UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA CURSO DE GEOLOGIA

BRUNA DORNELLES BARICHELLO





CURITIBA 2021

BRUNA DORNELLES BARICHELLO

VALORES DE BACKGROUND GEOQUÍMICOS PARA A REGIÃO CENTRAL DO SISTEMA AQUÍFERO GUARANI (SAG) NO ESTADO DO PARANÁ

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Geologia.

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

CURITIBA 2021

"Perfection is the enemy of perfectly adequate." James M. McGill, Better Call Saul

RESUMO

O Sistema Aquífero Guarani (SAG) é um extenso e importante aquífero transfronteiriço na América do Sul. Cerca de 131.000 km² do SAG estão no estado do Paraná, Brasil. O aquífero possui uma estreita faixa aflorante na região central do estado e é confinado pelos grupos Serra Geral e Caiuá em 90% de sua extensão. Nestas condições, constata-se um contraste hidroquímico relevante entre poços pouco profundos, perfurados próximos a áreas de recarga, e poços mais profundos, que refletem as características confinadas do SAG de maior grau de confinamento, grau geotérmico e tempo de residência. Além dos diferentes graus de confinamento, a compartimentação estrutural no aquífero aumenta a complexidade do seu estudo. O presente trabalho utilizou dados físico-químicos e de ICP-MS de 37 poços distribuídos na região central do Paraná para determinar os backgrounds hidroquímicos nos diferentes graus de confinamento no aquífero, ou seja, o intervalo de valores naturais teóricos das substâncias analisadas no meio. Assim, valores anômalos podem ser indicadores precoces de alteração na qualidade da água e ação antrópica, o que torna este procedimento estatístico uma ferramenta de alta aplicabilidade na gestão de recursos hídricos. Os métodos selecionados para obtenção dos valores de background foram o de Pré-Seleção (PS), desenvolvido para a Hidrogeologia Ambiental e baseado em percentis, Desvio Absoluto da Mediana (MAD) e Limites do Box-Plot (TIF), ambos comumente aplicados na Prospecção Geoquímica. Procurouse corroborar os resultados dos métodos de background com a utilização da estatística bivariada, classificações hidroquímicas, espacialização dos e comparação com os Valores Máximos Permitidos (VMP). Os métodos de obtenção de background também foram comparados entre si. Foi possível distinguir uma Zona Confinada de baixo a médio grau e uma Zona Aflorante. A Zona Confinada é caracterizada por águas bicarbonatadas cálcicas a bicarbonatadas sódicas com limites de background superiores para Temperatura, Alcalinidade, Sólidos Totais Dissolvidos, pH, Condutividade Elétrica, F⁻, Na⁺ e Li. A Zona Aflorante é caracterizada por águas bicarbonatadas cálcicas nas quais prevalecem maiores limites para Dureza, Ca²⁺, Sr, Mg²⁺, Ba, Rb, Zn, Cu, Pb e Mn. O grau de confinamento e proximidade da zona de recarga são os fatores mais influentes na hidroquímica da área estudada, seguidos de possíveis influências tectônicas e mineralógicas localizadas. A comparação com VMP revelou uma tendência natural do aquífero a valores de pH ácidos e altos teores de Al e Ba, características que devem ser monitoradas e remediadas para viabilização do consumo humano dessas águas. O método PS exibiu o melhor desempenho neste trabalho, e a junção de técnicas analíticas e estatísticas para desenvolvimento de um projeto voltado à Hidrogeologia Ambiental foi proveitoso.

Palavras-chave: Sistema Aquífero Guarani. Hidroquímica Multielementar. *Background* Geoquímico.

ABSTRACT

The Guarani Aquifer System (SAG) is a large and important transboundary aquifer in South America. Approximately 131.000 km² of this aquifer is located in the State of Paraná, Brazil. There is a narrow outcrop zone in the central region of the state, and 90% of the aquifer is confined by the Serra Geral and Caiuá groups. Given these conditions, a relevant hydrochemical contrast can be observed between shallower wells, closer to recharge areas, and deeper wells, which show confined characteristics, such as a higher geothermal gradient and residence time. Aside from the variations in confinement conditions, the compartmentation promoted by tectonic events increases the complexity of studying the SAG. In the present work, laboratory and ICP-MS analysis of 37 wells distributed in the central region of Paraná State were used to determine the hydrochemical background of each confinement condition, meaning the theoretical range of natural values for a substance in the environment. With this knowledge, anomalies can be early indicators of change in groundwater quality and human activity, making this statistical procedure a valuable tool for water-resource management. The methods selected to ascertain background values were the Pre-Selection (PS), a percentile-based method created for Environmental Hydrogeology, the Median Absolute Deviation (MAD) and Tukey's Inner Fence (TIF), based on the median and the quartiles, respectively, and usually applied in Exploration Geology. The results were corroborated by the use of bivariate analysis, hydrochemical classification, spatialized data, and water quality guidelines comparisons. The background methods were also compared to one another. It was possible to distinguish between a low to medium Confined Zone and an Unconfined Zone. The Confined Zone is characterized by calcium-bicarbonate type to sodium-bicarbonate type waters, in which the background threshold is higher for Temperature, Alkalinity, Total Dissolved Solids, pH, Conductivity, F-, Na⁺ and Li. The Unconfined Zone has calcium-bicarbonate type waters, with higher threshold values for Hardness, Ca²⁺, Sr, Mg²⁺, Ba, Rb, Zn, Cu, Pb, and Mn. Confinement conditions and proximity to the recharge area are the biggest contributing factors to the hydrochemical conditions of the studied área, followed by possible localized structural and compositional influences. The comparisons to water quality guidelines show a natural tendency of the SAG for acidic pH values, and high concentrations of Al and Ba, which need to be monitored and solved before human consumption. The PS method exhibited the best performance in this work, and the combined use of analytical and statistical techniques in an Environmental Hydrogeology-focused project was highly beneficial.

Key-words: Guarani Aquifer System. Multi-element Analysis. Geochemical Background.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Limites do SAG e unidades que o constituem no Paraná12
FIGURA 2 – Utilização do método box-plot (TIF) em sedimentos de corrente para definição de
anomalias de Zn de 1ª ordem (vermelho), 2ª ordem (laranja) e 3ª ordem (amarelo) na região da
mina de Vazante (MG). FONTE: CPRM (2015)17
FIGURA 3 – Localização dos poços tubulares estudados no projeto
FIGURA 4 – Afloramentos da Formação Botucatu no Paraná. A) Escarpa em Faxinal da Boa
Vista – PR; B) Morro Testemunho em Rio Branco do Ivaí – PR. FONTE: (ITCG, 2017)19
FIGURA 5 - Mapa de isolinhas da cota do topo do SAG, elaborado com base nos perfis
estratigráficos de 26 poços. FONTE: Modificado de Hindi (2007)20
FIGURA 6 – Mapa de localização dos poços estudados, com seus códigos e classificação23
FIGURA 7 – Gráficos de valores válidos para os parâmetros analisados para cada zona do
aquífero. A) Zona Confinada; B) Zona Aflorante25
FIGURA 8 – Diagrama de Correlação elaborado no programa EzCorrGraph. FONTE: Campos
e Licht (2021), com dados de Kun et al. (2017)
FIGURA 9 – Classes e simbologia utilizadas nos mapas de isoconcentração. FONTE: Athayde
(2014), modificado de Mineropar (2001)
FIGURA 10 – Representações dos diagramas elaborados para classificação hidroquímica. A)
Diagrama de Piper. B) Diagrama de Stiff. FONTE: FEITOSA et al. (2008)
FIGURA 11 – Diagrama de correlação elaborado com os dados da zona confinada e aflorante.
40
FIGURA 12 – Mosaico de mapas de isoconcentrações. A) Mapa de isoconcentrações de Na ⁺ ;
B) Condutividade Elétrica. (cont. 1) C) pH; D) SDT; E) F ⁻ ; F) Cl ⁻ . (cont. 2) G) Temperatura;
H) Dureza Total; I) Ca ²⁺ ; J) Mg ²⁺ . (cont. 3) K) Ba; L) Zn; M) Mn; N) PO ₄ - ³ (cont. 4) O) K ⁺ .48
FIGURA 13 - Diagrama de Piper dos dados do trabalho. A) Zona Confinada; B) Zona
Aflorante
FIGURA 14 – Espacialização dos Diagramas de Stiff elaborados

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS

Ag	Prata	Pt	Platina
Al	Alumínio	Rb	Rubídio
As	Arsénio	Re	Rênio
Au	Ouro	Rh	Ródio
В	Boro	Ru	Rutênio
Ва	Bário	S	Enxofre
Ве	Berílio	Sb	Antimônio
Bi	Bismuto	Sc	Escândio
Br	Bromo	Se	Selénio
Са	Cálcio	Si	Silício
Cd	Cádmio	Sm	Samário
Ce	Cério	Sn	Estanho
Cl	Cloro	Sr	Estrôncio
Со	Cobalto	Та	Tântalo (tantálio)
Cr	Cromo	Tb	Térbio
Cs	Césio	Те	Telúrio
Cu	Cobre	Th	Tório
Dy	Disprósio	Ti	Titânio
Er	Érbio	TI	Tálio
Eu	Európio	Tm	Túlio
F	Flúor	U	Urânio
Fe	Ferro	V	Vanádio
Ga	Gálio	W	Tungstênio
Gd	Gadolínio	Y	Ítrio
Ge	Germânio	Yb	Itérbio
Hf	Háfnio	Zn	Zinco
Hg	Mercúrio	Zr	Zircônio Sólidos Dissolvidos
In	Índio	SDT	Totais
К	Potássio		
La	Lantânio		
Li	Lítio		
Lu	Lutécio		
Mg	Magnésio		
Mn	Manganês		
Мо	Molibdénio		
Na	Sódio		
Nb	Nióbio		
Nd	Neodímio		
Ni	Níquel		
Р	Fósforo		
Pb	Chumbo		
Pr	Praseodímio		

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	
2 REVISÃO DE LITERATURA	13
2.1 LITOESTRATIGRAFIA DO SISTEMA AQUÍFERO GUARANI	13
2.2 HIDROQUÍMICA DO SISTEMA AQUÍFERO GUARANI	14
2.3 BACKGROUND GEOQUÍMICO	16
3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	
4 MATERIAIS E MÉTODOS	
4.1 OBTENÇÃO DE DADOS HIDROQUÍMICOS	
4.2 PREPARAÇÃO DO BANCO DE DADOS	21
4.3 OBTENÇÃO DE VALORES DE BACKGROUND	
4.3.1 MÉTODO DE PRÉ-SELEÇÃO (PS)	
4.3.2 MÉTODO DO DESVIO ABSOLUTO DA MEDIANA (MAD)	
4.3.3 MÉTODO DOS LIMIARES DO BOX-PLOT (TIF)	
4.4 ANÁLISE BIVARIADA – MATRIZ E DIAGRAMA DE CORRELAÇÃO	
4.5 MAPAS DE ISOCONCENTRAÇÕES	
4.6 CLASSIFICAÇÃO HIDROQUÍMICA	
5 RESULTADOS	
5.1 OBTENÇÃO DE VALORES DE BACKGROUND	
5.2 ANÁLISE BIVARIADA – CORRELAÇÕES ENTRE VARIÁVEIS	
5.3 COMPARAÇÃO COM VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS	41
5.4 MAPAS DE ISOCONCENTRAÇÃO	
5.5 CLASSIFICAÇÃO HIDROQUÍMICA	49
5.5.1 Diagrama de Piper	49
5.5.2 Diagrama de Stiff	51
6 DISCUSSÕES	54
6.1 ASPECTOS DA ZONA CONFINADA	55
6.2 ASPECTOS DA ZONA AFLORANTE	
6.3 COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE VALORES DE	
BACKGROUND	61
7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	64
REFERÊNCIAS	

1 INTRODUÇÃO

O Sistema Aquífero Guarani (SAG) é um dos maiores aquíferos do mundo, com 1,2 milhões km² distribuídos no Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai (FIGURA 1). Trata-se de um aquífero granular, composto pelas formações Botucatu e Piramboia no Brasil, Misiones na Argentina e Paraguai, e Tacuarembó no Uruguai, marcando os períodos Triássico e Jurássico nas bacias sedimentares do Paraná e Chaco-Paraná. O SAG é considerado um aquífero confinado em cerca de 90% de sua extensão, e pode atingir profundidades de até 1500 m por conta do soterramento por rochas do Grupo Serra Geral, Bacia Bauru e Formação Arapey (BORGHETTI; BORGHETTI; ROSA FILHO et al., 2011). Desta forma, a recarga do aquífero ocorre na estreita faixa aflorante e por infiltração através das unidades sobrepostas.

A região estudada é a porção centro-norte do Paraná, estado brasileiro que comporta 131.300 km² do SAG e apresenta hidroquímica bastante variável, devido a mudanças no grau de confinamento das águas, na composição mineralógica das rochas encaixantes, misturas com outros aquíferos e influências tectônicas locais (ROSA FILHO et al., 2005; SOARES; SOARES; HOLZ, 2008). A interação destes fatores torna o estudo e exploração do Sistema Aquífero Guarani complexos.

Um dos principais desafios associados à exploração das águas do SAG são os teores de sólidos totais dissolvidos, sulfatos, flúor, cloreto e salinidade impróprias para consumo humano (BORGHETTI; BORGHETTI; ROSA FILHO, 2011). Estas características são comumente encontradas na porção mais confinada e profunda do aquífero, porém, a delimitação da zona confinada é de difícil realização, tendo em vista as descontinuidades causadas pelo tectonismo. Trabalhos anteriores de larga escala procuraram atribuir limites entre as duas zonas, baseados na distância em quilômetros de um poço à porção aflorante da Formação Botucatu, ou considerando a espessura em metros do Grupo Serra Geral em um poço. Apesar das propostas de classificação, a alta complexidade do aquífero acarreta em alguns poços sendo classificados de maneira pouco precisa.

A fim de estudar as características hidroquímicas do Sistema Aquífero Guarani no Paraná mais detalhadamente, este projeto emprega a hidrogeoquímica multielementar. A utilização de técnicas como análise físico-química multielementar e tratamento estatístico de dados permitem a compreensão e avaliação da composição das águas, um aspecto essencial do manejo de recursos hídricos. Com dados de 37 poços (ATHAYDE et al., 2011), foi possível obter valores de *background* geoquímicos de dezenas de parâmetros físico-químicos para a zona

confinada e a zona aflorante, através dos métodos de Pré-Seleção (PS), Desvio Absoluto da Mediana (MAD) e Limiares do Box-Plot de Tukey (TIF).

Em conjunto à análise principal dos valores de *background*, foram elaborados diagramas de correlação e diagramas hidroquímicos para corroboração das características químicas de cada zona, obtidas comparações com os Valores Máximos Permitidos (VMP) estipulados pela legislação via portarias N°396 de 2008 e N°888 de 2021 (BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 2008; BRASIL. Ministério da Saúde, 2021), e espacializados os resultados por meio de mapas de isoconcentração.

Este projeto utiliza dados de análises físico-químicas aliados aos métodos estatísticos de obtenção de valores de *background* e estatística bivariada com o objetivo de investigar e discutir as diferenças hidroquímicas entre diferentes graus de confinamento do SAG no estado do Paraná. Como objetivo secundário destaca-se a comparação entre métodos de obtenção de valores de *background* e seu uso na hidrogeologia ambiental.

O trabalho procura apresentar sobretudo a aplicabilidade dos valores de *background* na hidrogeologia, com a indicação precoce de alterações na qualidade da água e auxílio na definição de características hidroquímicas, o que ressalta a alta importância da combinação de conhecimentos hidrogeológicos e estatísticos na pesquisa e gestão de recursos hídricos.



FIGURA 1 - Limites do SAG e unidades que o constituem no Paraná

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 LITOESTRATIGRAFIA DO SISTEMA AQUÍFERO GUARANI

O contexto geológico do Sistema Aquífero Guarani é a Bacia Sedimentar do Paraná, com extensão de 1,5 milhões km² entre Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai. A Bacia Sedimentar do Paraná é intracratônica, sua subsidência teve início na era paleozoica e o registro geológico se estende entre o período meso-ordoviciano e o eocretáceo (MILANI et al., 2007).

