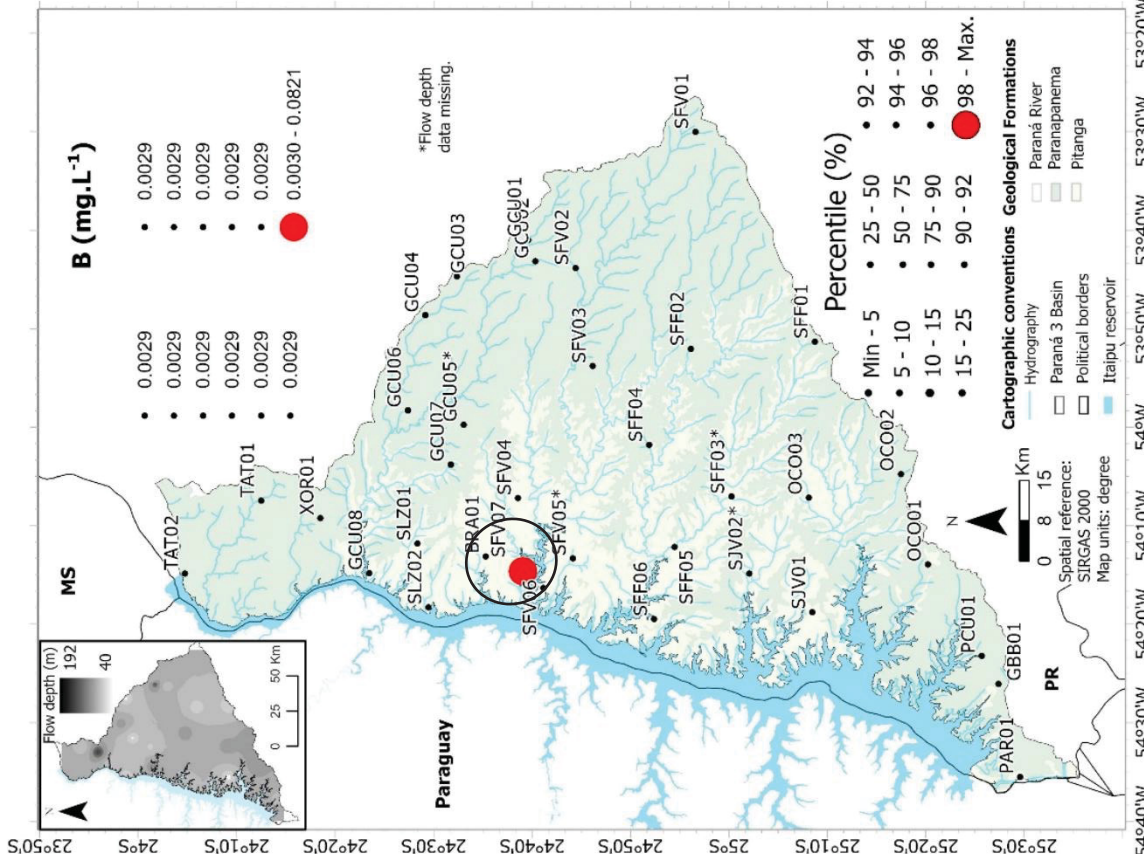
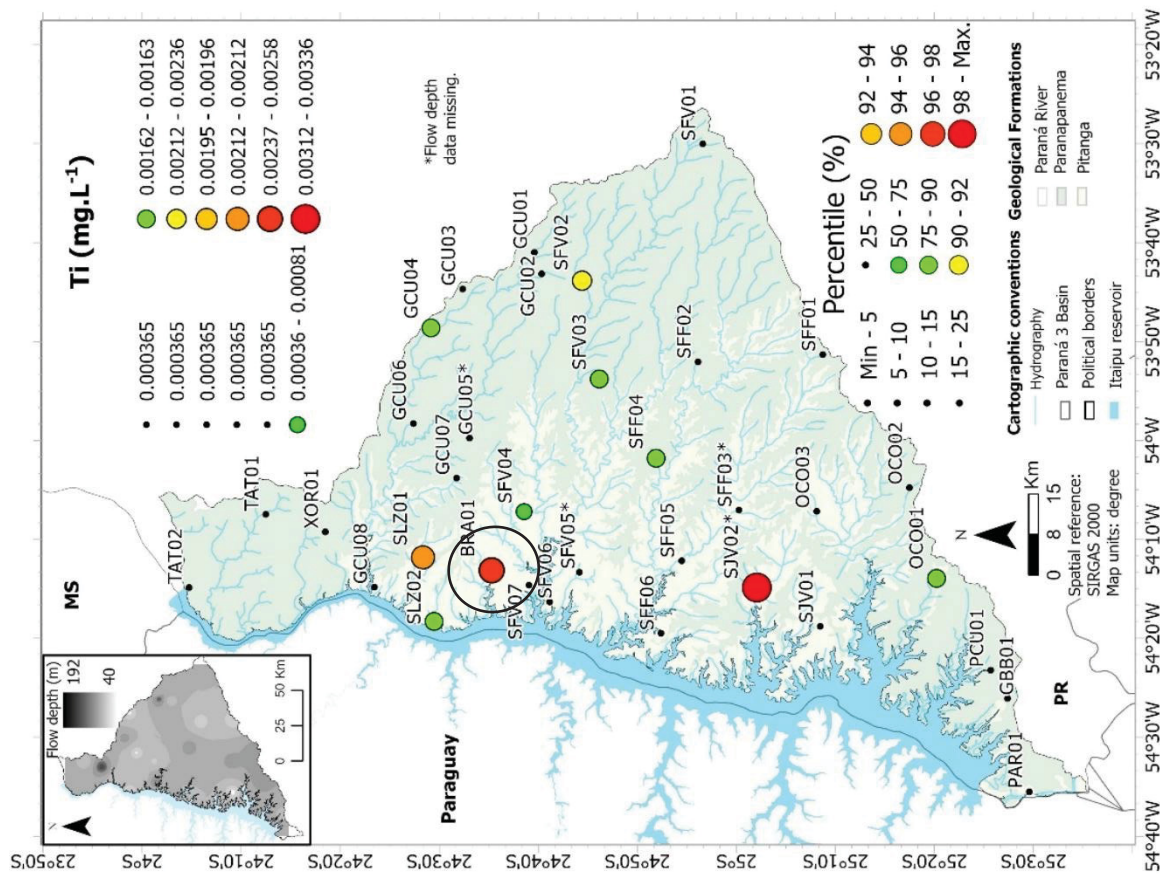


