

Caracterização Geoquímica e Gênese dos Principais Íons das Águas Subterrâneas de Porto Alegre, RS.

Claudio Roisenberg, Antonio Pedro Viero, Ari Roisenberg
Instituto de Geociências – UFRGS - claro@netscape.net; antonio.viero@ufrgs.br

Miriam S. R. Schwarzbach, Iara Conceição Morante
DMAE - Porto Alegre

Recebido: 14/01/03 – revisado: 28/03/03 – aceito: 05/08/03

RESUMO

As águas subterrâneas do Município de Porto Alegre foram estudadas sob o ponto de vista hidrogeoquímico com o objetivo de reconhecer as características físico-químicas naturais e contaminações e apontar processos genéticos para os principais íons. O trabalho estabelece relações entre a composição química das águas e arcabouço geológico da área, na qual é registrado um sistema aquífero de natureza fissural, constituído por rochas granítico-gnaissicas, e um de natureza granular, caracterizado por depósitos argilo-arenosos a arenosos de origem flúvio-lacustre, lagunar e aluvionar. O primeiro é denominado Sistema Aquífero Fraturado Pré-cambriano e o último, Sistema Aquífero Poroso Cenozóico. Para tanto, foram selecionados 90 poços, com base em critérios geológicos, urbanização e distribuição espacial, para coleta de águas subterrâneas. O resultado hidroquímico mais significativo aponta elevados teores de fluoreto nas águas do Sistema Aquífero Fraturado, que alcançam valores da ordem de 6 mg/L. A contaminação por aportes antropogênicos nas águas é pontual e está relacionada, em geral, às condições higiênico-sanitárias locais deficientes e problemas construtivos dos poços, o que provoca a ocorrência de nitrato em altos teores, bem como de coliformes fecais. As águas do Sistema Aquífero Fraturado são classificadas como bicarbonatadas cálcio-sódicas a sódicas, passando a tipos intermediários de composição clorurada-bicarbonatada-cálcio-sódica em consequência da mistura com as águas do Sistema Poroso Cenozóico, o que promove o incremento no conteúdo de cloreto, sulfato, sódio, cálcio, magnésio e sólidos totais dissolvidos. O modelamento geoquímico aponta, na maioria das amostras, águas subsaturadas em fluorita e carbonatos e supersaturadas em apatita, quartzo, feldspatos, argilo-minerais, gibsita, zeolitas e goetita. Foram observadas correlações positivas entre flúor-cálcio-bicarbonato-pH, as quais decorrem, provavelmente, da dissolução de fluorita e calcita, presentes em fraturas. O bicarbonato apresenta um crescimento muito acentuado em relação ao cálcio, o que denota a atuação de processos de dissolução de CO₂ nas águas subterrâneas.

O quimismo das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Fraturado é independente da composição química e mineralógica dos granitos e gnaisses que o compõem. Esta feição reflete uma interação água-rocha muito restrita neste ambiente, o que determina uma fraca contribuição da rocha no conteúdo da maioria dos elementos dissolvidos na água.

É importante destacar que as informações geradas neste trabalho representam elementos importantes para a definição de políticas de planejamento e gerenciamento das águas subterrâneas do Município de Porto Alegre.

Palavras-chave: Água subterrânea, Aquífero fraturado, Hidro, Geoquímica.

INTRODUÇÃO

No Município de Porto Alegre, o abastecimento público de água é feito a partir da captação em mananciais superficiais, como o Lago Guaíba e, de forma mais restrita, a represa da Lomba do Sabão, zona leste da cidade. Embora as águas superficiais representem a única fonte de abastecimento público no Município, estes mananciais estão sendo, progressivamente, deteriorados pelo aporte de efluentes industriais e domésticos, os quais, além de comprometerem a qualidade da água, representam uma constante ameaça na eventualidade do derramamento de cargas tóxicas ou do lançamento de efluentes perigosos. Esses fatores podem não apenas ampliar os custos de tratamento,

como também inviabilizá-los, comprometendo gravemente o abastecimento de todo o Município.

A utilização de águas subterrâneas, por outro lado, pode apresentar algumas vantagens em relação às águas superficiais pelo baixo custo e praticidade, não exigindo obras vultuosas para captação e distribuição. Em consequência disto, o número de poços tubulares em Porto Alegre vem mostrando um forte crescimento ao longo dos anos, existindo cerca de 400 registrados no Cadastro de Poços Tubulares do Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre (DMAE), mas com estimativa de que existam mais de 1.000 no Município. As águas subterrâneas são destinadas ao abastecimento doméstico, industrial, do setor hoteleiro e de algumas atividades comerciais,

como postos de lavagem de veículos, lavanderias, supermercados, clubes e centros comerciais. De acordo com dados dos poços cadastrados pelo DMAE, o setor residencial responde pelo maior número de poços em operação, com 27% do total, enquanto a indústria constitui-se no maior consumidor de água subterrânea, utilizando aproximadamente 21% do volume explotado no Município (Fig. 1).

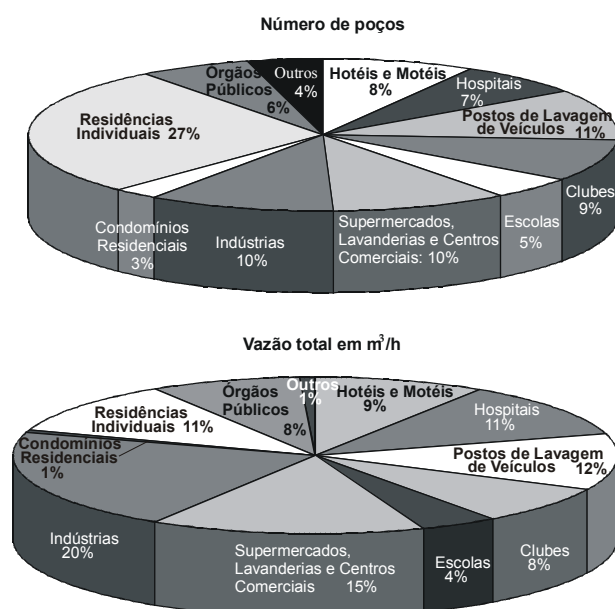


Figura 1 - Principais usos das águas subterrâneas em Porto Alegre.

Não obstante o panorama de utilização das águas subterrâneas em Porto Alegre esteja bem definido e se observe um uso crescente deste recurso, os estudos hidrogeoquímicos são escassos. A avaliação da qualidade química das águas subterrâneas tem particular importância quando estas são destinadas ao consumo humano, seja de forma direta, no caso de abastecimento residencial, ou indireta, quando utilizada pela indústria de alimentos, bem como para a definição de políticas de planejamento e gerenciamento dos recursos hídricos.