As formações Botucatu e Piramboia correspondem às unidades mesozóicas que formam o SAG no Paraná e demais estados brasileiros. Este período de sedimentação é marcado por uma transição entre um ambiente com canais fluviais e dunas a um extenso deserto, acompanhando a continentalização da bacia no supercontinente Pangea (MILANI et al., 2007). A base do SAG contém a Formação Piramboia, definida como arenitos esbranquiçados com fácies características de campos de dunas e interdunas cortadas por fácies de canais fluviais temporários no Triássico (CAETANO-CHANG; WU, 2003). A partir do Jurássico, a desertificação foi responsável pela deposição de arenitos a quartzo arenitos eólicos da Formação Botucatu, marcados pela cor avermelhada e estratificações cruzadas. Estes arenitos eólicos bem selecionados, arredondados e esféricos fazem da Formação Botucatu o melhor reservatório do Sistema Aquífero Guarani (ROSA FILHO et al., 2011).

A Formação Piramboia está ausente em algumas regiões de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, onde a Formação Botucatu pode estar intensamente silicificada. Assim, a Formação Santa Maria pode ser considerada componente do SAG (BETIOLLO, 2006). As formações correlatas à Formação Botucatu em outros países são a Formação Misiones, na Argentina e Paraguai, e a Formação Tacuarembó no Uruguai (ARAÚJO; FRANÇA; POTTER, 1995). Os membros inferiores destas mesmas unidades podem ser considerados correlatos da Formação Piramboia.

As unidades aquíferas do SAG são limitadas na base pelo Grupo Passa Dois da Bacia Sedimentar do Paraná, representada pela Formação Rio do Rasto. Esta unidade é composta por uma intercalação de arenitos tabulares a lenticulares e pelitos, com espessamento das camadas arenosas em direção ao topo. Estas condições retratam um ambiente lacustre raso ou deltáico que evoluiu a eólico devido à continentalização da porção Sul do Gondwana no fim do período permiano e início do triássico (WARREN et al., 2008). O contato com a Formação Piramboia se dá de modo transicional, visto que essa unidade é uma evolução do ambiente de deposição eólico registrado na Formação Rio do Rasto. Sobre as unidades aquíferas ocorre o Grupo Serra Geral, derivado do rifteamento do Atlântico Sul durante o Cretáceo. As rochas formadas por estes derrames são extensos e espessos corpos tabulares de basaltos toleíticos e, em menor volume, andesitos, riolitos e dacitos (BELLIENI et al., 1986). As formações correlatas são a Alto Paraná, na Argentina, e Arapey no Uruguai (MONTAÑO, 2006).

O SAG também é recoberto pelos Grupos Caiuá e Bauru no sudoeste de São Paulo, noroeste do Paraná e porções do Mato Grosso do Sul. Trata-se de uma sequência de arenitos associados a dunas e leques aluviais depositada na Bacia Bauru, formada com os ajustes isostáticos pós-rifteamento do Atlântico Sul (MILANI et al., 2007). A presença dos grupos Serra Geral, Caiuá e Bauru implicam na cobertura de 90% da área total do SAG.

O rifteamento durante o Eo-cretáceo provocou alta estruturação na Bacia do Paraná, incluindo as unidades que compõem o SAG. Aliado ao mergulho natural da bacia e variações geográficas na taxa de sedimentação, os fatores tectônicos são responsáveis pela variação na espessura, ocorrência e continuidade lateral das unidades, gerando compartimentação do Sistema Aquífero Guarani e possibilitando interações entre este e o Aquífero Passa Dois, ao longo de falhas cujos rejeitos chegam a até 500 m (HINDI, 2007).

2.2 HIDROQUÍMICA DO SISTEMA AQUÍFERO GUARANI

Por se tratar de um aquífero transfronteiriço e extenso, as águas do SAG possuem composição variável. Os principais condicionantes nas variações hidroquímicas são o grau de confinamento e o conteúdo mineralógico das fácies que compõem o aquífero. (SILVA, 1983).

Análises físico-químicas e morfoestruturais realizadas no estado do Paraná indicam que a variação no quimismo do SAG é atribuída ao tempo de residência das águas subterrâneas e às linhas de fluxo, ligadas à forte compartimentação estrutural presente no aquífero (SOARES; SOARES; HOLZ, 2008; BONGIOLO et. al, 2011). Desta forma, a apresentação de dados obtidos para o SAG costuma ser dividida para zona aflorante e confinada, como demonstra a (TABELA 1).

Os dados físico-químicos indicam a importância do grau de confinamento na hidroquímica do SAG. O aquífero livre possui concentrações medianas superiores de cálcio (8,59 mg/L), magnésio (2,46 mg/L), potássio (1,80 mg/L), nitrato (2,37 mg/L) e fosfato (0,15 mg/L). A zona confinada possui maiores temperaturas, pH, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos e alcalinidade total, bem como as concentrações medianas

de bicarbonato (98,64 mg/L), cloreto (2,90 mg/L), fluoreto (0,40 mg/L), sulfato (7,24 mg/L) e sódio (43,33 mg/L) (BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 2015).

	Guarani zona aflorante			Guarani zona confinada					
Parāmetros	Unidade	máximo	mediana	mínimo	N	máximo	mediana	mínimo	N
Temperatura	°C	22,80	21,50	18,10	13	65,00	29,00	17,40	85
Condutividade específica	µScm a 25°C	258,00	96,00	21,00	13	5.100,00	259,00	20,50	77
рН		7,02	6,40	5,39	13	10,13	8,21	4,80	88
Alcalinidade total	mgL-1	130,00	43,00	0,00	11	291,06	109,21	10,00	85
Alcalinidade à fenolftaleína	mgL-1	122,35	48,28	0,73	13	207,05	80,88	8,30	44
Dureza total	mgL ⁻¹ de CaCO ₃	121,23	36,65	2,37	13	12.020,29	60,07	1,85	86
Sólidos totais dissolvidos	mgL-1	186,00	80,00	21,00	13	2.522,00	173,00	34,00	78
Sílica dissolvida	mgL ⁻¹	54,80	32,30	8,00	13	70,90	30,10	13,40	87
Bicarbonato	mgL ⁻¹	149,27	58,90	0,88	13	302,89	98,64	6,33	87
Carbonato	mgL ⁻¹	0,00	0,00	0,00	13	79,31	0,00	0,00	87
Cloreto	mgL-1	5,20	2,00	0,16	13	612,00	2,90	0,05	87
Fluoreto	mgL-1	0,31	0,14	0,01	13	13,80	0,40	0,01	87
Fosfato	mgL ⁻¹	0,64	0,15	0,03	13	3,15	0,09	0,01	75
Sulfato	mgL ⁻¹	1,00	1,00	0,50	13	2.225,00	7,24	0,50	87
Nitrato	mgL ⁻¹	4,99	2,37	0,40	6	35,80	0,21	0,00	71
Nitrito	mgL ⁻¹	0,01	0,01	0,01	6	0,54	0,01	0,00	62
Cálcio	mgL-1	38,13	8,59	0,51	13	113,00	6,30	0,52	87
Magnésio	mgL-1	6,42	2,46	0,27	13	12,60	0,63	0,02	85
Sódio	mgL-1	13,50	3,15	0,50	13	1.347,00	43,33	0,60	87
Potássio	mgL-1	2,15	1,80	0,60	13	9,06	1,20	0,06	87
Ferro total	mgL ⁻¹	0,08	0,01	0,01	13	1,96	0,01	0,01	76

TABELA 1 – Principais parâmetros hidroquímicos para o Sistema Aquífero Guarani no estado do Paraná a partir de análises em 100 poços. FONTE: BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (2015).

A classificação hidroquímica das águas do SAG no estado do Paraná apresenta um padrão distinto quando considerado o grau de confinamento. Para a Zona Aflorante, nota-se um predomínio de águas bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas cálcio-magnesianas, enquanto na zona confinada ocorrem águas bicarbonatadas-sódicas a sulfatada-cloretada-sódica. Este padrão revela uma evolução química das águas conforme migram à zona de maior confinamento (ROSA FILHO et al., 2005; ROSA FILHO et al., 2011).

Os dados hidroquímicos para o SAG em São Paulo, Mato Grosso do Sul, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e Goiás seguem a forte influência do grau de confinamento e composição mineralógica do aquífero na classificação das águas. Nestes estados, os estudos realizados relatam a ocorrência de águas bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas cálcio-

magnesianas em zonas de afloramento, e tendência a águas bicarbonatadas sódicas em zonas de confinamento (SILVA, 1983; SRACEK; HIRATA, 2002; ZANATTA; COITINHO, 2002; GASTMANS; KIANG, 2005; BETIOLLO, 2006; OLIVEIRA, 2009). A contribuição natural é destacada pelas concentrações elevadas de cálcio e carbonato, associadas ao cimento calcífero das formações Botucatu e Piramboia (GASTMANS, 2007). Em regiões de alto grau de confinamento, autores também analisaram águas bicarbonatadas cloretadas/sulfatadas sódias, associadas à dissolução de evaporitos da Formação Piramboia (DIAS et al., 2002) e, em Goiás, forte mistura com águas da Formação Irati, sotoposta e parte do Aquífero Passa Dois (OLIVEIRA; VIEIRA, 2010).

O mesmo princípio ocorre no Uruguai e Argentina, onde a faixa aflorante do SAG, Formação Tacuarembó, apresenta águas bicarbonatadas cálcicas, enquanto na zona confinada predominam águas bicarbonatadas sódicas e bicarbonatadas sódicas cloretadas (DE COUD; ROCHA, 2000). Para o Paraguai, os dados existentes mostram águas bicarbonatadas cálciomagnesianas reservadas na Formação Misiones (OEA, 2009).

2.3 BACKGROUND GEOQUÍMICO

O conceito de *background* geoquímico é amplo, e desde sua concepção é adaptado a métodos e objetivos variáveis. Uma das definições mais aceitas é a de Gałuszka (2007), que conceitua *background* como uma concentração natural teórica de uma substância no meio, considerando variações temporais e espaciais. Esta concentração natural é representada por um intervalo de valores em vez de um valor fixo, a fim de comportar as variações no meio estudado e incluir distinções importantes como o limite superior do intervalo de *background*, conhecido como limiar geoquímico, acima do qual ocorrem anomalias positivas (REIMANN; FILZMOSER; GARRETT, 2005). Estes conceitos são historicamente associados à geologia exploratória, onde são empregados com o intuito de delimitar corpos mineralizados (FIGURA 2).



FIGURA 2 - Utilização do método box-plot (TIF) em sedimentos de corrente para definição de anomalias de Zn de 1ª ordem (vermelho), 2ª ordem (laranja) e 3ª ordem (amarelo) na região da mina de Vazante (MG). FONTE: Dias et al., (2015).

As fontes de dados mais comuns nesses casos são amostras de rochas, solo, sedimentos de corrente e água superficial (BASAHAM et al., 2015; REIMANN et al., 2018), com estudos baseados em amostras de água subterrânea menos frequentes, porém existentes (GAO et al., 2019). Os métodos med ± 2MAD (MAD) (REIMANN; FILZMOSER; GARRETT, 2005) e limites do box-plot (TIF) (TUKEY, 1977), empregados neste trabalho, admitem estas definições, variando entre si essencialmente no critério estatístico adotado.

Apesar do conceito e métodos de obtenção de *background* geoquímico serem aplicáveis à hidrogeologia ambiental, existe uma adaptação de *background* para esta área conhecida como Níveis Naturais de Fundo, ou *Natural Background Levels* (NBL), onde os valores de fundo correspondem à interação entre todos os processos naturais da região, como os geológicos, hidrológicos, pedogênicos e atmosféricos, com mínima ou nenhuma influência antrópica (WENDLAND, BLUM, KUNKEL, 2006; EDMUNDS e SHAND, 2008). Portanto, o NBL é caracterizado por ser de valor único, análogo ao limiar geoquímico dos métodos convencionais. O método de Pré-Seleção (PS) (MÜLLER, 2006), também empregado neste trabalho, utiliza este conceito.

Os métodos de obtenção de NBL e *background* citados possuem registros de aplicação no Brasil, com destaque para os trabalhos desenvolvidos em Lagoa Santa (MG) (ARAGÃO et al., 2018; LUCON et al., 2018; ARAGÃO et al., 2021) e na Província Mineral de Carajás (PA) (TEIXEIRA et al., 2020; SALOMÃO et al., 2020).

3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende a porção paranaense do Sistema Aquífero Guarani, com aproximadamente 131.300 km²; 3.300 km² destes correspondentes à porção aflorante do aquífero. Os poços estudados se concentram na porção central a centro-norte do estado (FIGURA 3).



FIGURA 3 - Localização dos poços tubulares estudados no projeto.

O SAG no Paraná aflora principalmente em escarpas, margens de rios e cortes de estrada na região sul e central do estado (FIGURA 4A), enquanto na região norte predomina o registro destas unidades por meio de morros testemunhos (FIGURA 4B) (ITCG, 2017). A espessura destas unidades é variável, com até 20 m a 300 m para a Formação Piramboia e 0 m

a 150 m para a Formação Botucatu (SOARES, SOARES; HOLZ, 2008). Perfis litológicos de poços perfurados no Paraná indicam que em média, o conjunto de unidades que compõe o SAG apresenta espessura de 166 m (HINDI, 2007).



FIGURA 4 – Afloramentos da Formação Botucatu no Paraná. A) Escarpa em Faxinal da Boa Vista – PR; B) Morro Testemunho em Rio Branco do Ivaí – PR. FONTE: (ITCG, 2017).

O principal controle estrutural na região de estudo é relacionado ao Arco de Ponta Grossa e demais alinhamentos, falhas e diques de direção preferencial NW-SE (FIGURA 5). A compartimentação promovida por estas estruturas influencia a cota e continuidade das camadas, que por sua vez geram a complexidade associada às linhas de fluxo e composição química das águas do aquífero (PORTELA FILHO et al., 2005).



FIGURA 5 – Mapa de isolinhas da cota do topo do SAG, elaborado com base nos perfis estratigráficos de 26 poços. FONTE: Modificado de Hindi (2007).

O controle estrutural tem efeito importante sobre a vazão dos poços no SAG, pois a sul do Arco de Ponta Grossa registra-se vazões de cerca de 25 m³/h, enquanto a norte do arco, as vazões aumentam em média para 45 m³/h, alcançando 470 m³/h em Londrina (BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 2015). Pelas maiores vazões registradas e alta demanda por água potável, a maioria dos poços perfurados no SAG estão na região de Londrina, onde a água é destinada a diversos usos, inclusive o consumo humano (SANEPAR, 2015).

A região centro-norte do Paraná é marcada por atividades agropecuárias e ocupação urbana em grandes cidades do estado, como Londrina, Maringá, Guarapuava e Pato Branco. Usos do solo associados a estas atividades podem representar áreas passíveis de contaminação do solo e água. A vulnerabilidade do SAG tende a ser alta na região aflorante e média na região confinada. (BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO DE DADOS HIDROQUÍMICOS

O banco de dados utilizado neste trabalho foi resultado de coletas de água subterrânea em 49 poços do SAG no estado do Paraná em maio de 2010 (ATHAYDE et. al, 2011). As amostras foram analisadas por meio de espectrometria de massa com plasma acoplado individualmente (ICP-MS). Nesta técnica analítica, uma amostra líquida é inserida no equipamento para transformação em aerossol, que por sua vez interage com o plasma indutivo do ICP de modo a ser reduzido a átomos e ionizado. Ao serem introduzidos no detector, estes íons interagem com campos elétricos e magnéticos, os quais alteram suas trajetórias e provocam a criação de parábolas específicas, as quais indicam a composição da amostra (BARBOUR, 2011). O uso do ICP-MS permitiu a detecção de 70 elementos químicos em partes por bilhão (ppb). Em conjunto, 23 parâmetros físico-químicos das amostras foram analisados no Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas da UFPR (LPH).

4.2 PREPARAÇÃO DO BANCO DE DADOS

O primeiro passo para utilização do banco de dados gerado por Athayde et al. (2011) foi a avaliação de dados válidos. Foram removidos parâmetros onde 100% das amostras tinham valores inferiores ao limite de detecção (LD). Optou-se por não utilizar dados de 12 poços que não possuíam análises físico-químicas do LPH e careciam de informações sobre a profundidade do poço e cota do topo do arenito, ou seja, não possuíam dados de espessura do Grupo Serra Geral. Assim, foram mantidos no banco de dados apenas pontos que permitissem futura separação entre zona confinada e Zona Aflorante e tivessem informações completas providas pelos laboratórios LPH e ACMELABS. A comparação entre o banco de dados original e o utilizado no trabalho está sumarizado abaixo. (TABELA 2).