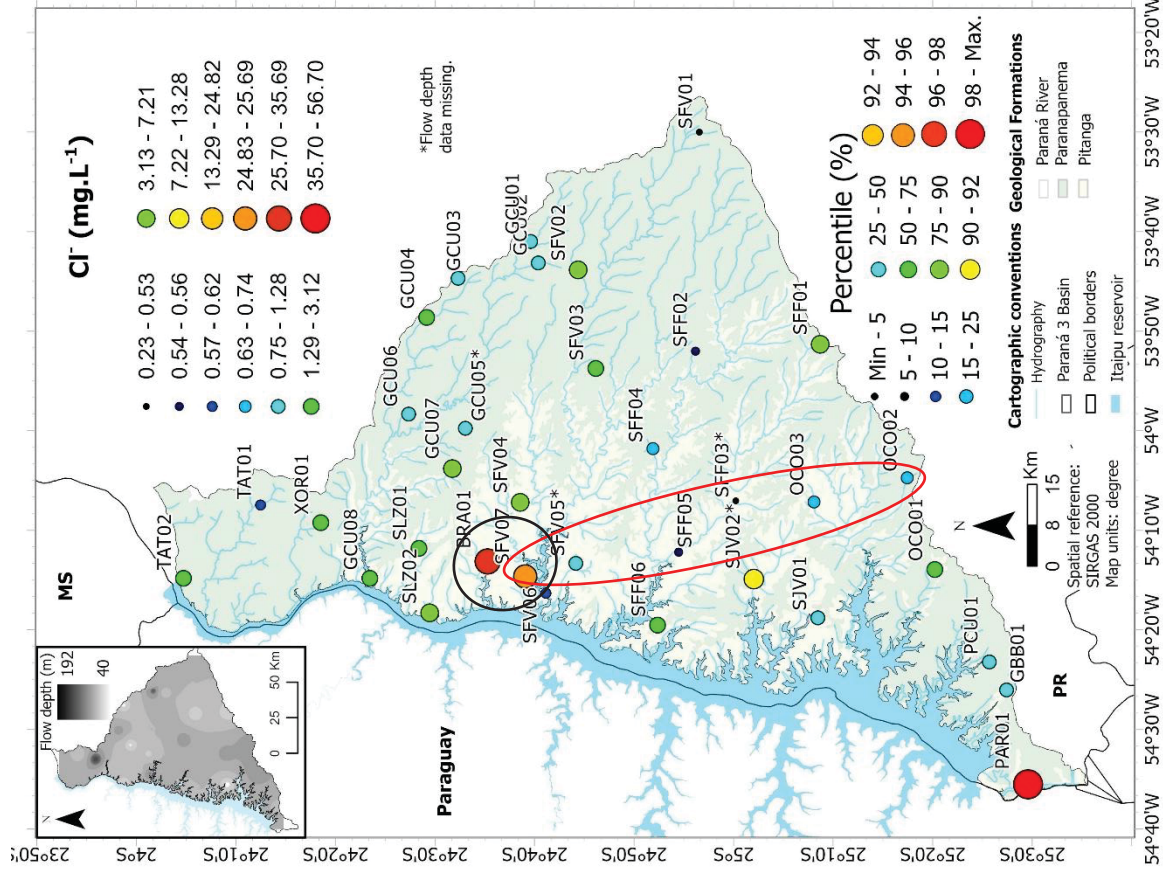
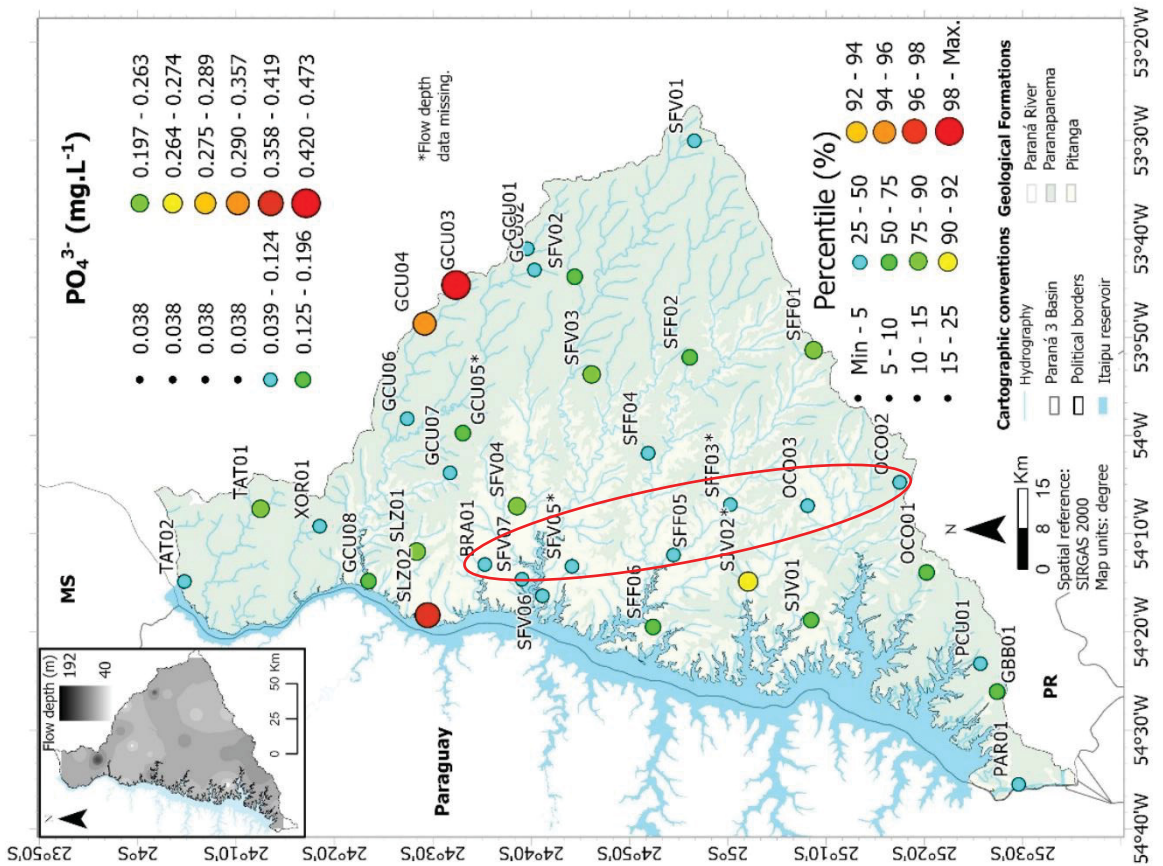