É nesse contexto que se insere o objetivo principal deste trabalho: caracterizar geoquimicamente as águas subterrâneas do Município, determinando as propriedades físico-químicas e as inter-relações do sistema rocha-água no Sistema Aquífero Fraturado Pré-cambriano da região de Porto Alegre. O trabalho aponta ainda as influências do Sistema Aquífero Poroso Cenozóico sobreposto, do manto de alteração e das contaminações antropogênicas na determinação da qualidade química das águas subterrâneas.

ASPECTOS GEOLÓGICOS

A região de Porto Alegre é caracterizada por um conjunto litológico variado, que se distribui em dois domínios distintos: um embasamento Granítico-gnáissico pré-cambriano representado por granitos, gnaisses graníticos e escassos diques riolíticos e basálticos, pertencentes ao Batólito de Pelotas, e uma seqüência sedimentar constituída por depósitos terciários e quaternários que cobre aproximadamente 40% da área do Município (Fig. 2).

A conformação do relevo da área estudada responde aos caracteres litoestruturais dos referidos domínios tectono-estratigráficos. Os altos topográficos, configurados por cristas e colinas, representam formas residuais de relevo emolduradas nas rochas granitóides, muitas vezes coincidindo com zonas realçadas por falhas (Morros São Pedro e Santa Teresa). As zonas baixas correspondem, em geral, aos terrenos sedimentares mais jovens que constituem planícies e terraços e aparecem com maiores extensões nas zonas norte e sul do Município, bem como nos bairros Cidade Baixa, Bom Fim, Santana, Partenon, Parque Farroupilha, Praia de Belas, Lami, entre outros.

Lineamentos tectônicos de extensão regional são freqüentes no embasamento pré-cambriano e podem aparecer preenchidos por quartzo leitoso, em inúmeros casos constituindo grandes falhas de direção NE-SW e NW-SE. Aqui se destacam os alinhamentos dos Morros Santana, Glória e Teresópolis (NE) e dos Morros Santo Antônio e Santa Teresa (NW). Estas fraturas imprimem importante porosidade e permeabilidade secundárias às rochas, o que interfere de forma determinante no regime dinâmico das águas subterrâneas, no condicionamento hidrogeológico e na qualidade hidráulica dos aquíferos. Muitas fraturas de direção preferencial NW alojam diques de riolito, enquanto que àquelas de direção NE estão associados, principalmente, diques de diabásio afetados por abundantes fraturas de contração ortogonais às paredes, decorrentes do arrefecimento da massa magmática.

Embasmamento Granítico-Gnáissico

O Embasamento Granítico-gnáissico é constituído por seis unidades litoestratigráficas denominadas Gnaisses Porto Alegre, Granito Independência, Granito Viamão, Granito Canta Galo, Granito Ponta Grossa e Granito Santana. Alguns corpos graníticos são cortados por diques riolíticos dominantes, bem como dacíticos e básicos subordinados (Philipp et al., 1994; Philipp, 1995; Philipp, 1998).

Os gnaisses Porto Alegre são constituídos por granodioritos e monzogranitos dominantes e tonalitos e dioritos subordinados, distribuídos num corpo alongado segundo a direção nordeste-sudeste e na forma de xenólitos e megaxenólitos nos Granitos Independência e Viamão. São caracterizados por um bandamento irregular e descontínuo

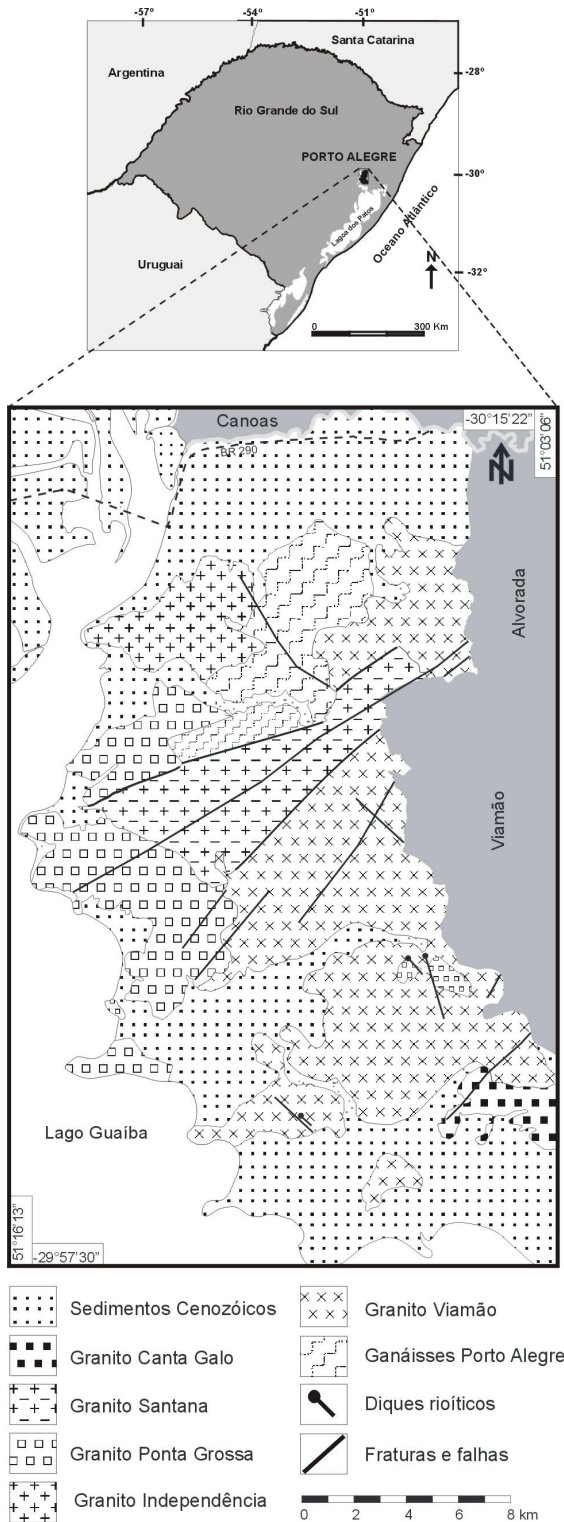


Figura 2 - Mapa geológico do Município de Porto Alegre. Unidades granítico-gnáissicas: Sistema Aqüífero Fraturado; sedimentos cenozóicos: Sistema Aqüífero Poroso.

marcado pela alternância de finos níveis félsicos (10 a 20% da rocha) com níveis máficos biotíticos. Os litotipos são representados por. Por vezes a rocha exibe fraca alteração para clorita e epidoto.