TABELA 2 – Comparação entre	o banco de dados original total e o	s dados considerados para este trabalho
-----------------------------	-------------------------------------	---

Total de poços (ICP- MS)	tal de poços (ICP- MS)Elementos químicos analisados (ppb) = 70		Parâmetros físico-químicos analisados (LPH) (mg/L) = 23
49	Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca (ppm), Cd, Ce, Cl (ppm), Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, In, K (ppm), La, Li, Lu, Mg (ppm), Mn, Mo, Na (ppm), Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, S (ppm), Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr	37	Condutividade Elétrica (campo), Condutividade (laboratório), pH (campo), pH (laboratório), Temperatura (°C), Alcalinidade (campo), Alcalinidade (laboratório), SDT, Dureza, SiO ₂ ⁻² HCO ³⁻ , CO3 ⁻² , Cl ⁻ , F ⁻ , PO ₄ ⁻³ , SO ₄ ⁻² , Ca+2, Mg ⁺² , Na ⁺ , K ⁺ , Fe ⁺² , NO ₂ , NO ₃
Poços considerados (ICP-MS)	Elementos químicos considerados (ppb) = 42	Poços considerados (LPH)	Parâmetros físico-químicos considerados (LPH) (mg/L) = 19
Al, As, B, Ba, Be, Br, Ca (ppm), Ce, Cl (ppm), Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Fe, Ga, Gd, Ge, Hg, K (ppm), La, Li, Mg (ppm), Mn, Mo, Na (ppm), Nd, Ni, P, Pb, Rb, S (ppm), Se, Si, Sr, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr		37	Condutividade Elétrica (uS/cm), Temperatura (°C), pH Alcalinidade, SDT, Dureza, SiO ₂ ⁻² HCO ³⁻ , CO3 ⁻² , Cl ⁻ , F ⁻ , PO ₄ ⁻³ , SO ₄ ⁻² , Ca+2, Mg ⁺² , Na ⁺ , K ⁺ , Fe ⁺² , NO ₃

Com o banco de dados definido, foi feita a estatística descritiva das amostras, para obter porcentagem de dados válidos, valor mínimo e máximo, média, mediana, primeiro e terceiro quartil de cada parâmetro. Estas operações foram feitas no *Microsoft* ® *Excel 2019*.

O banco de dados do projeto foi comparado com os VMP estabelecidos na Portaria N°396 de 2008 e Portaria N°888 de 2021 (BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 2008; BRASIL. Ministério da Saúde, 2021), com o objetivo de verificar possíveis riscos à saúde. Os VMP estão sintetizados na (TABELA 3).

Parâmetro	VMP (mg/L)	Parâmetro	VMP (mg/L)
Dureza	300	Berílio**	4
SDT	500	Boro**	500
Cloreto	250	Chumbo	0,01
Fluoreto	1,5	Cobre	2
Sulfato	250	Cromo	0,05
Nitrato	10	Ferro	0,3
Sódio	200	Manganês	0,1
pH*	6,5 a 8,3	Níquel	0,07
Alumínio	0,2	Selênio	0,04
Antimônio	0,006	Sódio	200
Arsênio	0,01	Urânio	0,03
Bário	0,7	Zinco	5

TABELA 3 – Valores máximos permitidos usados como referência neste trabalho e parâmetros onde a comparação foi possível.

*: adimensional, **: Portaria Nº396/2008

4.3 OBTENÇÃO DE VALORES DE BACKGROUND

A obtenção dos valores de *background* e NBL partiu do princípio de que assim como unidades geológicas distintas possuem valores de *background* únicos, aquíferos com características diferentes também devem ser analisados separadamente (MÜLLER, 2006). Com isso, para a aplicação dos três métodos escolhidos, o banco de dados do projeto foi divido entre poços que ocorrem na zona confinada do aquífero e poços da Zona Aflorante. Esta decisão é corroborada também pelo zonamento hidroquímico existente entre a porção confinada e livre já conhecido e demonstrado na literatura. Adotou-se o critério de divisão estipulado na Carta das Águas Subterrâneas do Paraná, publicação que define a espessura de 45 m ou mais do Grupo Serra Geral no ponto como SAG Confinado e 45 m ou menos como SAG Aflorante (BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 2015). Com esta divisão, obteve-se 26 poços na zona confinada e 11 poços na Zona Aflorante (FIGURA 6) (TABELA 4).



FIGURA 6 - Mapa de localização dos poços estudados, com seus códigos e classificação.

	SIA	X UTM	Y UTM	Z (m)	Profundidade (m)	Espessura SG (m)	Cota Topo Arenito (m)
	0p	331317	7104077	768	1090	980	-212
	0n	532856	7419457	406	118	118	288
	1878	509489	7398638	444	281	266	178
	1836	558963	7426621	471	485	0	Inter Trapp
	1824	489475	7429644	427	961	878	-451
	1782	488778	7428999	441	999	964	-523
	1698	453864	7345185	568	267	160	408
	1669	465346	7122780	812	270	212	600
	1435	491446	7172138	1146	206	73	1073
	1158	593815	7452246	428	286	232	196
ıda	1150	497658	7418753	395	523	452	-57
ıfina	1137	591934	7429281	640	245	159	481
Con	1102	591087	7428985	640	154	108	532
ona	1085	592743	7427318	638	300	90	548
Ν	1035	525301	7406525	624	487	424	200
	1016	477588	7356947	997	246	172	825
	774	594087	7425774	606	160	84	522
	383	490591	7377316	722	202	152	570
	381	450987	7370679	424	111	104	320
	372	457745	7371402	602	150	120	482
	352	601822	7439463	612	179	93	519
	347	490967	7379338	759	250	183	576
	115	455811	7325487	661	150	93	568
	112	442815	7339572	437	200	157	280
	95	595318	7451534	415	220	178	237
	3682	592315	7428830	545	120	9	536
	1173	564075	7413025	590	66	0	590
	582	456302	7316479	679	80	0	679
inte	581	593650	7425410	531	124	8	523
flora	542	594025	7425404	539	146	46	493
a Ai	477	593996	7424880	520	146	25	495
Zon	371	565070	7411666	567	75	0	567
	351	594100	7424747	512	140	33	479
	104	611836	7455206	392	150	0	392
	62	477441	7106663	747	120	0	747

TABELA 4 – Dados referentes aos poços estudados.

A estatística descritiva foi aplicada novamente após os conjuntos serem separados. A porcentagem de dados válidos para cada parâmetro e aquífero foi projetada em gráficos de distribuição, e de acordo com as recomendações encontradas na bibliografia e preceitos da Estatística foram estabelecidas porcentagens mínimas para cada método. Os parâmetros com dados válidos \geq 50% (FIGURA 7A) foram incluídos no método PS, enquanto para os métodos MAD e TID foram considerados dados válidos \geq 75% (FIGURA 7B).



FIGURA 7 – Gráficos de valores válidos para os parâmetros analisados para cada zona do aquífero. A) Zona Confinada; B) Zona Aflorante.

4.3.1 MÉTODO DE PRÉ-SELEÇÃO (PS)

O primeiro método aplicado foi o da Pré-Seleção (PS) (MÜLLER, 2006). O método PS consiste da filtragem do banco de dados disponível, de modo a excluir dados que diminuam o grau de confiança, como amostras sem dados de profundidade ou com balanço iônico incorreto, e exclusão de amostras que possam sinalizar influência antrópica, como concentração de NO3 superior a 10 mg/l, entre outros critérios. Dos dados restantes, é extraído o 90° percentil, considerado o limite superior do NBL neste método. Como esta técnica foi desenvolvida para investigações ambientais abrangentes, os dados PS possuem a característica de não estipularem limites inferiores para um conjunto de dados, ou seja, por este método não é possível caracterizar anomalias negativas. Assim, a convenção para apresentação destes dados sugere a inclusão apenas do limite superior.

Os critérios de pré-seleção apresentados por Müller (2006) foram comparados ao banco de dados, de modo a aplicar os critérios possíveis. Como a separação por aquíferos e a remoção de amostras com todos os dados abaixo do LD e sem dados de profundidade já haviam sido feitas, foram acrescentadas a remoção de amostras com desvio do balanço iônico (DBI) superior a 10% e valores atípicos (*outliers*) (TABELA 5)

TABELA 5 - Critérios de Pré-Seleção e aplicabilidade destes no projeto. FONTE: Adaptado de Müller (2006).

Critérios de Pré-Seleção de Müller (2006) e Wendland, Blum e Künkel (2006)	Aplicabilidade neste trabalho
Dados de aquíferos confinados devem ser separados de aquíferos livres	Aplicável e realizado
Remover amostras cujo DBI >10%	Aplicável e realizado até a obtenção do n mínimo de 10
Remover valores atípicos (outliers)	Aplicável e realizado
Remover amostras sem dados de profundidade	Aplicável e realizado
NO ₃ >10 mg/l como critério de exclusão de amostras com influência antrópica, ao menos que o aquífero demonstre essa característica naturalmente	Não aplicável. Não há dados de NO ₃ >10 mg/l no banco de dados
Em casos de desnitrificação (identificada pelo excesso de fases gasosas como N_2 , ou N_2O), as concentrações de SO ₄ e NO ₂ também podem indicar processos antrópicos	Não aplicável. Fases gasosas não foram analisadas

Em análises hidroquímicas, o somatório da concentração dos cátions Na^+ , K^+ , Mg^{+2} e Ca^{+2} de uma amostra deve se igualar à concentração total dos ânions Cl^- , SO_4^- , NO_3^- e HCO_3^- , conforme descrito na Equação 1 (LLOYD; HETHCOTE, 1985).

Desvio do Balanço Iônico (%) = $100 x \frac{\sum c \acute{a}tions - \sum \acute{a}nions}{\sum c \acute{a}tions + \acute{a}nions}$

(Equação 1)

Portanto, o DBI procura expressar em porcentagem o erro, ou seja, desvio, desta análise. Os cálculos de DBI foram feitos a partir de uma tabela de *Microsoft* ® *Excel* desenvolvida pelos pesquisadores do LPH, na qual a conversão das concentrações de mg/L para mEq/L, necessária para o cálculo, era automática. Foi possível identificar uma amostra com DBI > 10% na porção confinada, responsável por todos os *outliers* deste conjunto de dados. Assim, para obtenção dos NBL para estes poços tinha-se a disposição n = 25. Quanto à porção aflorante, foram identificados dois poços com DBI > 10%, porém a remoção de ambos implicaria em n = 9 para este conjunto, o que impossibilitaria matematicamente a aplicação da função de percentil 90, equivalente ao valor de *background* para este método. Optou-se pela remoção da amostra de DBI mais alto, igual a 33,5%, e manutenção da amostra com DBI = 15%, de modo a ter n = 10, o mínimo possível para operações com o método PS.

Com parâmetros definidos com base em dados válidos $\geq 50\%$ e todos os critérios possíveis aplicados, foi calculado o 90° percentil do intervalo de valores de cada variável. O NBL^x₉₀ corresponde ao limite superior do intervalo de *background*. Após a obtenção do NBL para cada parâmetro possível, foram identificados os valores anômalos. Ao todo, 58 variáveis foram consideradas para a zona confinada e 49 para a zona aflorante. (TABELA 6).

Parâmetros analisados por NBL (Zona Confinada)	Parâmetros analisados por NBL (Zona Aflorante)
Condutividade, pH, Temperatura (°C), Alcalinidade, SDT, Dureza, SiQa $^{-2}$ HCQ $^{3-}$	Condutividade, pH, Temperatura (°C), Alcalinidade, SDT, Dureza, SiQ $_{2}^{-2}$ HCQ $_{3}^{-2}$ Cl ⁻ F ⁻ PQ $_{3}^{-3}$ Ca ⁺² Mg ⁺²
$Cl^{-}, F^{-}, PO_4^{-3}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Na^{+}, K^{+}, NO_3, Al,$	Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , NO_3 , Al , B , Be , Ba , Br , Ca (ppm), Ce , Cl
As, B, Ba, Br, Ca (ppm), Ce, Cl (ppm), Co,	(ppm), Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Gd, K (ppm), La, Li, Mg
Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, K (ppm), La, Li,	(ppm), Mn, Na (ppm), Nd, Ni, P, Pb, Rb, Si, Sr, Tl, U,
Mg (ppm), Mn, Mo, Na (ppm), Nd, Ni, P,	V, Y, Zn
Pb, Rb, S (ppm), Se, Si, Sr, U, V, W, Y, Zn,	
Zr	

TABELA 6 – Parâmetros considerados para a aplicação do método PS.

4.3.2 MÉTODO DO DESVIO ABSOLUTO DA MEDIANA (MAD)

O Desvio Absoluto da Mediana (MAD) é um método estatístico robusto para obtenção de *background* (REIMANN; FILZMOSER; GARRETT, 2005). Trata-se de uma adaptação do método média $\pm 2\sigma$ para definição de prováveis valores anômalos (HAWKS; WEBB, 1962), o qual caiu em desuso por considerar distribuições estatísticas normais para dados geoquímicos, um cenário improvável. O método MAD admite a lognormalidade natural dos dados geoquímicos e busca substituir a média pela mediana e o desvio padrão (σ) pelo desvio absoluto

da mediana (MAD), definido como a mediana do desvio absoluto de todos os dados do conjunto quando subtraídos da mediana original, conforme descrito na Equação 2.

$$MAD_i(x_i) = 1,4826 \times mediana_i |x_i - mediana_j(x_j)|$$

(Equação 2)

Onde 1,4826 equivale à constante de ajuste de distribuição normal (REIMANN, 2018).

Para aplicação deste método, foram utilizados os bancos de dados previamente separados para poços confinados e aflorantes. O primeiro passo consistiu em reunir apenas as variáveis cujos dados válidos são superiores a 75%, conforme previamente definido. De acordo com Reimann, Filzmoser e Garret (2005), a normalização dos dados brutos é necessária para aplicação do método MAD, portanto foram feitas transformações logarítmicas (log₁₀). A verificação da normalidade dos conjuntos após as transformações logarítmicas foi feita no programa *Gretl*, onde foi aplicado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk. Neste teste, considera-se normal uma distribuição com $\rho \ge 0,05$; 95% de confiança. As variáveis Condutividade, Temperatura, Dureza, STD, SiO₂, HCO₃⁻, Cl⁻, PO4⁻³, Li, V e Zn da porção confinada e Dureza, Alcalinidade, pH, HCO₃⁻, Cl⁻, K+, Br, Li, Pb e V da porção aflorante precisaram ser desconsideradas neste método por não atingirem a normalidade mesmo após a transformação logarítmica.

Outras normalizações mais robustas, como a transformação Box-Cox, poderiam viabilizar o uso de variáveis cuja transformação logarítmica foi insuficiente, porém esta técnica requer conhecimentos da linguagem de programação R para sua aplicação e geração de script para transformação inversa posteriormente. Por estes empecilhos, optou-se por não seguir esta técnica e acatar os resultados da transformação logarítmica.

Ao fim das transformações necessárias, 14 parâmetros foram considerados para a zona confinada e 18 para a zona aflorante (TABELA 7).

TABELA 7 – Parâmetros considerados	para a aplicação dos métodos MAD e TIF
------------------------------------	--

Parâmetros analisados por MAD e TIF (Zona	Parâmetros analisados por MAD e TIF (Zona
Confinada)	Aflorante)
pH, Alcalinidade, F ⁻ , Ca ⁺² , Mg ⁺² , Na ⁺ , K ⁺ , Ba, Cr, Cu, Mn, Pb, Rb, Sr	Condutividade, Temperatura (°C), SDT, Dureza, SiO ₂ - ²⁻ , PO ₄ - ³ , Ca ⁺² , Mg ⁺² , Na ⁺ , Ba, Br, Cr, Cs, Cu, Mn, Rb, Sr, Zn

Com os conjuntos definidos e normalizados, foi possível aplicar o método MAD. A Equação 2 foi desmembrada em passos, os quais foram gravados em uma Macro do *Microsoft* ® *Excel 2019* para otimização do processo. Primeiramente o conjunto de dados log de uma variável foi inserido na tabela e a mediana 1 deste conjunto calculada. A mediana 1 foi então subtraída de cada um dos valores do conjunto, dando origem ao conjunto 2. Os valores do conjunto 2 foram então colocados em módulo e reorganizados do menor para o maior valor. Deste intervalo de valores foi extraída a mediana 2, que ao ser multiplicada pela constante de normalidade 1,4826 gerou o desvio absoluto da mediana, ou MAD, para aquela variável.