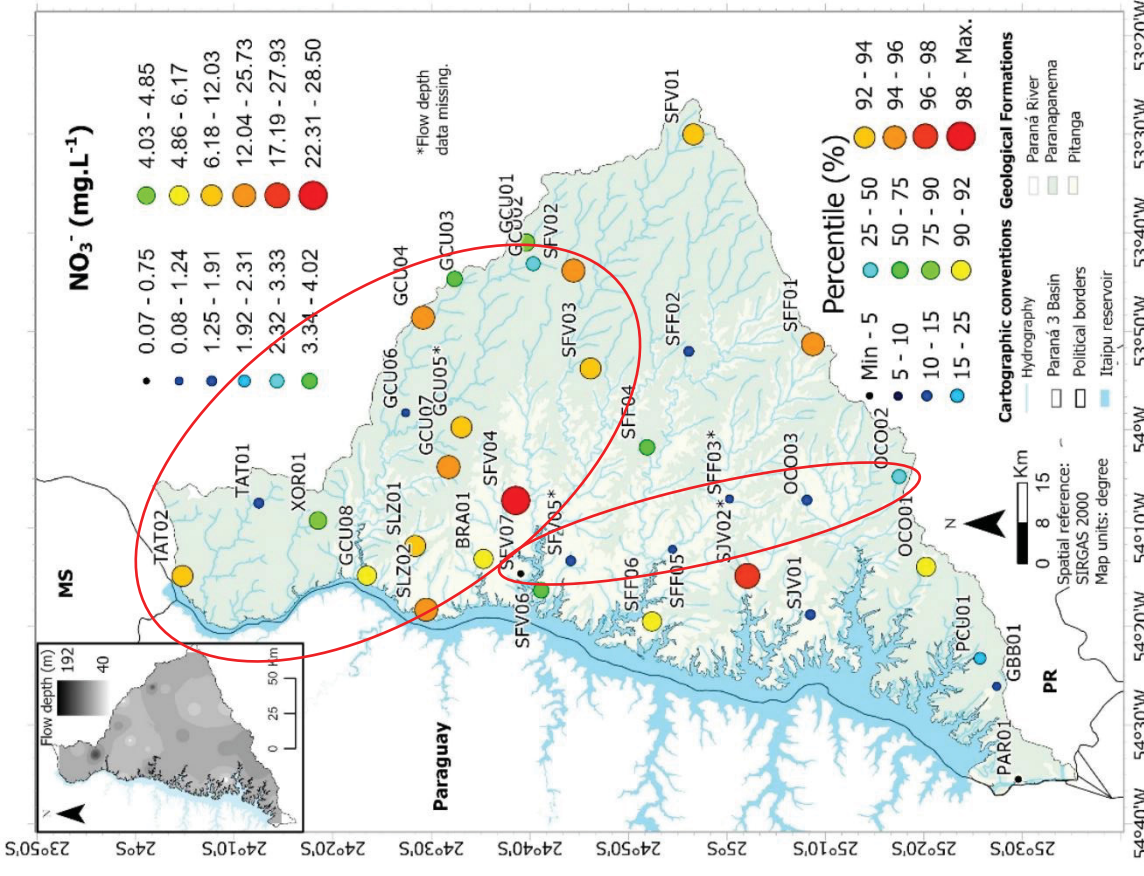