O Granito Viamão é representado por um biotita-monzogranito porfirítico que apresenta relevo em coxilhas e escarpas de falha parcialmente erodidas na borda Leste, as quais limitam terraços quaternários. A mineralogia essencial contém fenocristais de microclínio e matriz de plagioclásio, quartzo, microclínio, biotita e óxidos metálicos, além de apatita, titanita, alanita e zircão como acessórios. Os minerais secundários mais comuns são clorita, titanita, epidoto, óxidos metálicos, e moscovita.

O Granito Independência corresponde a um corpo elíptico de monzogranitos e sienogranitos alongado na direção Nordeste-Sudoeste. A mineralogia compreende ortoclásio, microclínio, plagioclásio, quartzo e biotita como fases essenciais e titanita, zircão, apatita, alanita, magnetita e turmalina, como acessórios. Clorita, epidoto e carbonato compõem a assembléia de alteração e podem aparecer preenchendo fraturas da rocha.

O Granito Canta Galo é constituído por um corpo de sienogranito porfirítico intrusivo no Granito Viamão. A composição mineralógica compreende fenocristais de microclínio pertítico e matriz de microclínio, plagioclásio, quartzo e biotita.

O Granito Ponta Grossa é representado por pequenos corpos elípticos de sienogranitos geralmente intrusivos no Granito Viamão. Microclínio pertítico, plagioclásio, quartzo e biotita compõem a mineralogia essencial, enquanto fluorita, titanita, zircão, alanita, magnetita e apatita aparecem como acessórios. A fluorita é registrada, também, sob forma de vênulas milimétricas a centimétricas em fraturas, por vezes associada à calcita, molibdenita e pirita.

O Granito Santana representa a unidade granítica mais jovem, constituída por um corpo de feldspato potássico-granito a sienogranito alongado na direção Nordeste-Sudoeste e alojado num sistema de falhas transcorrentes de mesma orientação. A mineralogia está representada por microclínio pertitzado e quartzo, como fases essenciais, plagioclásio, titanita, epidoto e biotita, como varietais, e zircão, alanita, magnetita, apatita e fluorita como acessórios.

Cortando as unidades granítico-gnáissicas aparecem disques ácidos e básicos com espessuras de até 20 metros e direções N20-40W e N30-50E. Estes diques identificam a existência de fraturas tectônicas abertas que geram porosidade e permeabilidade secundárias nos maciços rochosos. Nas áreas de domínio do Sistema Aqüífero Fraturado, são registradas capas de alteração intempérica (elúvios) localmente espessas e depósitos de leques aluviais (colúvios), que ampliam o potencial do aqüífero pela alimentação indireta das fraturas, diminuindo as perdas por escoamento e evaporação. A espessura máxima do manto de alteração

alcança valores da ordem de 24 metros nos Gnaisses Porto Alegre, 36 metros no Granito Viamão, 33 metros no Granito Independência, 25 metros no Granito Canta Galo, 24 metros no Granito Ponta Grossa e 7 metros no Granito Santana.

Cobertura Sedimentar Cenozóica

A Cobertura Sedimentar Cenozóica tem ampla distribuição na região de Porto Alegre, sendo constituída por depósitos marinhos, de leques aluviais, lagunares, flúvio-lacustres e aluvionares atuais. Esses sedimentos formam um sistema aquífero contínuo de natureza livre ou semiconfinada, com espessuras médias de 30 metros, podendo atingir mais de 40 metros. Os depósitos de laguna e barreiras marinhas conferem elevada salinidade nas águas subterrâneas.

ASPECTOS HIDROGEOLÓGICOS.

Os caracteres litoestruturais da região de Porto Alegre permitem reconhecer dois sistemas aquíferos de significativa importância hidrogeológica: Sistema Aquífero Fraturado Pré-Cambriano e Sistema Aquífero Poroso Cenozóico (Fig. 2).

Sistema Aquífero Fraturado Pré-Cambriano

O Sistema Aquífero Fraturado Pré-Cambriano compreende as unidades granito-gnáissicas do Embasamento Cristalino e representa o mais importantes reservatório de águas subterrâneas de Porto Alegre, cobrindo cerca de 65% da área superficial e alojando mais de 80% dos poços tubulares cadastrados. As rochas-reservatório são recortadas por fraturas com direção preferencial no quadrante noroeste, aparecendo também com orientações nordeste e leste-oeste, sendo as últimas pouco freqüentes. As fraturas apresentam comprimentos que variam de poucas dezenas de metros até 4,0 quilômetros, com a moda entre 200 e 600 metros. Quanto à densidade de fraturamento, podem ser destacadas como áreas mais densamente fraturadas a zona de contato entre os granitos Viamão e Canta Galo, na porção sudeste do Município, e as zonas de borda do Granito Santana e arredores. A grande variabilidade do padrão estrutural na área do Município de Porto Alegre não apresenta correspondência com o padrão de vazões observadas. Deve-se destacar que a tipificação das fraturas em termos de abertura, rugosidade das paredes e preenchimento de minerais secundários carece de consistente avaliação devido à escassez de boas exposições em afloramento que permitam o estabelecimento de um modelo tridimensional representativo. Variações não quantificadas destas características e a grande heterogeneidade na densidade e na extensão das fraturas, observada em estudos aerofotogeológicos, conferem as diferenças hidroquímicas e hidráulicas (vazão e vazão específica) registradas nos poços.

Os poços tubulares profundos construídos nesse Sistema Aquífero podem ser de dois tipos: poços com entradas d'água exclusivamente nas fraturas e poços com entradas d'água na cobertura sedimentar e nas fraturas. A profundidade média dos poços é da ordem de 93 metros, variando entre 30 e 202 metros. O nível estático tem profundidade variável de 0,1 a 29,9 metros e média de 7,2 metros, enquanto o nível dinâmico registra intervalo de 5,0 a 180,0 metros e valor médio de 54,7. A vazão média é de 3,8 m³/h, oscilando entre 0,1 e 35,5 m³/h, o que resulta em capacidade específica máxima de 2,27 m²/h, com valor médio de 0,26 m²/h.

Sistema Aquífero Poroso Cenozóico

O Sistema Aquífero Poroso Cenozóico recobre o Sistema Aquífero Fraturado Pré-Cambriano em ampla área do Município de Porto Alegre, ocorrendo de forma livre e semiconfinada com espessuras médias de 30 metros, podendo atingir mais de 40 metros. Alguns estratos são compostos por sedimentos lagunares e flúvio-lacustres de caráter arenoso, argiloso ou areno-siltico, com argilas orgânicas e níveis de forte oxidação, relacionados a processos de ingressões marinhas que conferem características especiais à água subterrânea, como elevada salinidade. Os poços têm profundidade média de 38 metros, gerando vazões médias de 5 m³/h. O nível estático varia de 0,8 a 6,3 metros, com média de 4,9 metros, enquanto o nível dinâmico registra valores entre 7,4 e 19,8 metros e média de 12,4 metros (Ramgrab et al., 1997, Freitas, 1998).

METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.

Noventa (90) poços tubulares profundos foram selecionados, de um total de 400 cadastrados, para coleta de amostras e análises físico-químicas de águas subterrâneas. A seleção dos poços teve como critérios a geologia da área (estruturas e litologias dos sistemas aquíferos), hidrologia (vazões), urbanização, dados hidroquímicos do cadastro de poços tubulares do DMAE e distribuição espacial dos poços. Neste trabalho, serão apresentados e discutidos dados do Sistema Aquífero Fraturado Pré-Cambriano, considerando as interações com o Sistema Aquífero Poroso Cenozóico.

As amostras de água foram coletadas após 40 minutos de bombeamento nos poços e seguiram as recomendações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998) quanto ao tipo de frasco utilizado, volumes coletados, reagentes para preservação e tempo máximo de armazenamento. Temperatura, pH e

Tabela 1 - Composição química média dos íons maiores e menores das águas subterrâneas dos poços construídos nas diferentes unidades litológicas do Aquífero Fraturado e no Aquífero Poroso. Teores elevados de Fe decorrem da presença de matéria sólida suspensa

Unidades litológicas dos Sistemas Aquíferos.		Granito Independência	Granito Santana	Gnaisses Porto Alegre	Granito Ponta Grossa	Granito Canta Galo	Granito Viamão	Cobertura Cenozóica
N de amostras		5	6	7	16	1	24	22
Ca ²⁺ (mg/L)	Mínimo	6,0	3,0	5,9	3,6	1,58	2,6	5,3
	Máximo	27,9	19,3	25,2	31,2		39,6	125,8
	Média	14,1	12,9	15,9	14,7		12,3	51,6
Mg ²⁺ (mg/L)	Mínimo	1,9	3,1	2,4	1,7	1,7	0,85	1,1
	Máximo	10,9	7,7	18,2	13,3		18,8	63,6
	Média	6,6	5,0	7,1	5,3		3,9	13,5
Na ⁺ (mg/L)	Mínimo	15,3	15,7	9,9	15,6	13,8	4,0	17,2
	Máximo	24,8	27,6	72,5	53,8		40,7	464,0
	Média	19,0	20,7	27,5	23,8		16,8	116,3
K ⁺ (mg/L)	Mínimo	2,1	1,8	1,2	1,2	2,8	1,2	1,4
	Máximo	10,4	6,7	3,3	8,0		4,4	9,4
	Média	5,2	3,5	2,0	3,2		2,2	3,8
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Mínimo	29,5	24,0	59,5	29,8	24,3	16,8	47,3
	Máximo	142,0	127,1	181,5	184,9		176,3	510,9
	Média	82,0	85,8	101,0	89,3		76,6	165,9
RT105 (mg/L)	Mínimo	165	120	128	118	158	68	147
	Máximo	324	224	394	322		494	2428
	Média	219	181	242	209		183	717
Cl ⁻ (mg/L)	Mínimo	13,7	6,5	7,6	5,5	10,6	4,5	13,2
	Máximo	48,1	30,6	53,9	35,6		44,4	909,7
	Média	25,8	16,3	21,9	16,7		12,3	212,3
F ⁻ (mg/L)	Mínimo	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Máximo	2,1	2,2	5,5	4,8		5,4	5,4
	Média	0,7	1,0	2,1	2,1		1,2	2,3
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	Mínimo	0,006	0,001	0,05	0,001	0,04	0,02	0,001
	Máximo	0,45	0,77	0,6	1,0		1,06	3,61
	Média	0,25	0,21	0,3	0,2		0,28	0,27
pH	Mínimo	6,1	5,8	6,5	6,1	6,3	6,1	6,4
	Máximo	6,8	7,8	8,2	8,2		7,7	8,3
	Média	6,5	7,0	7,0	6,9		7,0	7,4
Condutividade elétrica (S/cm)	Mínimo	178	184	159	141	84	55	162
	Máximo	410	301	546	398		554	4030
	Média	257	230	285	259		194	1136
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Mínimo	10	10	10	10	10	10	10
	Máximo	31	20	37	23		22	144
	Média	18	10	13	10		10	57
NO ₃ ⁻ (mg/L)	Mínimo	0,92	0,09	0,04	0,04	6,45	0,04	0,04
	Máximo	47,89	42,38	77,69	72,90		8,44	19,26
	Média	27,29	12,82	29,95	16,90		2,05	1,37
Fe (mg/L)	Mínimo	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,05	0,05
	Máximo	0,16	2,74	0,44	1,39		2,67	17,08
	Média	0,07	0,53	0,13	0,18		0,54	1,66

condutividade elétrica foram determinados *in loco*, enquanto os demais parâmetros físico-químicos e bacteriológicos foram analisados nos laboratórios da Divisão de Pesquisas do DMAE, seguindo metodologias propostas pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998). Os parâmetros determinados em laboratório compreenderam cor (método da platina-cobalto com padrões permanentes), odor (método qualitativo a frio ou a quente), turbidez (método nefelométrico), resíduo total, resíduo filtrável (método gravimétrico), alcalinidade total (método da titulação potenciométrica até pH pré-determinado), dureza (método titulométrico do EDTA), Cl (método do nitrato de mercúrio), SO_4^{2-} (método gravimétrico), SiO_2 (método gravimétrico), PO_4^{3-} (método do ácido ascórbico e digestão com persulfato de potássio), NO_2^- (método da sulfanilamida e da N-(1 Naftil) etilenodiamina), NO_3^- (método do ácido fenoldissulfônico), F^- (método eletrométrico), As^{2+} (método do dietilditiocarbamato de prata), Se^{2+} (método da diaminobenzidina), S (método do azul de metileno), Al, Ba, Be, Cd, Ca, Pb, Co, Cu, Cr total, Fe total, Li, Mn total, Mg, Mo, Ni, K, Ag, Na, V, Zn (espectrofotometria de emissão ou absorção atômica), Hg (técnica de geração de vapor a frio), coliformes totais e *Escherichia coli* (técnica de substrato enzimático) e CBH (técnica de "Pour-Plate").

AS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO SISTEMA AQUÍFERO FRATURADO.

As águas subterrâneas do Sistema Aquífero Fraturado de Porto Alegre mostram grande variação composicional, independentemente das unidades granítico-gnáissicas da área (Tab. 1; Fig. 3). A inexistência de relações entre o conteúdo iônico das águas subterrâneas e a composição química e mineralógica dos aquíferos indica a fraca interação água/rocha nestes sistemas. Assim, deve preponderar a dissolução e hidrólise de minerais mais solúveis que preenchem fraturas e falhas, como carbonatos e fluorita.