A partir do valor MAD, a faixa de *background* foi calculada com a mediana 1 ± 2 MAD, onde a subtração gera o limite inferior e a adição calcula o limite superior. Este resultado se encontra primeiramente em log, por conta da transformação inicial do conjunto de dados. Após todos os cálculos, a transformação foi revertida por meio da operação inversa (10^x). Com os dados brutos e intervalo de *background* para todas as variáveis possíveis, destacou-se no banco de dados amostras com anomalias positivas ou negativas.

4.3.3 MÉTODO DOS LIMIARES DO BOX-PLOT (TIF)

Os Limiares do Box-Plot de Tukey (TIF) correspondem a um método de obtenção de valores de *background* baseado em operações com quartis de um *box* e *whiskers plot* (TUKEY, 1977). Há similaridades entre o método MAD e TIF quanto à preparação dos dados. Ambos necessitam de pelo menos 75% de dados válidos e normalização dos dados brutos. Com isso, as variáveis e os dados log utilizados no método MAD foram reaproveitados para o método TIF.

É necessário plotar o box-plot de um parâmetro e extrair as informações de valor mínimo, Q1, mediana, Q3, valor máximo e amplitude intra-quartil (AIQ = Q3-Q1). Estas informações são então inseridas nas fórmulas para obtenção do limite inferior e do limite superior do intervalo de *background*, segundo as equações 3 e 4.

$$TIF_{limite\ superior} = Q3_y + 1,5 \times AIQ_y$$

(Equação 3)

(Equação 4)

$$TIF_{limite\ inferior} = Q1_y - 1,5 \times AIQ_y$$

Onde 1,5 é o fator de multiplicação padrão para definição de *outliers* (TUKEY, 1977). Estas operações foram realizadas passo-a-passo em uma Macro criada no *Microsoft* ® *Excel* 2019, afim de otimizar os cálculos. A transformação inversa (10^x) dos dados log precisou ser realizada para obtenção dos dados brutos e seus limites superiores e inferiores verdadeiros. Finalizado o processo para todas as variáveis possíveis, as anomalias positivas ou negativas foram apontadas.

4.4 ANÁLISE BIVARIADA – MATRIZ E DIAGRAMA DE CORRELAÇÃO

A Estatística Bivariada permite a análise da relação existente entre duas variáveis. Esta relação é obtida pelo cálculo do coeficiente de correlação, que busca evidenciar similaridade ou dissimilaridade entre variáveis, quando estas possuem dependência estatística. O coeficiente de correlação utilizado neste trabalho foi o de Spearman, indicado para variáveis quantitativas que não apresentam distribuição normal (SPEARMAN, 1904). Este teste não-paramétrico faz um ranqueamento dos fatores de uma coluna de dados e usa a diferença entre os valores de mesmo *rank* em outra coluna para calcular um coeficiente rho (ρ) que varia de -1 a 1, onde os extremos representam total linearidade quanto à ordenação dos dados. A interpretação dos coeficientes entre -1 e 1 é expressa na (TABELA 8).

TABELA 8 - Interpretação convencional do coeficiente de correlação de Spearman. FONTE: Baba et al. (2014).

Valor rho de Spearman (+ ou -)) Interpretação
0,00 a 0,19	Correlação muito fraca
0,20 a 0,39	Correlação fraca
0,40 a 0,69	Correlação moderada
0,70 a 0,89	Correlação forte
0,90 a 1	Correlação muito forte

Para a aplicação deste teste no banco de dados deste trabalho, as variáveis consideradas foram aquelas cujos dados válidos superam 50%. Dentro deste conjunto, foram descartadas variáveis redundantes para a correlação, como Ca, Cl, K, Mg, Na e S, todas em ppm, priorizando a inclusão das variáveis em mg/L: Cl⁻, Ca⁺², K⁺, Mg⁺², Na⁺, e SO₄⁻², provindas da análise físico-química. Com a aplicação destes critérios, 29 variáveis totalizaram a análise bivariada (TABELA 9).

TABELA 9 – Parâmetros considerados para a análise bivariada.

Parâmetros Análise Bivariada
Temperatura, Alcalinidade, Dureza, SiO2-2, HCO3- Cl-, F-, PO4-3,
Ca+, Mg+2, Na+, K+, pH, Condutividade, Ba, Br, Cr, Cs, Cu, Li,
Mn, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Profundidade, Espessura SG, SDT

Os produtos gerados através da análise bivariada foram a matriz e o diagrama de correlação. A matriz apresenta o valor rho (ρ) de cada par de correlações, e foi elaborada no *software* livre *Jamovi* Versão 1.6 e exportada para o *Microsoft* ® *Excel 2019*, onde os graus de correlação foram sinalizados. A significância estatística deve ser levada em conta na matriz de correlação, portanto apenas correlações cujo p-valor < 0.05, ou seja, de significância igual ou superior a 95%, foram admitidas.

O diagrama de correlação corresponde à representação gráfica dos dados numéricos reunidos na matriz, unindo elementos com correlação significativa (KRUMBEIN; GRAYBILL, 1965; LICHT, 1998; SINCLAIR; BLACKWELL, 2002). O programa EzCorrGraph de Campos e Licht (2021) foi empregado para gerar o digrama de correlação deste trabalho por ser um aplicativo capaz de desenhar o diagrama automaticamente a partir da matriz de correlação e o valor de correlação a ser considerado (FIGURA 8). O EzCorrGraph também permite a modificação manual do layout do diagrama pelo usuário após sua elaboração. A exportação do diagrama nos formatos .SVG ou .PNG permite a delimitação adicional de grupos ou *clusters* de parâmetros associados. A delimitação de grupos auxilia a visualização de associações mineralógicas, componentes de um contaminante, entre outras diversas aplicações. No caso deste trabalho, buscou-se diferenciar a zona confinada da aflorante. Vale ressaltar que grupos obtidos via diagrama de correlação não são análogos aos resultados mais robustos e estaticamente fundamentados fornecidos pela estatística multivariada, via Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Fatorial (PFA) (CAMPOS; LICHT, 2021). Portanto, o objetivo desta análise é delimitar correlações que possam auxiliar a análise principal dos valores de background na diferenciação das duas diferentes zonas hidroquímicas do SAG.



FIGURA 8 – Diagrama de Correlação elaborado no programa EzCorrGraph. FONTE: Campos e Licht (2021), com dados de Kun et al. (2017).

4.5 MAPAS DE ISOCONCENTRAÇÕES

Os mapas de isoconcentração de Na⁺, Ca²⁺, pH, Dureza Total, Condutividade Elétrica, Sólidos Dissolvidos Totais, F⁻, Temperatura, Zn e Mg²⁺ foram elaborados no programa ArcGis® versão 10.8. O método de escolhido foi o Inverso da Distância Ponderada (IDW), recomendado por Hernandez et. al (2018) para interpolação de dados hidrogeológicos no Sistema Aquífero Guarani. O método IDW produz isolinhas fieis aos dados originais e, comparado a outros métodos de interpolação, evita superestimar a extensão de uma isolinha. Estas características são positivas no estudo de um aquífero heterogêneo e descontínuo como o SAG.

O cálculo da amplitude dos intervalos de concentração se baseia em percentis, método adotado em publicações como o Atlas Geoquímico do Paraná e a Carta das Águas Subterrâneas (MINEROPAR, 2001; BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 2015). Há 16 classes, representadas pelo valor mínimo, percentis 5, 10, 15, 25, 50, 75, 90, 92, 94, 96 e 98 até o valor máximo, acompanhadas de uma escala de cores padronizada (FIGURA 9). As classes foram definidas com auxílio de um script desenvolvido no programa *Notepad*++ e aplicado no *Microsoft* ® *Excel 2019*.

Este método foi realizado com o intuito de especializar os dados e procurar relações entre as concentrações e o grau de confinamento, a litoestratigrafia, geologia estrutural e hidrogeologia.



FIGURA 9 – Classes e simbologia utilizadas nos mapas de isoconcentração. FONTE: Athayde (2014), modificado de Mineropar (2001).

4.6 CLASSIFICAÇÃO HIDROQUÍMICA

A classificação hidroquímica das amostras deste banco de dados foi realizada com o intuito de investigar padrões de concentrações químicas, auxiliar a interpretação dos resultados dos demais métodos e corroborá-los quando necessário.

Os métodos de classificação utilizados foram os diagramas de Piper e Stiff, ambos projetados no programa *Qualigraf*, com os dados de Na, K, Ca, Mg, Cl, CO₃, HCO₃ e SO₄ convertidos de mg/L a miliequivalentes por litro (meq/L). O Diagrama de Piper plota essas concentrações e classifica as águas com base em seu ânion e cátion dominantes, cuja concentração supera 50%. Caso esse cenário não ocorra, a água receberá classificação com base nos dois ânions ou cátions mais abundantes (FEITOSA et al., 2008) (FIGURA 10A). Os diagramas da zona confinada e aflorante foram elaborados separadamente.

Com os teores em meq/L dispostos em um eixo X e os íons principais dispostos verticalmente, o Diagrama de Stiff traça um polígono representativo das hidroquímica da amostra analisada (FEITOSA et al., 2008) (FIGURA 10B). Este método foi empregado na porção confinada e aflorante do aquífero, e utilizado para integrar um mapa hidroquímico.



FIGURA 10 – Representações dos diagramas elaborados para classificação hidroquímica. A) Diagrama de Piper. B) Diagrama de Stiff. FONTE: FEITOSA et al. (2008).

5 RESULTADOS

5.1 OBTENÇÃO DE VALORES DE BACKGROUND

Com a aplicação dos três métodos selecionados para obtenção de valores de *background* e NBL, o resultado para a porção confinada do SAG foi de 39 variáveis por meio do método PS e 14 variáveis por meio dos métodos MAD e TIF. Os intervalos de background da zona confinada e as anomalias positivas são apresentados na (TABELA 10).

TABELA 10 – Valores de background calculados via método PS, MAD e TIF para a zona confinada do SAG. Indicação da quantidade de anomalias + (positivas), – (negativas) e em quais poços ocorrem.

De nôme e true		Background Geoq	uímico	An	omalias Identifio	cadas - qtde. (poço)	
Parametro	NBL 90	MAD	TIF	NBL 90+	MAD +	MAD -	TIF +
Temperatura (°C)	41,10	-	-	2 (1824, 0p)	-		-
Alcalinidade (mg/L)	145,00	20,16-232,15	11,67-436,26	2 (1158, 1782)	0	2 (347, 1016)	0
Dureza (mg/L)	93,52	-	-	2 (1158, 112)	-		-
SDT (mg/L)	258,40	-	-	2 (1824, 1782)	-		-
SiO2-2 (mg/L)	49,28	-	-	2 (1836,	-		-
HCO3- (mg/L)	153,36 8 29	-	-	2(1158, 112) 2(352, 1824)	-		-
F_{-} (mg/L)	0.91	0.08-1.45	0 05-1 49	2(332, 1021) 2(1824 0n)	2 (1824_0m)	2 (1435 1016)	0
PO4-3 (mg/L)	0.87	-	-	2 (1878, 115)	-	2 (1.00, 1010)	-
Ca^{+2} (mg/L)	31.13	1.45-125.13	0.21-410.15	2 (1158, 112)	0		0
Mg+2 (mg/L)	5.88	0.01-60.68	0-393.52	2 (0p. 774)	0		0
Na+ (mg/L)	72,20	0,54-247,34	0,17-829,7	2 (1824, 1782)	1 (0m)		0
K+ (mg/L)	2,35	0,38-3,64	0,25-4,94	2 (1878, 774)	2 (1878, 0m)	2 (1669, 0p)	0
pН	9,29	5,65-10,75	5,16-11,48	2 (1782, 0p)	0		0
Condutividade (uS/cm)	315,60	-	-	2 (1824, 1782)	-		-
Al	90,20	-	-	2 (1824, 372)	-		-
As	2,70	-	-	2 (1669, 0p)	-		-
В	107,80	-	-	2 (1824, 0p)	-		-
Ва	37,98	2,41-89,76	0,78-167,19	2 (352, 1085)	0	2 (1824, 1150)	0
Br	32,00	-	-	1 (1836)	-		-
Ce	0,11	-	-	2 (372, 1035)	-		-
Cr	2,78	0,27-3,66	0,18-6,31	2 (1158, 95)	0	3 (1435, 1016, 0p)	0
Cs	0,17	-	-	2 (1824, 1782)	-		-
Cu	1,64	0,07-1,77	0,03-5,36	2 (0p, 372)	3 (0m, 0p, 372)	2 (1878, 1150)	0
Ge	0,79	-	-	2 (1824, 1782)	-		-
Li	20,58	-	-	2 (1824, 1782)	-		-
Mn	7,78	0,2-12,89	0,05-89,66	2 (347, 0n)	1 (0n)		0
Pb	0,94	0,09-1	0,05-1,47	2 (1158, 0p)	3 (1158, 0m, 0p)		1 (0p)
Rb	3,95	0,13-11,77	0,06-31,98	2 (1878, 1016)	0		0
Sr	268,33	6,42-894,17	1,88-2614,64	2 (112, 381)	1 (0m)		0
V	23,40	-	-	2 (1158, 95)	-		-
Zn	18,58	-	-	2 (112, 1836)	-		-

Os valores encontrados no método PS acarretaram um padrão constante de anomalias positivas. Para as variáveis estudadas, exceto o elemento Br, os 2 maiores valores de cada conjunto, ou 8%, foram assinalados como anomalias. A variável com apenas 1 anomalia identificada possui um poço onde a concentração é igual ao NBL.

O método MAD retornou intervalos onde o limite superior é consistentemente maior quando comparado ao NBL₉₀ do método PS, enquanto as anomalias identificadas variam. Quanto às anomalias positivas, as variáveis podem ser agrupadas pela porcentagem de dados considerados anômalos: Alcalinidade, Ca^{+2} , Mg^{+2} , pH, Ba, Cr, Mg, Rb, Si (0%); Na+, Mn, Sr (3,80%); F-, K+ (7,60%); Cu, Pb (11,40%). Anomalias negativas foram identificadas em proporções similares: Mg^{+2} , Na+, pH, K, Mn, Na, Rb, Sr (0%); Ca, Si (3,80%); Alcalinidade, F-, K+, Ba, Cu, Mg (7,60%); Cr, Pb (11,40%); Ca (15, 20%).

Os valores resultados da aplicação do método TIF apresentaram de forma consistente limites inferiores e superiores mais abrangentes em relação aos métodos PS e MAD. Este método identificou anomalias apenas no conjunto de dados de Pb, com uma anomalia positiva, correspondente ao poço com DBI > 10%.

A porção aflorante do aquífero, analisada separadamente, permitiu cálculos de *background* e NBL de 32 variáveis pelo método PS e 18 variáveis pelos métodos MAD e TIF. Os resultados e anomalias positivas estão contidos na (TABELA 11).

	Ba	ckground Geo	químico		Anomalias	Identificadas	s - qtde. (poço)	
Parâmetro	NBL 90	MAD	TIF	NBL 90+	MAD+	TIF+	MAD-	TIF-
Temp. oC	22,74	20,05-23,05	19,12-23,93	1 (104)	0	0	1 (62)	2 (62)
Alcalin. (mg/L)	120,60	-	-	1 (477)	-	-	-	-
Dureza (mg/L)	118,62	6,64-356,03	1,67-867,81	1 (477)	0	0	2 (371, 1173)	0
STD (mg/L)	183,60	18,65- 396,55	5,5-1021,67	1 (477)	0	0	0	0
SiO2-2 (mg/L)	53,06	19,83-52,61	2,1-209,63	1 (104)	1 (104)	0	3 (371, 1173, 1958)	0
HCO3- (mg/L)	147,13	-	-	1 (477)	-	-	-	-
Cl- (mg/L)	4,36			1 (104)	-	-	-	-
F- (mg/L)	0,31	-	-	1 (104)	-	-	-	-
PO4-3 (mg/L)	0,63	0,01-3,9	0-11,49	1 (581)	0	0	0	0
Ca2+ (mg/L)	37,30	0,96-135,27	0,27-336,66	1 (477)	0	0	1 (1173)	0

Tabela 11 – Valores de background calculados via método PS, MAD e TIF para a Zona Aflorante do SAG. Indicação da quantidade de anomalias + (positivas), – (negativas) e em quais poços ocorrem.