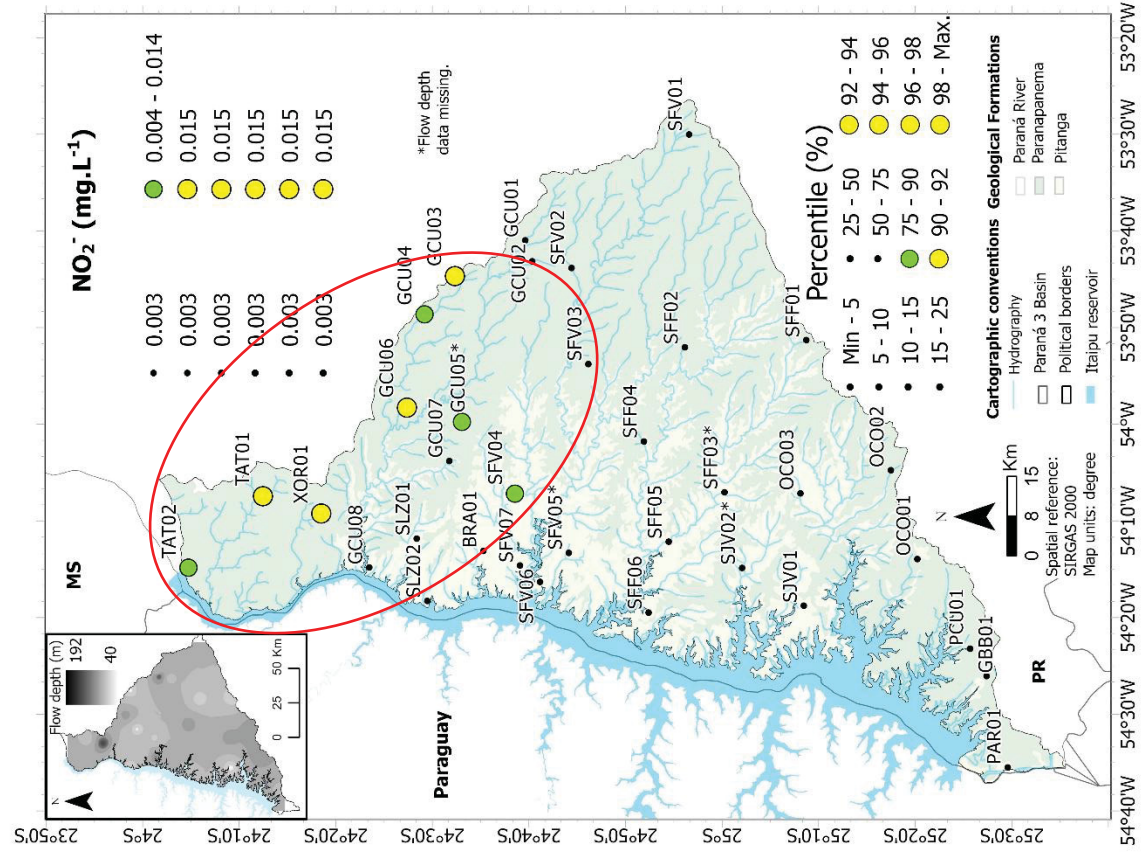


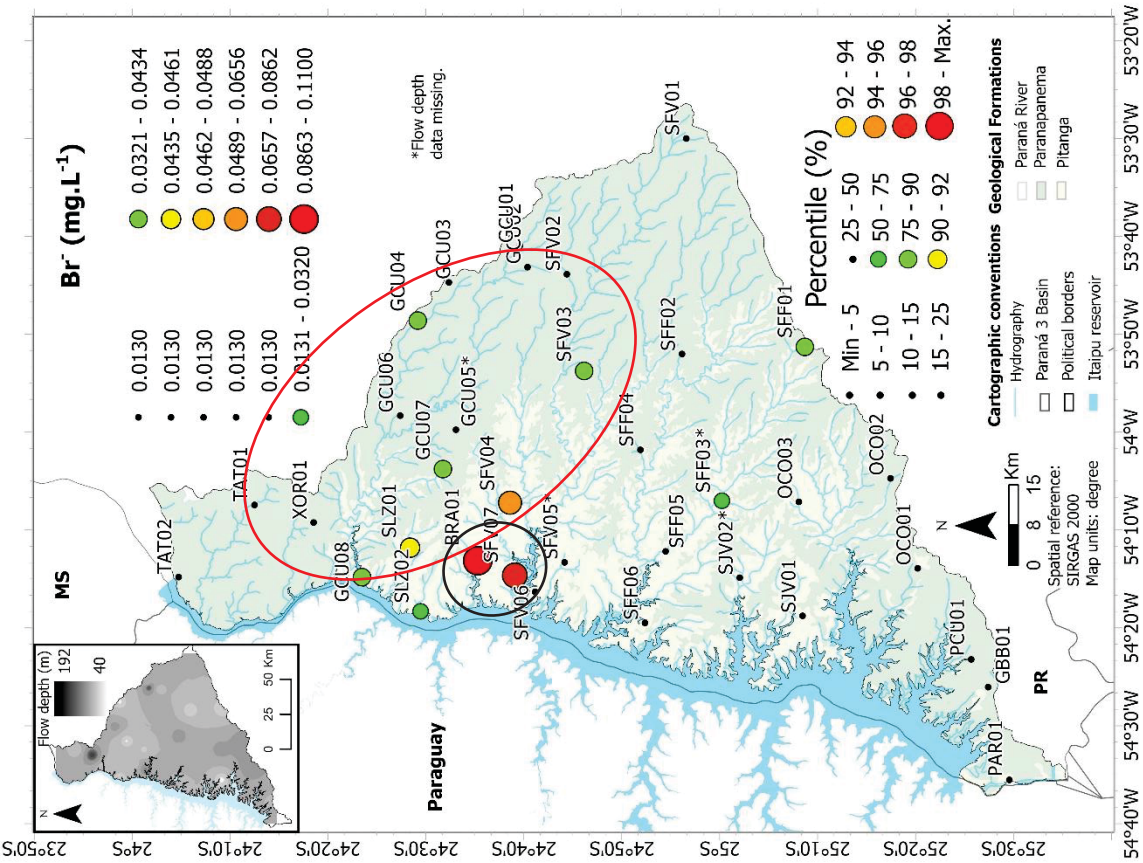