Processos de mistura com águas do Sistema Aquífero Poroso Cenozóico também têm influência determinante no quimismo das águas do Sistema Aquífero Fraturado. Os dados hidroquímicos do aquífero poroso apontam águas cloretadas sódicas e cloretadas cálcico-sódicas com elevados teores de sólidos totais dissolvidos (até 2.906 mg/L), cloreto, sulfato, sódio, cálcio e magnésio. Esses caracteres são contrastantes com aqueles do Sistema Aquífero Fraturado, cujas águas são bicarbonatadas cálcico-sódicas e bicarbonatadas sódicas (Fig. 4) e o conteúdo máximo de sólidos totais dissolvidos é da ordem de 500 mg/L. As águas dos dois sistemas aquíferos mostram uma interação complexa com misturas em todas as proporções, o que é mais evidente na distribuição de cloreto, sódio, sulfato, cálcio, condutividade elétrica e sólidos totais, ge-

rando tipos intermediários de composição cloretada-bicarbonatada-cálcico-sódica.

O manto de intemperismo, que possui características físico-químicas variáveis nos diferentes tipos litológicos, também interfere de forma substantiva na composição química das águas subterrâneas, especialmente no conteúdo de fosfato. Deve ser destacada, ainda, a contaminação antropogênica como fonte importante de alguns íons presentes nas águas subterrâneas, em particular o nitrato, o cloreto e o fosfato.

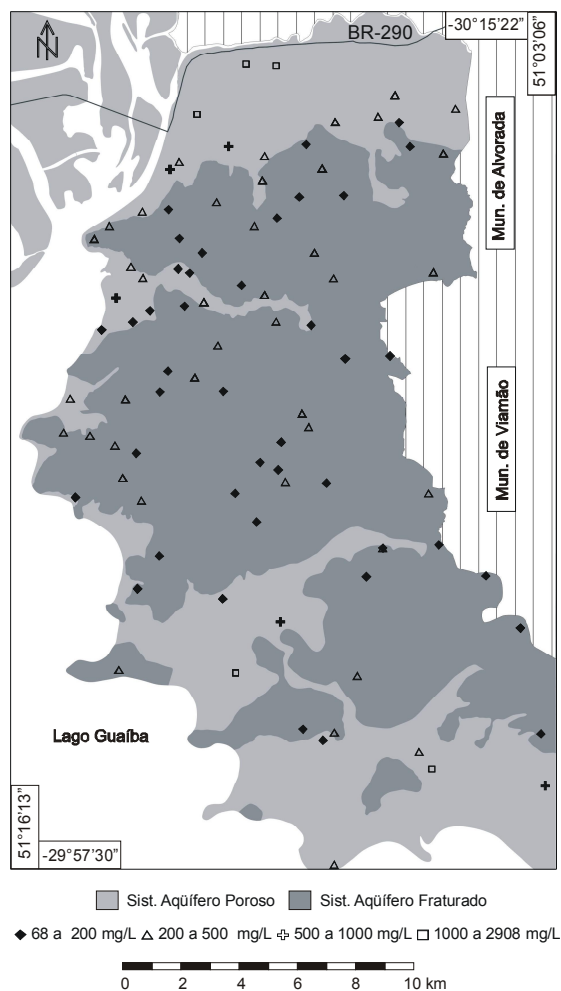


Figura 3 - Mapa do conteúdo do resíduo sólido total nas águas subterrâneas do Município de Porto Alegre, destacando a distribuição aleatória no Sistema Aquífero Fraturado e os valores mais elevados no Sistema Aquífero Poroso.

A origem dos principais íons dissolvidos nas águas subterrâneas de Porto Alegre foi analisada a partir do modelamento quantitativo dos processos hidroquímicos, da geologia do Sistema Aquífero Fraturado Pré-cambriano, dos aportes antropogênicos e das propriedades físico-

químicas do manto de intemperismo. No modelamento hidrogeoquímico foi aplicado o código EQ3/6 (Wolery & Daveler, 1992), o qual determina, dentre outros parâmetros, a tendência de precipitação e dissolução de minerais (Fig. 5), que é medida pela afinidade de reação ($AR_{(Kcal)} = 2,303.R.T.SI$, onde R a constante geral dos gases, T a temperatura absoluta e SI o índice de saturação).

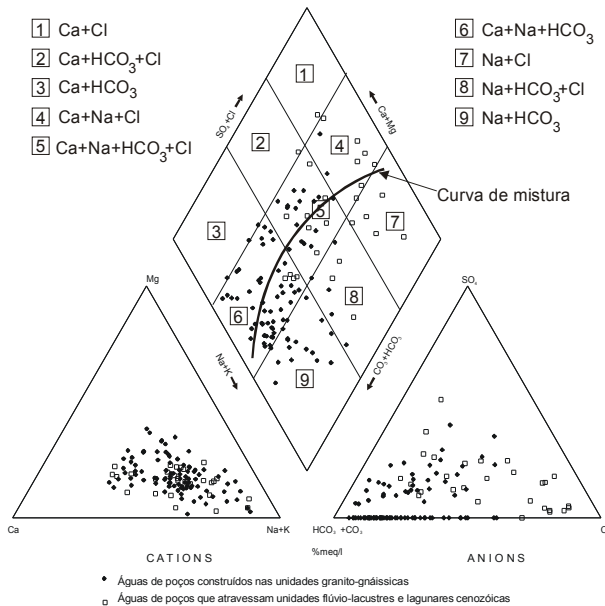


Figura 4 - Diagrama de Piper com classificação química das águas subterrâneas do Município de Porto Alegre.

Flúor

O flúor apresenta teores elevados em grande parte dos poços do Sistema Aquífero Fraturado e não mostra correlação com a composição mineralógica das unidades granítico-gnáissicas, revelando que essas têm contribuição insignificante no conteúdo deste ânion nas águas subterrâneas. Por conseguinte, apatita, micas e fluorita de natureza magmática não se constituem numa fonte importante de flúor dissolvido, o que consiste em indicação clara da incipiente interação água/rocha no aquífero. A origem do flúor parece, então, estar vinculada, principalmente, à dissolução de fluorita secundária identificada em fraturas das rochas graníticas de diversos locais no Município. Ademais, o flúor exibe uma significativa correlação positiva com bicarbonato, cálcio e pH (Fig. 6), denotando a solubilização concomitante de calcita, também secundário, uma

vez que outros minerais não possuem composição compatível com o *trend* observado.