$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Mg+2	6,40	0,29-21,12	0,14-46,39	1 (477)	0	0	1 (1173)	0
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	(IIIg/L) Na+ (mg/L)	13 20	0 27-44 14	0 07-144 25	1 (62)	0	0	0	0
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	K_{\perp} (mg/L)	2 15	0,27-44,14	0,07-144,25	0	0	0	0	0
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	K + (IIIg/L)	2,13	-	-	1 (2692)	-	-	-	-
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Fe+2 (mg/L)	0,08	-	-	1 (3082)	-	-	-	-
$\begin{array}{c ccc} Condut. \\ (uS/cm) \\ (uS/cm) \\ Ba \\ 88,75 \\ 6,42-216,21 \\ 2,53-679,79 \\ Br \\ 60,00 \\ 1,08-132,88 \\ 1,05-236,47 \\ 1 \\ (477) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ $	рН	6,98	-	-	1 (351)	-	-	-	-
Ba $88,75$ $6,42-216,21$ $2,53-679,79$ 1 (477) 0 0 0 0 Br $60,00$ $1,08-132,88$ $1,05-236,47$ 1 (477) 0 0 0 0 0 Co $0,44$ $ 1$ (1173) $ -$ Cr $2,17$ $0,44-3,87$ $0,29-5,83$ 1 (104) 0 0 0 0 0 Cs $0,08$ $0-0,16$ $0-1,3$ 1 (1173) 0 0 0 0 0 Cu $4,07$ $0,55-7,34$ $0,29-12,87$ 1 (1173) 0 0 0 0 0 Cu $4,07$ $0,55-7,34$ $0,29-12,87$ 1 (1173) 0 0 0 0 0 Li $2,47$ $ 1$ (1173) 0 0 0 0 0 Mn $41,10$ $0,14-58,4$ $0,02-510,08$ 1 (1173) 2 $(1173,1958)$ 0 0 0 Ni $2,42$ $ 1$ (1173) $ -$ Pb $1,87$ $ 1$ (13682) 0 0 0 0 0 Sr $293,56$ $21,96-\\271,17$ $5,91-710,42$ 1 (477) 2 $(371,1173)$ 0 2 $(371,1173)$ 0 U $0,11$ $ 1$ (1173) $-$ <td>Condut. (uS/cm)</td> <td>244,50</td> <td>10,81-586</td> <td>4,14- 1823,87</td> <td>1 (477)</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td>	Condut. (uS/cm)	244,50	10,81-586	4,14- 1823,87	1 (477)	0	0	0	0
Br $60,00$ $1,08-132,88$ $1,05-236,47$ 1 (477) 0 0 0 0 0 Co $0,44$ 1 (1173) Cr $2,17$ $0,44-3,87$ $0,29-5,83$ 1 (104) 0 0 0 0 0 Cs $0,08$ $0-0,16$ $0-1,3$ 1 (1173) 0 0 0 0 Cu $4,07$ $0,55-7,34$ $0,29-12,87$ 1 (1173) 0 0 0 0 Li $2,47$ 1 (104) Mn $41,10$ $0,14-58,4$ $0,02-510,08$ 1 (1173) 2 $(1173,1958)$ 0 0 0 Ni $2,42$ 1 (1173) Pb $1,87$ 1 (1173) Rb $4,56$ $1,39-7,33$ $1,03-9,95$ 1 (3682) 0 0 0 0 Sr $293,56$ $21,96-\\ 271,17$ $5,91-710,42$ 1 (477) 2 $(371,1173)$ 0 2 $(371,1173)$ 0 U $0,11$ 1 (1173) V $6,83$ 1 (542) Zn $246,07$ $3,76-144,22$ $1,06-776,33$ 1 (477) <td< td=""><td>Ba</td><td>88,75</td><td>6,42-216,21</td><td>2,53-679,79</td><td>1 (477)</td><td>0</td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></td<>	Ba	88,75	6,42-216,21	2,53-679,79	1 (477)	0	0	0	0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Br	60,00	1,08-132,88	1,05-236,47	1 (477)	0	0	0	0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Co	0,44	-	-	1 (1173)	-	-	-	-
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Cr	2,17	0,44-3,87	0,29-5,83	1 (104)	0	0	0	0
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Cs	0,08	0-0,16	0-1,3	1 (1173)	0	0	0	0
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Cu	4,07	0,55-7,34	0,29-12,87	1 (1173)	0	0	0	0
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Li	2,47	-	-	1 (104)	-	-	-	-
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Mn	41,10	0,14-58,4	0,02-510,08	1 (1173)	2 (1173, 1958)	0	0	0
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Ni	2,42	-	-	1 (1173)	-	-	-	-
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Pb	1,87	-	-	1 (1173)	-	-	-	-
Sr $293,56$ $21,96-\\271,17$ $5,91-710,42$ $1 (477)$ $2 (371,1173)$ 0 $2 (371,1173)$ 0 U $0,11$ $1 (1173)$ V $6,83$ $1 (542)$ Zn $246,07$ $3,76-144,22$ $1,06-776,33$ $1 (477)$ $2 (477,581)$ 0 0 0	Rb	4,56	1,39-7,33	1,03-9,95	1 (3682)	0	0	0	0
U 0,11 - - 1 (1173) - <td< td=""><td>Sr</td><td>293,56</td><td>21,96- 271,17</td><td>5,91-710,42</td><td>1 (477)</td><td>2 (371, 1173)</td><td>0</td><td>2 (371, 1173)</td><td>0</td></td<>	Sr	293,56	21,96- 271,17	5,91-710,42	1 (477)	2 (371, 1173)	0	2 (371, 1173)	0
V 6,83 - - 1 (542) -	U	0,11	-	-	1 (1173)	-	-	-	-
Zn 246,07 3,76-144,22 1,06-776,33 1 (477) 2 (477, 581) 0 0 0	V	6,83	-	-	1 (542)	-	-	-	-
	Zn	246,07	3,76-144,22	1,06-776,33	1 (477)	2 (477, 581)	0	0	0

A aplicação do método PS para este banco de dados manteve a consistência na identificação de *outliers* ou anomalias, com o valor mais alto de cada conjunto de dados, ou 10%, apontado como anômalo. O K⁺ apresentou 0 anomalias por conta de seu valor mais alto ser igual ao NBL₉₀.

Os resultados do método MAD delimitaram intervalos de *background* com limites superiores mais elevados em relação ao método PS, com exceção das variáveis SiO₂, Sr e Zn, onde NBL₉₀ > MAD. As anomalias positivas identificadas ocorrem em 9,09% dos dados de SiO₂ e Sr, e em 18,18% dos dados de Mn e Zn. Anomalias negativas ocorrem na Temperatura, $Ca^{+2} e Mg + {}^{2} (9,09\%)$, na Dureza, Ca, Mg e Sr (18,18%) e SiO₂ (27,27%). As demais variáveis não apresentam dados anômalos.

Para o método TIF, não foram encontradas anomalias positivas, e a única anomalia negativa ocorre em 1 valor de Temperatura.

Visto que o valor NBL₉₀ foi obtido para o maior número de variáveis possível e considerando que este valor tende a ser mais conservador do que os limites de MAD e TIF, a (TABELA 12) traz a comparação entre NBL₉₀ de mesmos parâmetros para a zona confinada e da zona aflorante, com indicação de qual zona apresenta o maior *background*.

	Background	Geoquímico		Background	Geoquímico	
Parâmetro	NBL 90 (Confinado)	NBL 90 (Aflorante)	Parâmetro	NBL 90 (Confinado)	NBL 90 (Aflorante)	
Temperatur a (℃)	41,10	22,74	Condutivida de (uS/cm)	315,60	244,50	
Alcalinidade (mg/L)	145,00	120,60	Ba	37,98	88,75	
Dureza (mg/L)	93,52 118,62		Br	32,00	60,00	
STD (mg/L)	258,40	183,60	Cr	2,78	2,17	
SiO2-2 (mg/L)	49,28	53,06	Cs	0,17	0,08	
HCO3- (mg/L)	153,36	147,13	Cu	1,64	4,07	
Cl- (mg/L)	8,29	4,36	Li	20,58	2,47	
F- (mg/L)	0,91	0,31	Mn	7,78	41,10	
PO4-3 (mg/L)	0,87	0,63	Pb	0,94	1,87	
Ca+ (mg/L)	31,13	37,30	Rb	3,95	4,56	
M g+2 (mg/L)	5,88	6,40	Sr	268,33	293,56	
Na+ (mg/L)	72,20	13,20	V	23,40	6,83	
K+ (mg/L)	2,35	2,15	Zn	18,58	246,07	
pH	9,29	6,98				

TABELA 12 - Comparação de valores de NBL para a zona confinada e aflorante.

5.2 ANÁLISE BIVARIADA – CORRELAÇÕES ENTRE VARIÁVEIS

O uso da Correlação de Spearman na análise bivariada do banco de dados apresentou os resultados contidos na (TABELA 13), na forma de uma matriz de correlações.

Na matriz estão destacadas as correlações significativas (p-valor $\leq 0,05$) e moderadas a muito fortes (-0,4 \geq rho ou rho $\geq 0,4$), onde a cor verde representa correlações positivas, a cor vermelha representa correlações negativas e o gradiente representa a intensidade da correlação.

Para melhor visualização destas correlações, e com o intuito de distinguir grupos de elementos, foi elaborado um diagrama de correlações, apresentado na (FIGURA 11). O valor mínimo de rho considerado na elaboração do diagrama foi de 0,55, para mostrar a maior quantidade de correlações, porém evitar uma visão poluída dos dados.

		Temperatura	Alcalinidade	Dureza	SiO2-2	нсоз-	Cl-	F-	PO4-3	Ca+	Mg+2	Na+	K+	pН	Condutiv	idade	Ва	Br	Cr	Cs	Cu	Li	Mn	Pb	Rb	Sr	v	Zn	Profundidade	Espessura SG	STD
Temperatura	rho de Spearman	_																													
	p-valor																														
Alcalinidade	rho de Spearman	0.575	-																												
	p-valor	<.001	-																												
Dureza	rho de Spearman	-0.080	0.399	-																											
	p-valor	0.649	0.018	_																											
SiO2-2	rho de Spearman	0.396	0.542	0.356	-																										
	p-valor	0.019	<.001	0.036	_																										
HCO3-	rho de Spearman	0.352	0.886	0.694	0.492	-																									
	p-valor	0.038	<.001	<.001	0.003	_																									
CI-	rho de Spearman	0.243	0.241	0.138	0.516	0.205	-																								
	p-valor	0.159	0.162	0.430	0.002	0.238	_																								
F-	rho de Spearman	0.543	0.484	-0.145	0.506	0.293	0.232	_																							
	p-valor	<.001	0.003	0.407	0.002	0.087	0.179	_																							
PO4-3	rho de Spearman	-0.436	-0.396	0.246	0.054	-0.179	0.041	0.012	_																						
	p-valor	0.009	0.019	0.155	0.757	0.302	0.815	0.946	_																						
Ca+	rho de Spearman	0.015	0.447	0.978	0.413	0.736	0.121	-0.069	0.185	_																					
	p-valor	0.934	0.008	<.001	0.014	<.001	0.490	0.692	0.287	-																					
Mg+2	rho de Spearman	-0.435	0.004	0.782	0.261	0.275	0.307	-0.353	0.463	0.675	-																				
	p-valor	0.009	0.984	<.001	0.130	0.110	0.073	0.037	0.005	<.001	-																				
Na+	rho de Spearman	0.666	0.757	-0.043	0.464	0.540	0.095	0.653	-0.425	0.040	-0.398	_																			
	p-valor	<.001	<.001	0.808	0.005	<.001	0.589	<.001	0.011	0.817	0.018	-																			
K+	rho de Spearman	-0.385	-0.213	0.487	-0.161	0.035	0.110	-0.360	0.530	0.421	0.608	-0.539	-																		
	p-valor	0.022	0.219	0.003	0.355	0.841	0.528	0.034	0.001	0.012	<.001	<.001	-																		
рН	rho de Spearman	0.679	0.782	0.016	0.519	0.558	0.103	0.567	-0.446	0.101	-0.316	0.823	-0.523	_																	
	p-valor	<.001	<.001	0.926	0.001	<.001	0.557	<.001	0.007	0.563	0.065	<.001	0.001																		
Condutividade	rho de Spearman	0.613	0.978	0.340	0.536	0.837	0.263	0.489	-0.403	0.384	-0.044	0.783	-0.266	0.785		-															
	p-valor	<.001	<.001	0.046	<.001	<.001	0.127	0.003	0.016	0.024	0.801	<.001	0.122	<.001		-															

TABELA 13 – Matriz de correlação elaborada para o projeto.