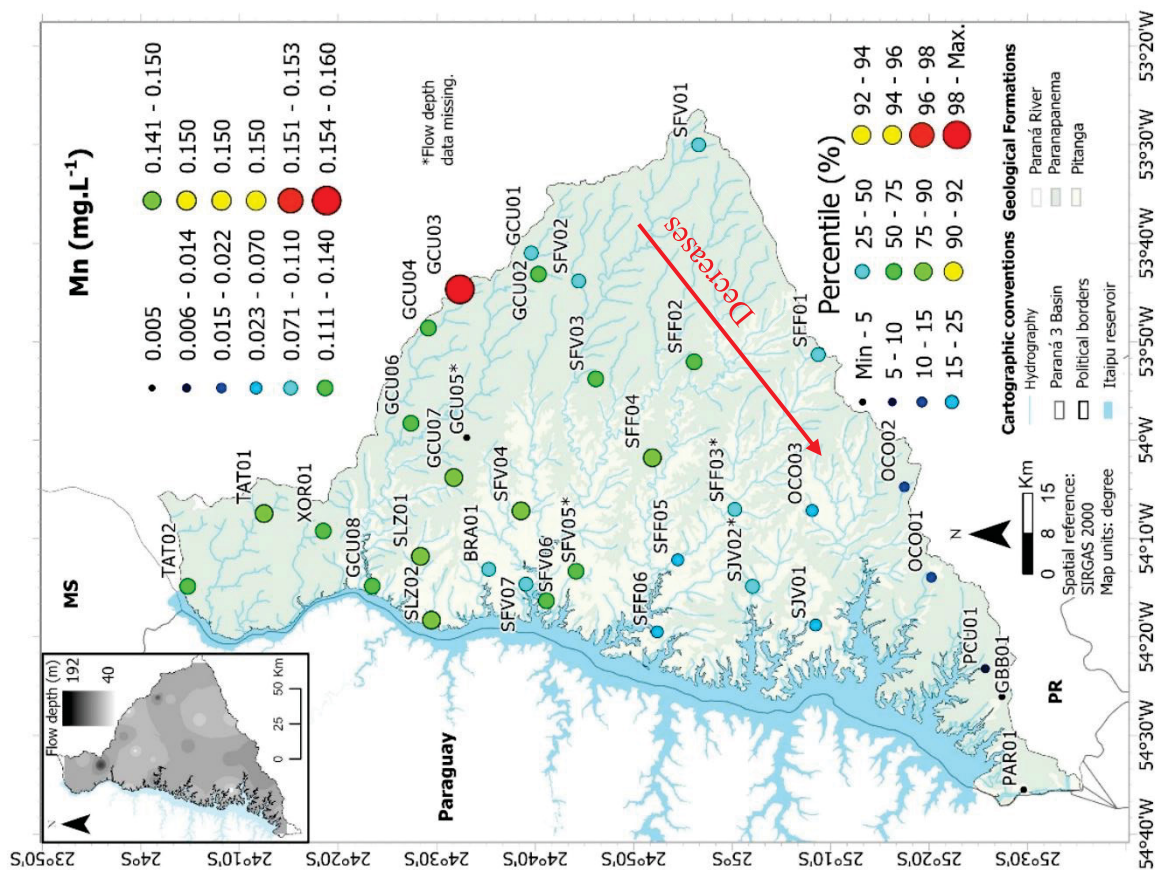


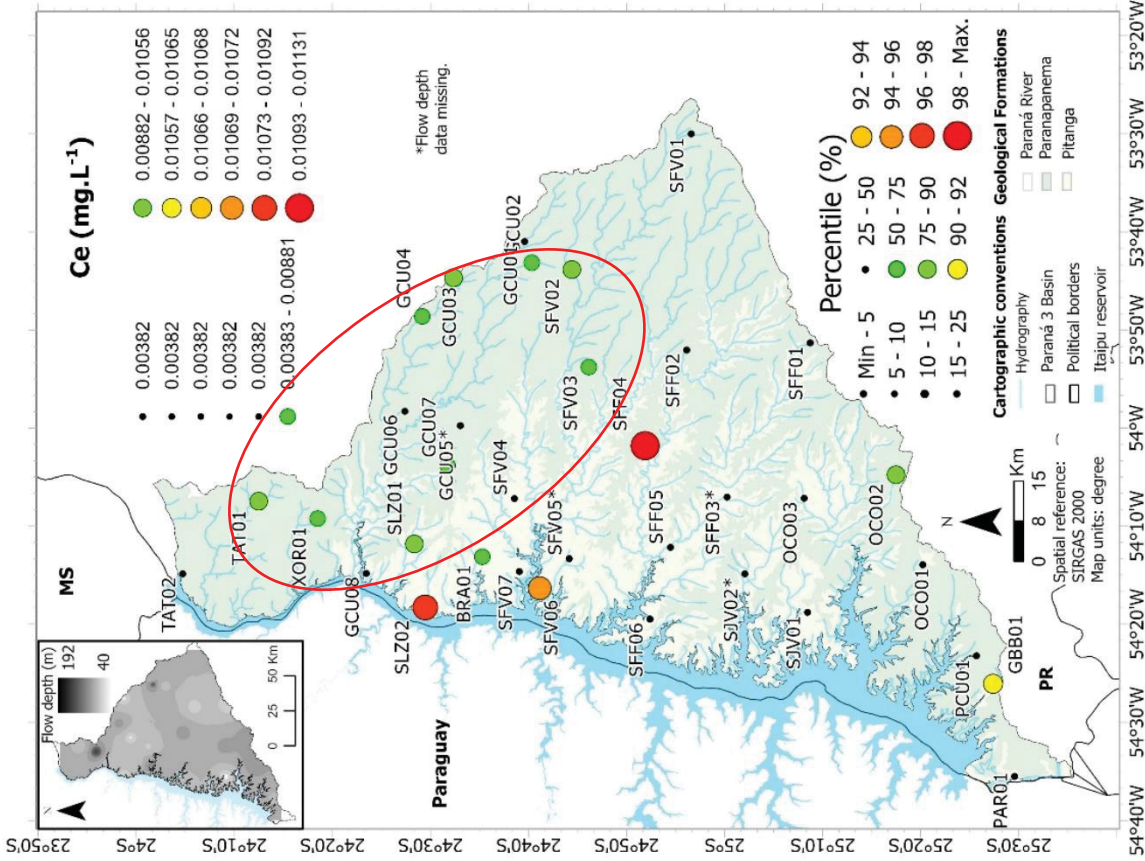