O diagrama de variação do flúor contra o cálcio discrimina duas linhas de tendência com diferentes razões Ca/F, que identificam grupos de água de origem distinta. Neste diagrama, a dissolução de calcita é evidenciada pela ocorrência de cálcio na ausência de flúor (intersecção da reta acima da origem) e pelas razões Ca^{2+}/F^- maiores que a esperada para a dissolução de fluorita. A marcante diferença na razão Ca^{2+}/F^- dos dois grupos, por outro lado, reflete intensidades de solubilização de fluorita e carbonato de cálcio distintas em decorrência de variações nas suas abundâncias relativas e/ou no grau de interação mineral/fluido de cada fase mineral.

A correlação positiva do fluoreto com o pH aparenta uma incongruência teórica nos termos da solubilidade de fluorita, uma vez que esta é mais elevada em meios ácidos. Entretanto, nos casos de subsaturação de fluorita, como verificado nas águas subterrâneas de Porto Alegre, o pH interfere apenas na velocidade da reação, ficando a concentração de flúor controlada pelo tempo de interação da água com a fluorita e características texturais deste mineral. Portanto, a correlação positiva com o pH decorre da dissolução concomitante de calcita.

O modelamento geoquímico aponta o fluoreto (F^-) como a espécie dominante do flúor dissolvido nas águas subterrâneas, enquanto as formas complexadas com magnésio (MgF^+), cálcio (CaF^+) e alumínio (AlF^{2+} e AlF_3^0) ocorrem em frações subordinadas. Outro resultado importante do modelamento matemático reside nos valores negativos da afinidade de reação da fluorita, o que denota condições de forte subsaturação deste mineral nas águas subterrâneas (Fig. 5).

Cálcio e bicarbonato

A origem do bicarbonato e cálcio parece estar fortemente vinculada à dissolução de calcita de fraturas, conforme evidenciado pela boa correlação positiva que apresentam entre si e com o pH (Fig. 6). Deve ser considerada, também, a hipótese de mistura com águas do Sistema Aquífero Poroso.

A dissolução de calcita resulta numa razão HCO_3^-/Ca^{+2} próxima de 1,5, que é aproximadamente cinco (5) vezes menor que o valor observado no aquífero fraturado (Fig. 6). A origem do bicarbonato não está restrita à dissolução de calcita, exigindo outras fontes, como, por exemplo, a dissolução de CO_2 atmosférico e a decomposição de matéria orgânica.

A calcita, como a fluorita, tem maior solubilidade em meios ácidos, sendo a correlação positiva do bicarbonato e o cálcio com o pH decorrente de uma condição de subsaturação deste mineral, conforme apontam os resultados do modelamento geoquímico.

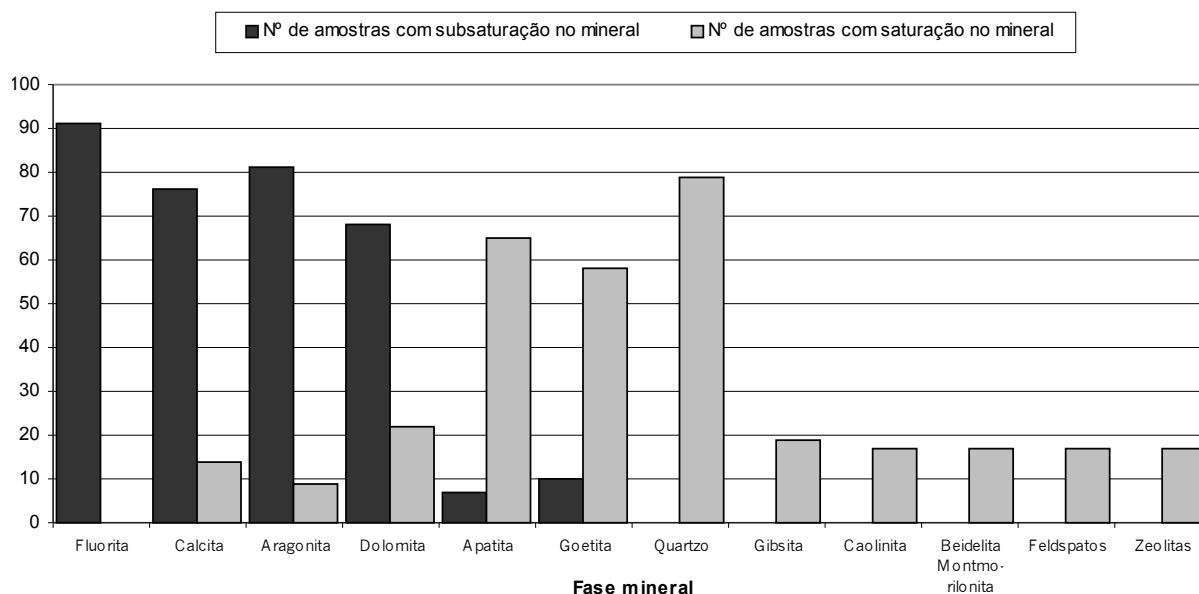


Figura 5 - Incidência de supersaturação e subsaturação das principais fases minerais nas águas subterrâneas de Porto Alegre.

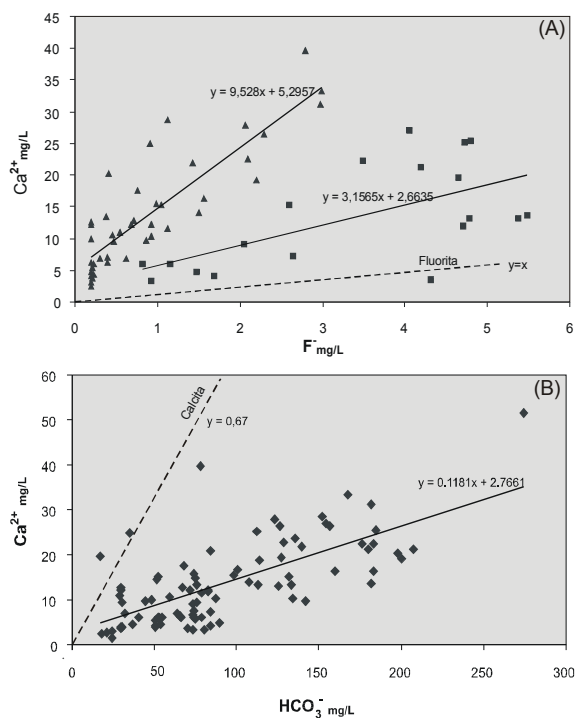


Figura 6 - (A) Fluoreto contra cálcio nas duas populações de águas subterrâneas de Porto Alegre e curva de dissolução da fluorita; (B) bicarbonato contra cálcio nas águas subterrâneas de Porto Alegre e curva de dissolução da calcita.

Sódio, Cloreto e Sulfato

As rochas granítico-gnáissicas e os minerais de fraturas não contêm enxofre nem cloro, o que implica em outras fontes para estes ânions nas águas do aquífero fraturado.