		Temperatura	Alcalinidade	Dureza	SiO2-2	нсоз-	Cl-	F-	PO4-3	Ca+	Mg+2	Na+	K+	pН	Condutivid ade	Ва	Br	Cr	Cs	Cu	Li	Mn	Pb	Rb	Sr	v	Zn	Profundida de	Espessura SG	STD
Ва	rho de Spearman	-0.638	-0.396	0.309	-0.311	-0.144	0.001	-0.550	0.249	0.224	0.552	-0.606	0.560	-0.550	-0.433	-														
	p-valor	<.001	0.019	0.071	0.069	0.407	0.997	<.001	0.150	0.195	<.001	<.001	<.001	<.001	0.010	_														
Br	rho de Spearman	0.166	0.334	0.287	0.504	0.347	0.673	0.161	-0.032	0.253	0.430	0.093	0.151	0.204	0.328	0.225	_													
	p-valor	0.339	0.050	0.094	0.002	0.041	<.001	0.355	0.857	0.142	0.010	0.596	0.388	0.240	0.055	0.193	_													
Cr	rho de Spearman	0.072	0.201	0.632	0.194	0.449	0.087	-0.123	0.198	0.622	0.493	-0.118	0.435	0.047	0.107	0.252	0.275	_												
	p-valor	0.682	0.246	<.001	0.264	0.007	0.619	0.482	0.255	<.001	0.003	0.499	0.009	0.790	0.541	0.144	0.109	_												
Cs	rho de Spearman	0.230	0.075	-0.475	-0.072	-0.149	0.066	0.311	-0.367	-0.466	-0.515	0.310	-0.306	0.008	0.129	-0.356	0.034	-0.423	_											
	p-valor	0.183	0.668	0.004	0.681	0.393	0.707	0.069	0.030	0.005	0.002	0.070	0.074	0.962	0.462	0.036	0.845	0.011	_											
Cu	rho de Spearman	-0.440	-0.176	0.275	-0.002	-0.094	0.166	-0.410	0.126	0.216	0.520	-0.367	0.263	-0.343	-0.180	0.530	0.362	0.160	-0.126	_										
	p-valor	0.008	0.312	0.109	0.993	0.593	0.340	0.014	0.472	0.212	0.001	0.030	0.127	0.044	0.300	0.001	0.033	0.360	0.471	_										
Li	rho de Spearman	0.688	0.734	-0.025	0.382	0.505	0.008	0.496	-0.498	0.062	-0.424	0.841	-0.429	0.705	0.754	-0.713	-0.029	-0.057	0.427	-0.380	_									
	p-valor	<.001	<.001	0.886	0.023	0.002	0.966	0.002	0.002	0.725	0.011	<.001	0.010	<.001	<.001	<.001	0.869	0.747	0.011	0.024	_									
Mn	rho de Spearman	-0.344	-0.366	0.127	-0.290	-0.134	-0.115	-0.340	0.109	0.103	0.160	-0.408	0.182	-0.619	-0.345	0.448	-0.033	-0.117	0.136	0.229	-0.380	_								
	p-valor	0.043	0.031	0.468	0.091	0.443	0.512	0.046	0.533	0.556	0.359	0.015	0.295	<.001	0.042	0.007	0.850	0.503	0.435	0.187	0.024	_								
Pb	rho de Spearman	-0.167	0.084	0.530	0.150	0.160	0.161	-0.311	0.079	0.491	0.552	-0.279	0.332	-0.204	0.036	0.321	0.345	0.392	-0.144	0.759	-0.165	0.200	_							
	p-valor	0.338	0.630	0.001	0.390	0.358	0.356	0.069	0.651	0.003	<.001	0.104	0.051	0.239	0.836	0.060	0.043	0.020	0.408	<.001	0.345	0.250	_							
Rb	rho de Spearman	-0.553	-0.541	-0.007	-0.403	-0.396	0.064	-0.425	0.344	-0.104	0.328	-0.680	0.724	-0.673	-0.568	0.720	0.129	0.062	-0.040	0.262	-0.648	0.336	0.097	-						
	p-valor	<.001	<.001	0.969	0.017	0.019	0.714	0.011	0.043	0.552	0.054	<.001	<.001	<.001	<.001	<.001	0.460	0.725	0.821	0.128	<.001	0.048	0.578	_						
Sr	rho de Spearman	0.087	0.483	0.752	0.318	0.715	-0.085	0.020	0.008	0.807	0.368	0.271	0.249	0.306	0.417	0.190	0.108	0.587	-0.412	-0.014	0.236	-0.144	0.185	-0.175	_					
	p-valor	0.621	0.004	<.001	0.063	< .001	0.626	0.908	0.962	<.001	0.030	0.115	0.149	0.074	0.013	0.273	0.537	<.001	0.014	0.934	0.172	0.410	0.286	0.316	-					
v	rho de Spearman	-0.020	0.164	0.673	0.317	0.454	0.069	-0.015	0.283	0.687	0.462	-0.022	0.290	0.062	0.060	0.185	0.165	0.753	-0.408	0.086	-0.051	0.005	0.318	-0.056	0.602	-				
	p-valor	0.910	0.346	<.001	0.064	0.006	0.693	0.930	0.099	<.001	0.005	0.899	0.091	0.722	0.731	0.287	0.344	<.001	0.015	0.623	0.771	0.976	0.063	0.750	<.001	_				
Zn	rho de Spearman	-0.474	-0.282	0.352	-0.125	-0.117	0.112	-0.380	0.209	0.281	0.540	-0.507	0.486	-0.555	-0.302	0.620	0.326	0.096	0.040	0.727	-0.416	0.476	0.639	0.528	0.018	0.164	_			
	p-valor	0.004	0.101	0.038	0.476	0.502	0.523	0.024	0.228	0.103	<.001	0.002	0.003	<.001	0.077	<.001	0.056	0.581	0.819	<.001	0.013	0.004	<.001	0.001	0.916	0.348	-			
Profundida de	rho de Spearman	0.521	0.399	-0.233	0.347	0.142	0.214	0.657	-0.159	-0.198	-0.363	0.539	-0.369	0.590	0.380	-0.570	-0.009	-0.246	0.143	-0.614	0.437	-0.442	-0.377	-0.344	-0.143	-0.068	-0.515	-		
	p-valor	0.001	0.017	0.178	0.041	0.414	0.216	<.001	0.363	0.253	0.032	<.001	0.029	<.001	0.024	<.001	0.960	0.155	0.412	<.001	0.009	0.008	0.026	0.043	0.411	0.700	0.002	_		
Espessura SG	rho de Spearman	0.553	0.376	-0.275	0.182	0.111	-0.013	0.541	-0.169	-0.230	-0.511	0.528	-0.394	0.574	0.401	-0.692	-0.199	-0.304	0.136	-0.571	0.487	-0.402	-0.359	-0.437	-0.188	-0.190	-0.669	0.772	-	
	p-valor	< .001	0.026	0.109	0.294	0.525	0.939	<.001	0.331	0.184	0.002	0.001	0.019	<.001	0.017	<.001	0.252	0.075	0.436	<.001	0.003	0.017	0.034	0.009	0.280	0.275	<.001	<.001	_	
STD	rho de Spearman	0.608	0.954	0.347	0.675	0.825	0.365	0.529	-0.345	0.395	0.019	0.792	-0.293	0.782	0.947	-0.468	0.404	0.098	0.111	-0.187	0.724	-0.326	0.062	-0.595	0.386	0.143	-0.296	0.471	0.407	-
	p-valor	< .001	<.001	0.041	<.001	< .001	0.031	0.001	0.043	0.019	0.914	<.001	0.087	<.001	< .001	0.005	0.016	0.577	0.526	0.281	<.001	0.056	0.724	<.001	0.022	0.413	0.084	0.004	0.015	_

TABELA 13 - Matriz de correlação elaborada para o projeto. (cont.)



FIGURA 11 – Diagrama de correlação elaborado com os dados da zona confinada e aflorante.

As duas formas de visualização possibilitam o destaque de correlações muito fortes, como HCO_3^- e Alcalinidade (0,89), Ca^{2+} e Dureza (0,98), Condutividade e Alcalinidade (0,98), SDT e Alcalinidade (0,95), e SDT e Condutividade (0,95). Outras correlações de grande importância ocorrem entre Mg^{+2} e Dureza (0,78), Na^+ e pH (0,82), Na^+ e Condutividade (0,78), e Sr e Ca^{2+} (0,81), por demonstrarem importantes relações envolvendo os principais cátions e ânions que constituem a hidroquímica das águas do SAG. Também é possível extrair estas informações com base em correlações negativas, como no caso de Na^+ e Rb (-0,68), Na^+ e Ba (-0,61), e Na^+ e K^+ (-0,54).

O diagrama de correlações, juntamente à interpretação de correlações negativas, revela duas associações distintas de afinidade hidroquímica na área estudada. O Grupo 1 é representado principalmente pela Condutividade e parâmetros ligados, enquanto o Grupo 2 é marcado pela Dureza e parâmetros ligados. A composição de cada associação é tratada na (TABELA 14). As variáveis HCO₃⁻, Cl⁻ e Br, não foram classificadas por possuírem afinidade muito similar com ambas as associações, sendo pouco características de uma ou outra.

Grupo 1 (Condutividade)	Grupo 2 (Dureza)
Condutividade, Alcalinidade, SDT, Na ⁺ , pH, Li, Temperatura (°C), F ⁻ , SiO ₂ ⁻² , Profundidade, Espessura Serra Geral e Cs	Dureza, Ca ⁺² , Sr, V, Cr, Mg ⁺² , K ⁺ , Ba, Rb, Zn, Cu, Pb, PO_4^{-3} e Mn

TABELA 14 - Grupos de parâmetros associados, com base em correlações positivas e negativas.

5.3 COMPARAÇÃO COM VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS

Os dados físico-químicos disponíveis para este trabalho foram comparados com os valores orientadores descritos nas Portarias N°396 de 2008 do Ministério do Meio Ambiente e N°888 de 2021 do Ministério da Saúde (Brasil, 2008; Brasil, 2021). Os resultados desta comparação são apresentados na (TABELA 15).

												Porta	aria № 88	88/202	21									
	SIA	Dureza	STD	Cloreto	Fluoreto	Sulfato	Nitrato	Sódio	pH A	Alumínio	Arsênio	Bário	Berílio	Boro	Chumbo	Cobre	Cromo	Ferro	Manganês	Níquel	Selênio	Sódio	Urânio	Zinco
	1878	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1158	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1669	-	-	-	-	-	-	-	Х	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1698	-	-	-	-	-	-	-	Х	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	112	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	115	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1435	-	-	-	-	-	-	-	Х	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	352	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Х	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
æ	347	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
adi	1824	-	-	-	Х	-	-	-	Х	Х	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
lin	1150	-	-	-	-	-	-	-	Х	Х	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Š	1782	-	-	-	-	-	-	-	Х	Х	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
a	1016	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zon	0n	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Х	Х	-	-	-	-	-
	381	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0p	-	-	-	-	-	-	-	Х	Х	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	372	-	-	-	-	-	-	-	-	Х	-	-	-	-	-	-	-	Х	-	-	-	-	-	-
	1836	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1102	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	774	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1085	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1137	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1035	-	-	-	-	-	-	-	Х	Х	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	383	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	582	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	104	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	62	-	-	-	-	-	-	-	Х	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
re	371	-	-	-	-	-	-	-	Х	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Х	-	-	-	-	-
Ľ	1173	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	Х	-	-	-	-	-	-	Х	-	-	-	-	-
na	581	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zo	351	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	477	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Х	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	542	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3682	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Х	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

TABELA 15 – Comparação dos dados físico-químicos com os Valores Máximos Permitidos. X representa um valor >VMP para aquele poço.

Os parâmetros com registros acima dos VMP são do pH, com 31,42% dos poços apresentando concentrações elevadas, seguido do alumínio (17,14%), bário (11,43%), manganês (8,57%), ferro (5,71%) e fluoreto (2,86%). A predominância de teores elevados na zona confinada é um resultado esperado por conta da bibliografia existente, e as concentrações elevadas de bário e manganês registradas em maioria na zona aflorante podem ser corroboradas pela existência da Associação química 2, apresentada anteriormente neste trabalho. (5.2). Os valores elevados de pH encontrados nos poços 62, 371 e 1173 da zona aflorante podem ser um indício de que estes poços pertençam a uma zona de confinamento próxima à área de afloramento.

5.4 MAPAS DE ISOCONCENTRAÇÃO

A interpolação de dados de concentração dos parâmetros selecionados resultou em mapas de isoconcentração que tendem a delimitar diferentes porções do aquífero. Os principais lineamentos associados à região estudada, bem como os diques do Arco de Ponta Grossa foram inclusos na representação para auxiliar a interpretação.

Os mapas de Na⁺, Condutividade, pH, Sólidos Dissolvidos Totais e F⁻ (FIGURA 12 A, B, C, D e E) apresentam similaridades entre si, sobretudo nas regiões que concentram os maiores teores. Trata-se do centro-norte da área de estudo, representado pelos poços 1824 e 1782, e o extremo sul, com os poços 0p e 1669, todos da Zona Confinada. Os poços da região extremo norte possuem cota do topo do arenito de -451 m e -523 m, respectivamente, e se encontram a aproximadamente 30 km do Lineamento São Jerônimo-Curiúva. Os poços a sul possuem cota do topo do arenito de -212 m e 600 m, respectivamente, e estão a mais de 50 km de um lineamento estrutural de destaque, embora seja importante ressaltar que Hindi (2007) posiciona o Lineamento do Rio Iguaçu próximo a estes poços. Os mapas de Cl⁻ e Temperatura (FIGURA 12 F e G) são similares ao do primeiro grupo apresentado na região norte, porém diferem na região sul. Não há concentrações relevantes de Cl⁻ a sul, enquanto para a temperatura, apenas o poço 0p gera um pico ao sul, pois a cota de topo, profundidade, e, portanto, grau geotérmico, são muito superiores em relação ao poço 1669.

Os contornos gerados para Dureza, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba, Zn e Mn (FIGURA 12 H, I, J, K, L, M) são similares, com teores maiores concentrados na região nordeste da área de estudo, onde há a maior agregação de poços da Zona Aflorante do aquífero. Outra característica percebida nos mapas é a localização desta área de predomínio ao norte do Arco de Ponta Grossa.

Para PO₄³⁻ e K⁺ (FIGURA 12 N, O), os mapas de isoconcentrações gerados revelam similaridades entre si e algumas características atribuídas aos conjuntos mencionados anteriormente. Ao passo que os maiores valores tendem a se concentrar ao longo e ao norte do Arco de Ponta Grossa, característica similar aos mapas de Dureza, Ca²⁺, Ba, Mg, Zn, e Mn, os poços com as maiores concentrações destes parâmetros pertencem à Zona Confinada.









22'0

24°0'S















FIGURA 12 – Mosaico de mapas de isoconcentrações. A) Mapa de isoconcentrações de Na⁺; B) Condutividade Elétrica. (cont. 1) C) pH; D) SDT; E) F⁻; F) Cl⁻. (cont. 2) G) Temperatura; H) Dureza Total; I) Ca²⁺; J) Mg²⁺. (cont. 3) K) Ba; L) Zn; M) Mn; N) PO₄⁻³ (cont. 4) O) K⁺. Com dados estruturais de Mineropar (2006) e SBG-CPRM, IAT e DEGEOL-UFPR (2021).

5.5 CLASSIFICAÇÃO HIDROQUÍMICA

5.5.1 Diagrama de Piper

Foi possível classificar os dados de acordo com dois diagramas diferentes. O primeiro foi o Diagrama de Piper, cujos dados para a zona confinada e zona aflorante (FIGURA 13 A, B) são apresentados a seguir, bem como a (TABELA 16), com o resultado desta classificação para cada poço.



FIGURA 13 – Diagrama de Piper dos dados do trabalho. A) Zona Confinada; B) Zona Aflorante.

	SIA	X UTM	Y UTM	Z (m)	Profundidade (m)	Espessura SG (m)	Cota Topo Arenito	Classificação Piper
				(111)	(111)	5 G (III)	(m)	
	0p	331317	7104077	768	1090	980	-212	Bicarbonatada Sódica
	0n	532856	7419457	406	118	118	288	Bicarbonatada Cálcica
	1878	509489	7398638	444	281	266	178	Bicarbonatada Sódica
	1836	558963	7426621	471	485	0	Inter Trapp	Bicarbonatada Sódica
	1824	489475	7429644	427	961	878	-451	Bicarbonatada Sódica
nda	1782	488778	7428999	441	999	964	-523	Bicarbonatada Sódica
finâ	1698	453864	7345185	568	267	160	408	Bicarbonatada Sódica
Con	1669	465346	7122780	812	270	212	600	Bicarbonatada Sódica
na (1435	491446	7172138	1146	206	73	1073	Bicarbonatada Cálcica
Z01	1158	593815	7452246	428	286	232	196	Bicarbonatada Cálcica
	1150	497658	7418753	395	523	452	-57	Bicarbonatada Sódica
	1137	591934	7429281	640	245	159	481	Bicarbonatada Cálcica
	1102	591087	7428985	640	154	108	532	Bicarbonatada Cálcica
	1085	592743	7427318	638	300	90	548	Bicarbonatada Cálcica
	1035	525301	7406525	624	487	424	200	Bicarbonatada Sódica

TABELA 16 - Classificação hidroquímica (Piper) para os poços estudados.

	1016	477588	7356947	997	246	172	825	Bicarbonatada Mista
	774	594087	7425774	606	160	84	522	Bicarbonatada Cálcica
	383	490591	7377316	722	202	152	570	Bicarbonatada Cálcica
	381	450987	7370679	424	111	104	320	Bicarbonatada Cálcica
	372	457745	7371402	602	150	120	482	Bicarbonatada Cálcica
	352	601822	7439463	612	179	93	519	Bicarbonatada Mista
	347	490967	7379338	759	250	183	576	Bicarbonatada Cálcica
	115	455811	7325487	661	150	93	568	Bicarbonatada Cálcica
	112	442815	7339572	437	200	157	280	Bicarbonatada Cálcica
	95	595318	7451534	415	220	178	237	Bicarbonatada Cálcica
	3682	592315	7428830	545	120	9	536	Bicarbonatada Mista
	1173	564075	7413025	590	66	0	590	Cloretada Sódica
e	582	456302	7316479	679	80	0	679	Bicarbonatada Cálcica
ant	581	593650	7425410	531	124	8	523	Bicarbonatada Cálcica
flor	542	594025	7425404	539	146	46	493	Bicarbonatada Cálcica
a Ai	477	593996	7424880	520	146	25	495	Bicarbonatada Cálcica
Zoni	371	565070	7411666	567	75	0	567	Bicarbonatada Mista
	351	594100	7424747	512	140	33	479	Bicarbonatada Cálcica
	104	611836	7455206	392	150	0	392	Bicarbonatada Cálcica
	62	477441	7106663	747	120	0	747	Bicarbonatada Sódica

As águas bicarbonatadas cálcicas são as mais comuns, ocorrendo em 57% das amostras no total, 40% dos poços confinados e 60% dos poços aflorantes. Os poços com esta característica possuem em média 196 m de profundidade na zona confinada e 131 m na zona aflorante, 132 m de espessura do Grupo Serra Geral entre os confinados e 18,6 m entre os aflorantes, e 476 m de cota de topo do arenito para a zona confinada e 510 m para a zona aflorante.