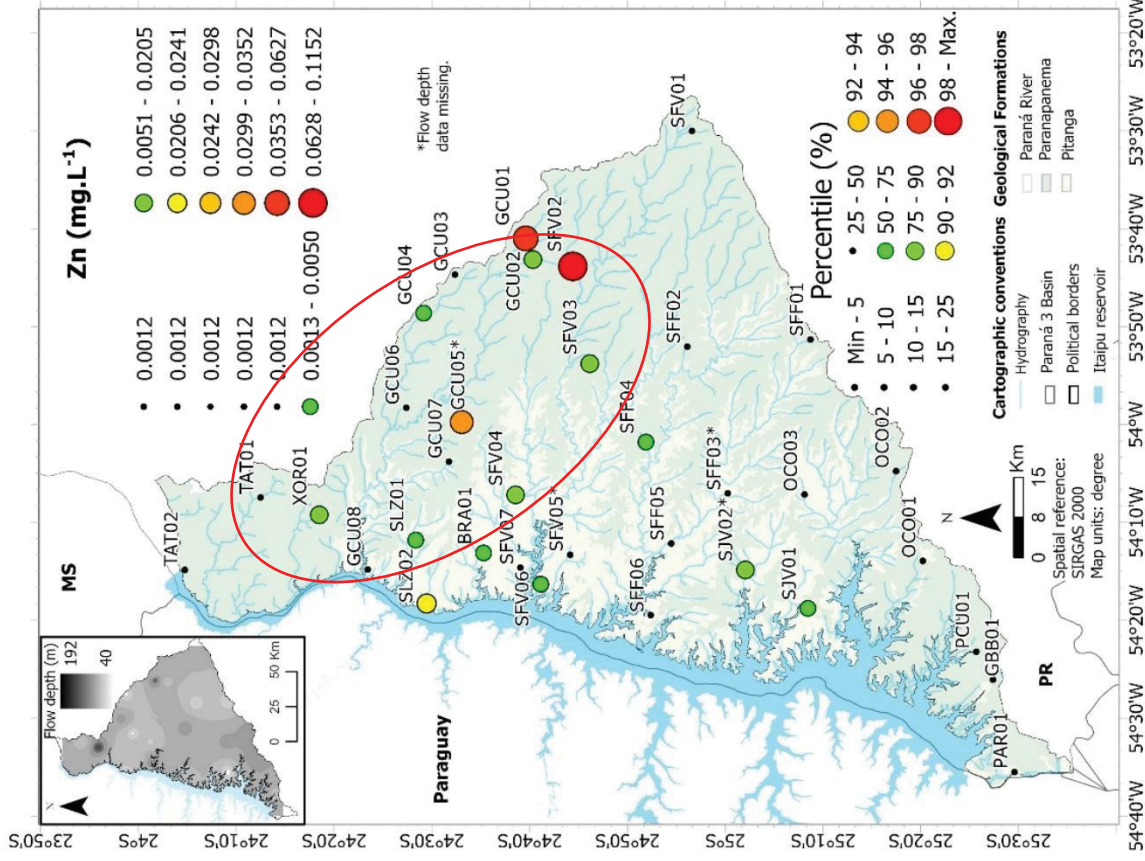












23°50'S 24°0'W 24°10'W 24°20'W 24°30'W 24°40'W 24°50'W 25°0'W 25°10'W 25°20'W 25°30'W 54°40'W 54°30'W 54°20'W 54°10'W 54°0'W 53°50'W 53°40'W 53°30'W 53°20'W