Os teores de cloreto menores que aproximadamente 6,0 mg/L correspondem ao conteúdo das águas das chuvas da região (Vasquez, 2000), enquanto valores mais elevados podem resultar de mistura com águas do Sistema Poroso e/ou de contaminação antropogênica. A contaminação fica evidenciada pelos estudos de efluentes domésticos (Roisenberg, 2001) que apresentaram concentrações de cloreto próximas a 50 mg/L.

A origem do sódio das águas do aquífero fraturado reside na hidrólise de feldspatos dos granitos e na mistura com águas provenientes do aquífero poroso, enquanto teores maiores que 20 mg/L decorrem da interação com o sistema aquífero poroso.

O sulfato das águas do sistema aquífero fraturado é proveniente da mistura com águas do sistema aquífero poroso. A ocorrência de quantidades significativas de sulfato em poços com alto nitrato aponta, ainda, a decomposição de matéria orgânica do solo como outra fonte relevante deste composto.

Nitrato

O conteúdo de nitrato das águas subterrâneas de Porto Alegre varia de menos de 1,0 mg/L a 77,0 mg/L,

distribuídas em três populações (Fig. 7) e não apresenta relações com a geologia dos aquíferos, o que determina uma origem externa, por contaminação, decomposição de matéria orgânica e água da chuva. A água da chuva é a fonte do nitrato da população com até 1,0 mg/L (47% das amostras), enquanto a decomposição da matéria orgânica do solo promove teores entre 1,0 e 8,5 mg/L (25% das amostras). As concentrações maiores que 8,5 mg/L (28% das amostras) decorrem de contaminação e aparecem nas áreas antigas da cidade ou com deficiente sistema de esgoto.

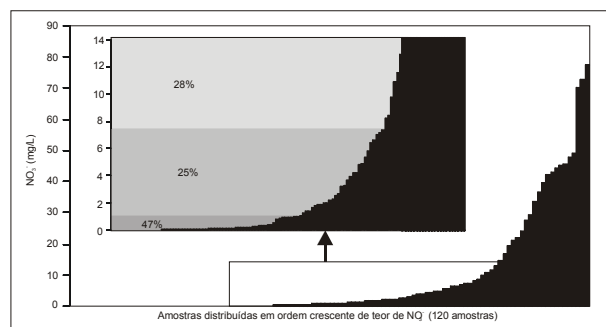


Figura 7 - Distribuição de teores de nitrato nas águas subterrâneas de Porto Alegre, mostrando três populações de amostras.

Fosfato

A distribuição do fosfato na área não apresenta relações com a geologia dos aquíferos nem correlações com outros íons. A apatita é o único mineral fosfatado do Sistema Aquífero Fraturado, representando a principal fonte natural de fosfato das águas subterrâneas. A dissolução deste mineral presente no aquífero, entretanto, é restrita devido à sua escassez nas rochas, à natureza fissural do sistema e à baixa solubilidade (Fig. 5), o que requer outras fontes. Dentre as fontes mais prováveis podem ser elencadas o manto de alteração, onde a apatita encontra condições favoráveis à dissolução (Rao & Prasad, 1997), a degradação da matéria orgânica e aportes antropogênicos (Stumm and Morgan, 1996). O aporte antropogênico reside, fundamentalmente, nos efluentes domésticos e produtos de limpeza, em particular os detergentes. A contribuição, bem como a identificação, das atividades antrópicas para o fosfato das águas subterrâneas, entretanto, é de difícil mensuração, pois não se registra correlação deste ânion com traçadores de contaminação, como nitrato, cloreto e coliformes.

A supersaturação da apatita decorre, verificada no modelamento hidrogeoquímico, decorre não apenas do alto conteúdo de fosfato, mas, também, da elevada atividade de cálcio que altera as condições de equilíbrio da apatita aumentando o produto de atividade $[Ca^{2+}] \times [PO_4^{3-}]$.

Silica, alumínio, ferro e potássio

A distribuição destes cátions nas águas subterrâneas não mostra relações com a geologia do aquífero fraturado, sendo o conteúdo independente da composição química e mineralógica das rochas graníticas. O alumínio registra alguns valores anômalos (até 44,5 mg/L) que refletem a presença de sólidos em suspensão, enquanto o potássio tem os maiores teores relacionados à mistura com águas do sistema poroso.

Estudos de modelamento hidrogeoquímico, considerando Eh igual a zero, apontam a supersaturação em goetita na ampla maioria das amostras de água com teores de ferro acima do limite de detecção do método analítico utilizado. O registro de ferro nas águas subterrâneas decorre, então, da presença de fase coloidal (óxidos/hidróxidos de ferro ou argilo-minerais) suspensa e/ou da rápida oxidação da água no processo de coleta das amostras. Por outro lado, é necessário considerar também a ocorrência de formas complexadas, dentre as quais o $FeHCO_3^+$, espécie mais abundante de acordo com o modelamento hidrogeoquímico.

Magnésio

A fonte mais provável do magnésio das águas deste aquífero reside nos diques de diabásio com abundante clorita e clinopiroxênio, bem como nas águas do aquífero poroso, ricas neste íon, com as quais sofre forte interação. A dissolução de silicatos ferromagnesianos das unidades granítico-gnáissicas, como biotita e anfibólios, não parece constituir um processo significativo de enriquecimento de magnésio nas águas subterrâneas, dada a escassez destes minerais nestas rochas, a baixa interação rocha/fluido e a independência do conteúdo do íon em relação à geologia do aquífero.

Demais constituintes. Os demais íons analisados (metais) aparecem em teores muito baixos, sendo na grande maioria das amostras menores que o limite de detecção do método analítico.

CONCLUSÕES

As águas do Sistema Aquífero Fraturado são classificadas como bicarbonatadas cálcico-sódicas a sódicas, passando a tipos intermediários de composição cloretada-bicarbonatada-cálcico-sódica pela influência do Sistema Aquífero Poroso Cenozóico. Não são observadas variações químicas que reflitam as diferenças petrográficas e geoquímicas dos tipos litológicos granítico-gnáissicos que compõem o Sistema Aquífero Fraturado. Assim, as variações registradas decorrem, provavelmente, da dissolução de minerais de fraturas, principalmente fluorita e carbonato de cálcio, e da mistura com as águas do Sistema Poroso.

O modelamento geoquímico realizado indica que as águas em foco são, na ampla maioria dos casos, subsaturadas em relação à fluorita e carbonatos e supersaturadas em relação à apatita, quartzo, feldspatos, argilo-minerais, gipsita, goetita e zeolitas.