O segundo tipo mais comum, águas bicarbonatadas sódicas, ocorrem em 28% dos poços, com incidência de 25,7% na zona confinada e 10% na zona aflorante. A média de profundidade destes poços é de 595 m na zona confinada, quanto o poço 62, único aflorante a receber esta classificação, possui 120 m de profundidade. A espessura média do Grupo Serra Geral é de 495 m nestes poços da zona confinada e 0 m na zona aflorante, enquanto a cota do topo do arenito é de 17 m e 747 m, respectivamente.

Poços de águas bicarbonatadas mistas correspondem a 11% das amostras totais, 5,7% da zona confinada e 20% da zona aflorante. Na maioria dos casos, os cátions dominantes são Ca^{2+} e Na⁺, exceto no poço 3682, onde o Mg²⁺ ocorre nas mesmas proporções. A profundidade desses poços é, em média, de 212 m na zona confinada e 97,5 m na zona aflorante, espessura do Grupo SG de 132,5 m na zona confinada e 4,5 m na zona aflorante, e média da cota do topo do arenito de 672 m e 551, 5 m para confinados e aflorantes, respectivamente.

A classificação menos comumente encontrada é a de águas cloretadas sódicas, presentes em um poço da zona aflorante (10%), o qual possui 66 m de profundidade, 0 m de espessura do SG e 590 m de cota de topo do arenito.

Estas descrições permitem a constatação de que os valores apresentados pelos poços de água bicarbonatada cálcica ou bicarbonatada mista são similares entre si em ambas as zonas definidas. As águas bicarbonatadas sódicas estão associadas às maiores profundidades e espessuras do Grupo Serra Geral em ambas as zonas. Quanto à cota do topo do arenito, apresenta o menor valor dentre as águas da zona confinada e o maior dentre as da zona aflorante, porém esta informação pode não ter relevância estatística, visto que o espaço amostral de águas bicarbonatadas sódicas na zona aflorante é igual a 1. As características do poço classificado como cloretado sódico pouco diferem da média para os poços da zona aflorante.

5.5.2 Diagrama de Stiff

O Diagrama de Stiff foi elaborado para os poços do banco de dados e espacializado através do mapa da (FIGURA 14). Neste mapa é possível notar regiões de predomínio de certos íons.



FIGURA 14 - Espacialização dos Diagramas de Stiff elaborados.

O padrão mais comumente observado é dado pelo predomínio do cátion Ca^{+2} e ânions $CO_3^{-2} + HCO_3^{-}$, distribuído principalmente nas regiões nordeste e centro-oeste do mapa, em poços Livres e Confinados. Este é um resultado esperado tendo em vista o mapa de isoconcentrações de Ca^{+2} e o predomínio das águas bicarbonatadas cálcicas na área de estudo.

As regiões noroeste e sudoeste do mapa são marcadas pela prevalência do cátion Na^+ e ânions $CO_3^{-2} + HCO_3^{-}$, como apresentado pelo mapa de isoconcentrações desta variável. Este padrão é observado apenas na Zona Confinada, com exceção do poço 62, resultado condizente com as amostras bicarbonatadas sódicas segundo a classificação de Piper.

A porção centro-norte da área estudada exibe um padrão distinto de diagramas de Stiff delgados, sem domínio aparente. Quando comparado ao diagrama de Piper, é possível notar a correspondência deste padrão com poços de águas bicarbonatadas mistas, como no caso dos poços 1016, 352, 3682 e 371, cloretada mista, como o poço 1958 e cloretada sódica, no poço 1173. Os mapas de isoconcentração demonstram que estas regiões possuem baixas concentrações de quase todos os parâmetros espacializados, mais notoriamente a temperatura, sólidos totais, condutividade e F⁻, ao passo que se nota um sutil crescimento nas concentrações de Mn, Ba e Zn. A possibilidade de influência estrutural na hidroquímica desta região do aquífero deve ser considerada, pois a maioria destes poços se encontram próximos a lineamentos regionais.

6 DISCUSSÕES

A partir dos resultados apresentados no capítulo anterior, é possível combinar e comparar informações obtidas, de modo a discutir as características físico-químicas da Zona Confinada e Zona Aflorante do Sistema Aquífero Guarani, bem como avaliar a eficiência dos métodos de obtenção de *background*.

A (TABELA 17) traz a comparação entre as associações de parâmetros delimitadas via análise bivariada (Grupo 1 e Grupo 2) e a zona de predomínio de cada parâmetro.

	Parâmetro	Zona Confinada	Zona Aflorante
	Condutividade	Х	
	Alcalinidade	Х	
	SDT	Х	
	Na+	Х	
-	pH	Х	
od	Li	Х	
дu	Temperatura	Х	
0	F-	Х	
	SiO2-2		Х
	Profundidade	Х	
	Espessura SG	Х	
	Cs	Х	
	Dureza		Х
	Ca+2		Х
	Sr		Х
	V	Х	
	Cr	Х	
2	Mg+2		Х
odi	K+	Х	
E C	Ba		Х
Ũ	Rb		Х
	Zn		Х
	Cu		Х
	Pb		Х
	PO4-3	Х	
	Mn		Х
op	HCO3-	Х	
efini	Cl-	Х	
Inde	Br		Х

TABELA 17 - Comparação entre Grupos hidroquímicos e zonas de predomínio.

÷

A correspondência entre Grupo 1 e Zona Confinada é de 91,6%, valor que corrobora com segurança a interpretação de que, com exceção ao SiO2⁻², as variáveis do Grupo 1 são características físico-químicas importantes da Zona Confinada do SAG. Dentre os parâmetros

pertencentes ao Grupo 2 ou Indefinidos, porém de valor de *background* (NBL) superior na Zona Confinada, tem-se: Cl⁻, V, Cr, K⁺, PO₄⁻³, e HCO₃⁻.

De acordo com o mapa de isoconcentrações para Cl⁻, este possui afinidade com Na+, Condutividade, F- e SDT, parâmetros característicos da ZC. Desta forma, este elemento pode ser considerado mais característico da Zona Confinada. Os maiores teores de V e Cr na zona confinada podem ser atribuídos ao maior tempo de residência das águas, que em interação com o Sistema Aquífero Serra Geral tendem a se enriquecer nestes elementos. Os mapas de isoconcentrações de K+ e PO_4^{-3} mostram padrões similares entre si, com destaque nos poços 115 e 1878, porém destoante do padrão da ZC. Estes íons tendem a ocorrer associados em fertilizantes, porém não é possível afirmar com os dados deste trabalho a fonte destes compostos.

Entre o Grupo 2 e a Zona Aflorante, a correspondência é de 71%, o que indica alta similaridade entre as duas associações, porém não permite que as classificações sejam utilizadas de forma análoga. Dentre os parâmetros avaliados, a Dureza, Ca²⁺, Sr, Mg²⁺, Ba, Rb, Zn, Cu, Pb e Mn em maiores concentrações são características da Zona Aflorante. O predomínio de SiO₂²⁻ na Zona Aflorante apesar de pertencer ao Grupo 1 pode ser atribuído ao intemperismo químico, através do processo de hidrólise.

6.1 ASPECTOS DA ZONA CONFINADA

Os poços Zona Confinada do SAG na região central do Paraná se concentram principalmente no norte, na região de Londrina, e no extremo sul, próximos a Pato Branco. A compartimentação do aquífero e a lacuna de informações dada pela ausência de análises na região mais central, próximo a Guarapuava, não permitem inferências quanto à continuidade desta zona. A profundidade média registrada para os poços é de 341 m, com espessura média do Grupo Serra Geral de 270 m.

Os parâmetros hidroquímicos obtidos para a Zona Confinada neste trabalho são apresentados na (TABELA 18) em comparação à bibliografia existente. Os trabalhos aos quais os valores deste estudo foram comparados englobam o SAG no estado do Paraná como um todo.

		Este Trab	oalho		BRASIL, MMA (2015)		
Parâmetro	Média	Mediana	Background Geoquímico (Limite Superior)	Média (Baixo Confinamento)	Média (Médio Confinamento)	Média (Alto Confinamento)	Mediana
Temperatura (°C)	25,76	22,80	41,10	24	35,4	44,3	29
Alcalinidade (mg/L)	80,59	80,85	145,00	-	-	-	109,21
Dureza (mg/L)	42,66	41,70	93,52	-	-	-	60,07
SDT (mg/L)	144,76	143,00	258,40	123,9	311	1088,5	173
SiO2-2 (mg/L)	37,08	37,50	49,28	37,5	30,6	32	30,1
HCO3- (mg/L)	83,70	91,54	153,36	89,8	94,5	142,1	98,64
Cl- (mg/L) F- (mg/L)	2,67 0,41	1,55 0,31	8,29 0,91	2,2 0,3	27,4 0,5	163,4 3,7	2,9 0,4
PO4-3 (mg/L)	0,40	0,37	0,87	-	-	-	0,09
Ca2+(mg/L)	14,00	13,03	31,13	19,2	24,9	15,6	6,3
Mg2+(mg/L)	1,90	0,73	5,88	2,9	0,8	2,2	0,63
Na+ (mg/L)	21,48	11,00	72,20	9,5	83,2	351,2	43,33
K+ (mg/L)	1,27	1,10	2,35	1,5	0,8	3,3	1,2
pН	7,79	7,74	9,29	7,1	9	9,2	8,21
Condutividade (uS/cm)	166,54	164,10	315,60	161,4	472,7	1814,7	259
Ba	16,94	14,36	37,98	-	-	-	-
Br	18,73	12,00	32,00	-	-	-	-
Cr	1,41	1,10	2,78	-	-	-	-
Cs	0,06	0,03	0,17	-	-	-	-
Cu	0,63	0,40	1,64	-	-	-	-
Li	6,13	3,20	20,58	-	-	-	-
Mn	3,05	1,51	7,78	-	-	-	-
Pb	0,51	0,30	0,94	-	-	-	-
Rb	1,77	1,22	3,95	-	-	-	-
Sr	112,79	61,58	268,33	-	-	-	-
V	9,28	6,80	23,40	-	-	-	-
Zn	8,09	5,90	18,58	-	-	-	-

TABELA 18 – Parâmetros hidroquímicos da Zona Confinada do SAG no Centro-Norte paranaense e comparação com a bibliografia existente.

A tabela acima destaca a possibilidade de que a Zona Confinada registrada para o SAG na região central do Paraná corresponda a uma zona de baixo a médio confinamento. A profundidade dos poços e tempo de residência das águas aumentam em direção ao oeste do estado, fora da área de estudo, onde ocorre a zona de alto confinamento (BORGHETTI; BORGHETTI; ROSA FILHO, 2011).

Outra evidência para esta interpretação é o predomínio de águas bicarbonatadas cálcicas, indício de proximidade da zona de recarga, que evoluem para bicarbonatadas mistas e bicarbonatadas sódicas conforme o aumento do tempo de residência (SCHOELLER, 1962).

A Zona Confinada do Sistema Aquífero Guarani no Centro-Norte do Paraná, quando comparada à Zona Aflorante, apresenta teores e faixas de *background* mais elevadas para Temperatura, Alcalinidade, Sólidos Totais Dissolvidos, pH, Condutividade Elétrica, HCO₃⁻, Cl⁻, F⁻, PO₄⁻³, Na⁺, K⁺, Al, Cr, Cs, Li, Ni, U e V. Como indicado por trabalhos anteriores e demonstrado pelos resultados deste trabalho, o principal fator relacionado ao aumento no teor destas variáveis é o grau de confinamento. O maior grau geotérmico e tempo de residência proporcionados por condições de confinamento no SAG promovem a evolução das águas subterrâneas.

Como fatores secundários tem-se a composição das rochas encaixantes e influência estrutural. Esta influência é evidenciada pela concentração de elementos característicos da Zona Aflorante ao norte do Arco de ponta Grossa e por quedas nos valores de Temperatura, Sólidos Totais Dissolvidos, Condutividade Elétrica e F⁻ em poços ao longo de lineamentos estruturais regionais como São Jerônimo – Curiúva, Piquiri e Falha do Rio Alonzo.

As anomalias de *background* encontradas auxiliaram interpretações a respeito dos parâmetros hidroquímicos da ZC. As anomalias de Condutividade ocorrem nos poços 1824 e 1782, onde também estão as anomalias de Na⁺, SDT, Li e Cs. Além disso, o poço 1824 registra 50% das anomalias de Temperatura, Cl⁻, F⁻ e Al, enquanto o poço 1782 possui 50% das anomalias de Alcalinidade e pH. O poço 0p é responsável pelos 50% restantes de anomalias de Temperatura, F⁻ e pH, além de Cu e Pb. Estes 3 poços são os únicos do banco de dados a apresentarem profundidade superior a 900 m e espessura do SG superior a 850 m. A junção destas informações corrobora a tendência de associação destes parâmetros na ZC e indicam que seus maiores teores na área de estudo se encontram nas regiões de maior profundidade e confinamento.

A avaliação de anomalias na Zona Confinada também pode ser empregada para avaliar variáveis características da Zona Aflorante, a fim de apontar influências locais na hidroquímica ou classificações equivocadas quanto à zona a qual alguns poços pertencem. Os poços 1158 e 112 exibem 100% das anomalias de Dureza, e HCO₃⁻ na ZC, e 50% das anomalias de Alcalinidade, Cr, Pb, V e Zn. Dentre estes, Dureza, Ca²⁺, Pb e Zn são associados à ZL. O poço 115 apresenta valores anômalos para PO₄³⁻, que apesar de predominar na ZC é possivelmente relacionado à influência estrutural, e próximos aos anômalos para Zn. Pela sua proximidade ao poço 112 e perfil hidroquímico similar, este poço é incluso nesta análise.

A profundidade média destes poços é de 300 m, enquanto a espessura média do Grupo Serra Geral é de 170 m, abaixo da média esperada para a Zona Confinada. Os poços apresentam águas bicarbonatadas cálcicas e estão próximos a possíveis zonas de influência estrutural, com a Falha do Rio Alonzo a 10 km dos poços 112 e 115, e a posição do poço 1158 a norte do Arco de Ponta Grossa.

Embora não seja possível, com os dados disponíveis, afirmar que a classificação destes poços na ZC está equivocada ou que há influência estrutural na hidroquímica observada, estes poços seriam pontos de foco em estudos mais detalhados.

Quanto aos Valores Máximos Permitidos, a Zona Confinada apresenta poços com valores acima da potabilidade para pH, Al, Fe, Mn, Ba e F⁻. O parâmetro que exige maior atenção é o pH, pois 8 poços, que representam 32% do total para a ZC, possuem valores de pH inferiores ao limite de acidez aceitável, indicando os valores ácidos naturais de pH encontrados no aquífero.

Dentre os 6 poços que apresentam valores acima do permitido para Al, 5 são os de profundidade superior a 400 m, enquanto o poço 372, que registra o maior teor de Al, está a apenas 150 m de profundidade. É possível que a concentração de Al nesse poço seja atribuída à influência estrutural, visto que o poço 372 se encontra ao longo do Arco de Ponta grossa e entre o lineamento de São Jerônimo-Curiúva e a Falha do Rio Alonzo.

6.2 ASPECTOS DA ZONA AFLORANTE

Os poços Zona Aflorante do SAG na área de estudo se concentram principalmente ao norte do Arco de Ponta Grossa, próximo à divisa com o estado de São Paulo, e ao longo da faixa aflorante da Formação Botucatu. Além dessa porção principal, há um poço localizado em Porto Vitória, próximo à divisa com o estado de Santa Catarina. A profundidade média registrada para os poços é de 115 m, com espessura média do Grupo Serra Geral de 12 m.

Os parâmetros hidroquímicos referentes à Zona Aflorante são apresentados e comparados à bibliografia existente na (TABELA 19). A Carta das Águas Subterrâneas (BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 2015), trabalho ao qual os valores são comparados, adota o mesmo critério de separação entre graus de confinamento usado neste trabalho.