O fluoreto ocorre frequentemente em elevadas concentrações nas águas do Sistema Fraturado Pré-cambriano. A distribuição aleatória na área e as correlações positivas com o bicarbonato, cálcio e pH, além do caráter subsaturado em fluorita e calcita, sugerem como fonte mais provável do flúor a dissolução de fluorita hidrotermal presente em fraturas simultânea à dissolução de carbonato de cálcio. O enriquecimento de bicarbonato relativamente ao cálcio numa razão cinco vezes maior que a da calcita implica na solubilização de CO₂ atmosférico e do solo.

Assim, fluoreto, bicarbonato e cálcio das águas do Sistema Aquífero Fraturado Pré-cambriano são oriundos, provavelmente, da solubilização de minerais hidrotermais que preenchem parcialmente estruturas tectônicas. Já a distribuição de sódio e magnésio possui relação direta com os processos de mistura com águas do Sistema Aquífero Poroso Cenozóico. A hidrólise de silicatos é restrita e consiste na fonte de sílica, alumínio e potássio, contribuindo pouco no conteúdo de sódio, cálcio e magnésio nas águas. A apatita mostra grande estabilidade química, conforme apontado pelo modelamento geoquímico, de modo que interfere pouco na concentração de fosfato das águas subterrâneas, o qual tem forte vinculação com a decomposição de matéria orgânica do solo e fontes antropogênicas. O aporte antropogênico é evidenciado pela presença de nitrato, em teores acima de 8,5 mg/L (Viero *et al.*, em preparação), e *E. coli*, estando relacionado ao aporte de águas residuais e resíduos sólidos urbanos em zonas mais densamente habitadas. Sulfato, cloreto e fosfato não apresentam correlações positivas com o nitrato, o que é determinado pelo pequeno aporte sanitário ao sistema, ocorrendo apenas um caso onde são elevadas as concentrações dos quatro constituintes.

REFERÊNCIAS

- A.P.H. ASSOCIATION; A.W.W. ASSOCIATION; W.P.C. FEDERATION. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington DC, American Public Health Association, 1268p.
- FREITAS, M.A. (1998). *Avaliação do potencial hidro-geológico de terrenos cristalinos através de técnicas de geoprocessamento*. Dis. De MSc. Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia – UFRGS, Porto Alegre, RS.
- PHILIPP, R.P. (1995). *Condições de posicionamento do plutonismo da Suíte Dom Feliciano na Região de Porto Alegre, RS*. Em Boletim de resumos expandidos, V Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos, p. 207-208, Gramado. Sociedade Brasileira de Geologia.
- PHILIPP, R.P. (1998). *A Evolução Geológica e Tectônica do Batólito de Pelotas, RS*. Tese de DSc, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- PHILIPP, R.P.; RÊGO, I.T.S.F.; SIVIERO, R.S. (1994). Geologia das rochas granitóides da região de Porto Alegre, RS. Em Boletim de resumos, XXXVIII Congresso Brasileiro de Geologia, vol.2, p. 98-99, Camburiú. Sociedade Brasileira de Geologia.
- RAMGRAB, G.E.; WILDNER, W.; CAMOZZATO, E. (1997). *Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil. Porto Alegre*. Folha SH.22-Y-B, Estado do Rio Grande do Sul. Brasília: CPRM, 1997. 144p.
- RAO, S.N. & PRASAD, P.R. (1997). Phosphate pollution in the groundwater of lower Vamsadhara river basin, India. *Environmental Geology*, vol. 31, p.117-121.
- ROISENBERG, C. (2001). *Hidrogeoquímica do Sistema Aquífero Fraturado Pré-cambriano e qualidade das águas subterrâneas do Município de Porto Alegre, RS*. Dissertação de MSc, Inst. de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.
- STUM, W. & MORGAN, J.J. (1996). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3 ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1024 p.
- VÁSQUEZ, S.G. (2000). *Qualidade do ar e das chuvas em Porto Alegre*. Dissertação de MSc Inst. de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.
- WOLERY, T.J. & DAVELER, S.A. (1992). EQ3/6, *A Computer Program for Reaction Path Modeling of Aqueous Geochemical Systems: Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7.0)*. California, Livermore Laboratory, University of California, 246p.

Geochemical Characterization and Genesis of the Main Groundwater Ions in Porto Alegre, RS, Brazil

ABSTRACT

The hydrogeochemistry of groundwater in the township of Porto Alegre is studied to determine its physicochemical and chemical properties and possible contamination. The study establishes relations between the chemical composition of the waters and the geological characteristics of the Pre-Cambrian Fractured Aquifer System, granitic-gneissic rocks that are cut by a complex system of tectonic and cooling fractures, mainly in the NW-SE direction. The mixtures with groundwater of the Cenozoic Porous Aquifer System are also considered. This system is characterized by muddy and sandy deposits of fluvial-lacustrine, lagoonal and alluvial origin. The study is developed in 90 wells, selected considering geological, urban and space distribution. The fluoride is enriched in the groundwater of the Fractured Aquifer System, reaching values up to 6 mg/L. The anthropo-

genic contaminations of the waters are localized and are related, in general, to the deficient hygienic-sanitary conditions, which are responsible for the increased nitrate contents. The waters of the Fractured Aquifer System are classified as calcic-sodic bicarbonated to sodic, through intermediary types of chloride-bicarbonate-calcic-sodic composition due to mixture processes with the waters of the Cenozoic Porous System. These mixture processes promote the increase in chloride, sulfate, sodium, calcium and magnesium contents. Geochemical modeling indicates that in most cases, groundwater is subsaturated in relation to the water-fluorite and –carbonates balance and supersaturated in relation to the water-apatite, -quartz, -feldspar, -clay minerals, -gibbsite, -zeolite and –goethite balance. The occurrence of fluorite and calcite in fractures suggests that their dissolution is responsible for the positive correlations between fluorine-calcium-bicarbonate-pH. For the calcium-bicarbonate correlation, atmospheric CO₂ and soil CO₂ are considered as contributing to the increased total content of bicarbonate. Apatite seems to contribute to a minor extent to the phosphate content in the groundwater, due to its chemical stability, as shown by geochemical modeling. No chemical variations reflecting the compositional differences between the several lithological granitic-gneissic types existing in the study area were detected. This reflects the complexity of the structural and groundwater circulation patterns and the limited influence of water-rock interactions on the concentration of most of the elements that contribute to the final composition of the water in the Fractured Aquifer System. However, the silicate hydrolysis processes affecting the primary minerals of the granitic-gneissic rocks justify the high silica, aluminum and potassium contents, as well as the lower sodium, calcium and magnesium contents. The information produced by this study provides an important basis for the management and political planning of groundwater development in Porto Alegre.

Key-words: Groundwater, Fractured Aquifer System, Hydrogeochemical.