		BRASIL, MMA (2015)		
Parâmetro	Média	Mediana	Background Geoquímico (Limite Superior)	Mediana
Temp. oC	21,41	21,65	22,74	21,5
Alcalin. (mg/L)	57,88	55,54	120,60	43
Dureza (mg/L)	51,23	49,81	118,62	36,65
SDT (mg/L)	103,10	97,50	183,60	80
SiO2-2 (mg/L)	30,25	33,15	53,06	32,3
HCO3- (mg/L)	70,62	67,76	147,13	58,9
Cl- (mg/L)	1,88	1,99	4,36	2
F- (mg/L)	0,19	0,16	0,31	0,14
PO4-3 (mg/L)	0,27	0,20	0,63	0,15
Ca2+ (mg/L)	15,09	13,44	37,30	8,59
Mg+2 (mg/L)	3,32	2,98	6,40	2,46
Na+ (mg/L)	5,50	4,28	13,20	3,15
K+ (mg/L)	1,66	1,85	2,15	1,8
Fe+2 (mg/L)	0,06	0,07	0,08	0,01
pН	6,85	7,19	6,98	6,4
Condut. (uS/cm)	116,12	100,30	244,50	96
Ba	40,25	34,37	88,75	-
Br	20,56	12,00	60,00	-
Co	0,14	0,03	0,44	-
Cr	1,40	1,40	2,17	-
Cs	0,03	0,02	0,08	-
Cu	2,16	2,00	4,07	-
Li	1,48	1,10	2,47	-
Mn	7,30	2,40	41,10	-
Ni	0,98	0,80	2,42	-
Pb	0,55	0,40	1,87	-
Rb	3,11	3,00	4,56	-
Sr	99,07	79,66	293,56	-
U	0,05	0,04	0,11	-
V	4,28	4,45	6,83	-
Zn	62.08	21.95	246.07	-

TABELA 19 – Parâmetros hidroquímicos da Zona Aflorante do SAG no Centro-Norte paranaense e comparação com a bibliografia existente.

A comparação acima demonstra a similaridade entre os resultados encontrados e a bibliografia existente. Os dados deste trabalho apresentam concentrações maiores de Alcalinidade, Dureza, SDT, HCO_3^- , Ca^{2+} e pH, que podem ser explicados pelas diferenças no espaço amostral. O predomínio de águas bicarbonatadas cálcicas também é consistente com a bibliografia.

A ocorrência de águas bicarbonatadas mistas pode ser atribuída à evolução natural das águas, porém, em média, a profundidade de poços de águas bicarbonatadas cálcicas é superior a de águas mistas. Além da própria presença de Na⁺ e Mg²⁺ em concentrações próximas ao Ca²⁺, não foram percebidos padrões hidroquímicos ou estruturais nos poços mistos (3682 e 371) aos quais esta característica pudesse ser atribuída.

A Zona Aflorante do Sistema Aquífero Guarani no Centro-Norte do Paraná, quando comparada à Zona Confinada, possui teores e faixas de *background* mais elevados para Dureza, SiO₂²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba, Co, Cu, Mn, Pb, Rb, Sr e Zn. A proximidade à área de recarga é o principal fator que influencia a Zona Aflorante. Os elementos estáveis nessas condições de temperatura e pressão, ocorrência de processos intempéricos e as trocas catiônicas promovidas são fundamentais para existência dessa associação. Como fator secundário, também observado por outros autores, tem-se o Arco de Ponta Grossa e estruturas associadas, a maior influência tectônica no SAG. O mapa de pontos e mapa de isoconcentrações mostra o predomínio de poços aflorantes e sua associação característica ao norte do Arco de Ponta Grossa.

As anomalias de *background* encontradas corroboraram interpretações. A anomalia de Dureza, Condutividade, Alcalinidade, SDT, HCO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, pH, Ba, Br, Sr e Zn ocorre no poço 477. Este poço apresenta profundidade e espessura do SG acima da média, além de estar inserido no contexto do Arco de Ponta Grossa, o que pode explicar a alta concentração de parâmetros tanto da ZC quanto da ZA.

O poço 104 apresenta todas as anomalias de Temperatura, $SiO_2^{2^-}$, Cl⁻, F⁻, Cr e Li. Com exceção do $SiO_2^{2^-}$, estas são variáveis características da Zona Confinada. Este é o poço mais ao norte ocorrente na área de estudo, e apesar da espessura do Grupo Serra Geral ser de 0 m, a profundidade do poço 104 é de 150 m, acima da média para a ZA. A comparação entre os valores desta amostra e os valores médios da ZC foram inconclusivos, pois o poço apresenta similaridades com as duas zonas.

A anomalia de Na⁺ é registrada no poço 62, que ocorre no extremo sul da área de estudo, em Porto Vitória, isolado dos demais poços da Zona Aflorante. O poço 62 é o único da ZA a apresentar água bicarbonatada sódica, e possui uma profundidade acima da média, com 120 m. Este pode se tratar de um poço da ZC classificado equivocadamente por conta da espessura do SG, que neste poço é igual a 0 m, mas quando comparado às médias registradas em ambas as zonas, o poço 62 apresenta valores inferiores para todas as variáveis, com exceção do Na⁺ e Li, maiores que a média da ZA, porém menores que a média da ZC.

As hipóteses levantadas para as concentrações e anomalias dos poços 104 e 62 são de que podem se tratar de poços da ZC classificados erroneamente por conta do critério de espessura do Grupo Serra Geral; poços que registram uma transição entre ZA e ZC; poços pertencentes à ZA e influenciados localmente por fatores estruturais ou composicionais não observáveis na escala de trabalho.

O poço 1173 também apresenta o Cl⁻ como ânion principal, e recebeu a classificação de cloretado sódio, único na Zona Aflorante. Este poço apresenta anomalias positivas de Al, Co, Cs, Cu, Mn, Ni, Pb e U, segundo o método PS, e anomalias negativas de Dureza, SiO₂²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ e Sr, segundo o método MAD. Há um padrão de empobrecimento dos compostos principais da Zona Aflorante e um enriquecimento em metais. Este poço possui profundidade abaixo da média para a ZA, com apenas 63 m, e espessura do Grupo Serra Geral igual a 0. Neste caso, a hipótese levantada é de interação com as águas do Aquífero Serra Geral por meio de fraturas, de modo que estes metais ficassem enriquecidos na região do poço 1173.

Quanto aos Valores Máximos Permitidos, a Zona Aflorante está naturalmente sob maior vulnerabilidade (fonte), o que é evidenciado por poços com valores acima da potabilidade para pH, Ba e Mn. O pH ácido natural do aquífero compromete 30% dos poços, ao ponto de o NBL₉₀ é inferior ao limite de acidez. O NBL₉₀ registrado é superior ao VMP do elemento Ba, indicando que altos valores ocorrem naturalmente.

6.3 COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE VALORES DE BACKGROUND

Os três métodos de obtenção de background utilizados neste trabalho apresentam resultados, características e aplicações distintas, com vantagens e desvantagens, os quais foram comparados de modo a definir qual método melhor atendeu às necessidades deste trabalho.

O método de Pré-Seleção de Müller (2006), também conhecido como NBL₉₀, demonstrou-se o método de maior aplicabilidade. O PS apresenta como vantagens ser o método de mais fácil e rápida aplicação dentre os escolhidos, bem como ter sido capaz de produzir resultados para um maior número de variáveis em relação a MAD e TIF. Por conta disto, o NBL₉₀ foi utilizado como *background* em mapas de isoconcentração e demais discussões. O descarte de amostras onde o DBI é superior a 10% impactou positivamente os resultados, impedindo influência de outliers. A exclusão de *outliers* pode ser um dos fatores responsáveis pelos resultados mais conservadores exibidos pelo método PS quando comparado aos demais. Com exceção de SiO₂⁻², Sr e Zn na Zona Aflorante, onde MAD exibiu menores valores, o método PS gerou os menores limites.

As desvantagens deste método podem ser atribuídas à ausência de um limite inferior para a faixa de *background*, presente em MAD e TIF, e o número constante de anomalias identificadas. O primeiro ponto é de pequena importância na aplicação ambiental do NBL₉₀, visto que anomalias positivas são o foco, e o valor constante de anomalias é uma característica inerente a qualquer método que utilize percentis (HAWKS; WEBB, 1962).

Ao todo, a aplicação de um método desenvolvido especificamente para a hidrogeologia ambiental, com critérios bem definidos, bibliografia extensa e capacidade de gerar resultados amplos rapidamente foi proveitosa.

O método de Desvio Absoluto da Mediana de Reimann, Filzmoser e Garrett (2005), conhecido como MAD, apresentou o segundo resultado mais satisfatório em termos de faixa de *background* e anomalias propostas, após o método PS. O MAD possui como principal vantagem o uso de um método estatístico mais robusto, quando comparado a PS, para delimitação de uma faixa de background com limite inferior e superior. Assim, anomalias positivas e negativas podem ser encontradas. Embora as anomalias positivas não tenham sido utilizadas nas discussões deste trabalho, as anomalias negativas do poço 1173 ajudaram a corroborar suas características distintas. As desvantagens percebidas foram os intervalos demasiadamente abrangentes propostos pelo método, 2 vezes maiores, em média, em relação aos resultados de NBL, como mostrado na (TABELA 20). Uma hipótese para a discrepância entre os dois métodos é a junção da influência das características inerentes ao método, como uso da mediana em vez de percentis e a multiplicação pela constante de normalização, e características diferentes do banco de dados, visto que as amostras excluídas para o método PS por serem consideradas *outliers* foram mantidas para MAD e TIF.

			Z	Zona Confinad	a		
Parâmetro	Unidade	NBL90	MAD (Lim. Sup.)	TIF (Lim. Sup.)	Diferença NBL90/MAD (%)	Diferença NBL90/TIF (%)	Diferença MAD/TIF (%)
Alcalinidade	(mg/L)	145,00	232,15	436,26	60%	201%	88%
F-	(mg/L)	0,91	1,45	1,49	59%	63%	3%
Ca+2	(mg/L)	31,13	125,13	410,15	302%	1217%	228%
Mg+2	(mg/L)	5,88	60,68	393,52	932%	6590%	549%
Na+	(mg/L)	72,20	247,34	829,70	243%	1049%	235%
K+	(mg/L)	2,35	3,64	4,94	55%	110%	36%
pН	-	9,29	10,75	11,48	16%	24%	7%
Ba	ppb	37,98	89,76	167,19	136%	340%	86%
Cr	ppb	2,78	3,66	6,31	32%	127%	72%
Cu	ppb	1,64	1,77	5,36	8%	227%	203%
Mn	ppb	7,78	12,89	89,66	66%	1052%	596%
Pb	ppb	0,94	1,00	1,47	6%	56%	47%
Rb	ppb	3,95	11,77	31,98	198%	709%	172%
Sr	ppb	268,33	894,17	2614,64	233%	874%	192%

TABELA 20 - Comparação entre os métodos PS, MAD e TIF.

			Z	ona Aflorante			
Parâmetro	Unidade	NBL90	MAD (Lim. Sup.)	TIF (Lim. Sup.)	Diferença NBL90/MAD (%)	Diferença NBL90/TIF (%)	Diferença MAD/TIF (%)
Temperatura	°C	22,74	23,05	23,93	1%	5%	4%
Dureza	(mg/L)	118,62	356,03	867,81	200%	632%	144%
STD	(mg/L)	183,60	396,55	1021,67	116%	456%	158%
SiO2-2	(mg/L)	53,06	52,61	209,63	-1%	295%	298%
PO4-3	(mg/L)	0,63	3,90	11,49	520%	1727%	195%
Ca+2	(mg/L)	37,30	135,27	336,66	263%	803%	149%
Mg+2	(mg/L)	6,40	21,12	46,39	230%	625%	120%
Na+	(mg/L)	13,20	44,14	144,25	234%	993%	227%
Condutividade	(uS/cm)	244,50	586,00	1823,87	140%	646%	211%
Ba	ppb	88,75	216,21	679,79	144%	666%	214%
Br	ppb	60,00	132,88	236,47	121%	294%	78%
Cr	ppb	2,17	3,87	5,83	78%	169%	51%
Cs	ppb	0,08	0,16	1,30	103%	1546%	713%
Cu	ppb	4,07	7,34	12,87	80%	216%	75%
Mn	ppb	41,10	58,40	510,08	42%	1141%	773%
Rb	ppb	4,56	7,33	9,95	61%	118%	36%
Sr	ppb	293,56	271,17	710,42	-8%	142%	162%
Zn	ppb	246,07	144,22	776,33	-41%	215%	438%

TABELA 20 - Comparação entre os métodos PS, MAD e TIF. (CONT.)

Em suma, apesar da diferença entre os resultados de NBL e MAD, o método MAD foi capaz de detectar anomalias em alguns casos, e de forma coerente com PS em respeito aos poços considerados anômalos. Este padrão indica certo potencial para aplicação deste método após remoção rigorosa de *outliers* "verdadeiros", em áreas mais densamente amostradas onde se busca detalhar a faixa de *background*. Para a realidade desta pesquisa, o método MAD foi capaz de corroborar resultados, porém não pôde ser utilizado como fonte principal.

O método de limiares do box-plot de Tukey (1977), de sigla TIF, foi o método de menor aplicabilidade neste trabalho. Seu padrão de delimitação de faixas de background mais amplas que NBL e MAD é consistente com a bibliografia (REIMANN; FILZMOSER; GARRETT, 2005; SALOMÃO et al., 2020), porém, para este banco de dados, apresentou limites em média 7 vezes maiores que NBL e MAD, o que gerou a desvantagem de não ter sido capaz de indicar anomalias, exceto por uma anomalia de Pb na Zona Confinada. Desta forma, a aplicação do método TIF nos resultados e discussões foi praticamente nula. Após o teste feito com um espaço amostral inferior a 50, com outliers ainda presentes e para aplicação na hidrogeologia ambiental, constatou-se que o método TIF é mais indicado para a prospecção geoquímica, com espaços amostrais maiores e filtrados para *outliers*. Este método é menos sensível às anomalias sutis características deste estudo.

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos dados disponíveis, resultados obtidos e discussões geradas, as principais conclusões deste trabalho são apresentadas.

Foi possível constatar o importante papel que o cálculo de valores de *background* pode desempenhar. Com estes valores obteve-se de forma quantitativa a diferença entre duas diferentes zonas de confinamento do Sistema Aquífero Guarani na região central do estado do Paraná.

Tem-se uma Zona Confinada, caracterizada por poços mais profundos e de maior espessura do Grupo Serra Geral, cujo perfil hidroquímico é marcado por águas bicarbonatadas cálcicas a bicarbonatadas sódicas com maiores concentrações de Temperatura, Alcalinidade, Sólidos Totais Dissolvidos, pH, Condutividade Elétrica, HCO₃⁻, Cl⁻, F⁻, PO₄⁻³, Na⁺, K⁺, Al, Cr, Cs, Li, Ni, U e V.

A Zona Aflorante é caracterizada por poços menos profundos e de espessura do Serra Geral variável, porém, de modo geral, menores. As águas são em sua maioria bicarbonatadas cálcicas e têm como característica a prevalência de maiores valores de Dureza, SiO₂²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba, Co, Cu, Mn, Pb, Rb, Sr e Zn.

Conforme demonstrado pela junção das informações de *background*, análise bivariada, mapas de isoconcentrações e diagramas de Stiff, os principais parâmetros associados à ZC são Temperatura, Alcalinidade, Sólidos Totais Dissolvidos, pH, Condutividade Elétrica, F⁻, Na⁺ e Li, os quais tendem a se concentrar em dois polos principais na área de estudo. São esses o noroeste da área, representado principalmente pelos poços 1824 e 1782, e o sudoeste, com o poço 0p. O motivo provável para estes polos apresentarem as maiores concentrações destes parâmetros é a correlação com os poços mais profundos.

Estes métodos, quando empregados nos dados da Zona Aflorante, resultaram na definição da Dureza, Ca²⁺, Sr, Mg²⁺, Ba, Rb, Zn, Cu, Pb e Mn como parâmetros mais característicos. A concentração destes ocorre na porção norte e nordeste da área de estudo e, em menor quantidade, ao longo da faixa aflorante da Formação Botucatu no Paraná. A combinação dos fatores área de recarga do aquífero e posição ao norte do Arco de Ponta Grossa aparentam ser os influenciadores da hidroquímica desta zona.

Após o grau de confinamento, os fatores adicionais na hidroquímica da Zona Confinada são diferenças mineralógicas na rocha encaixante e compartimentação estrutural. A influência tectônica na compartimentação do SAG é complexa, porém, em síntese, foram observadas possíveis influências estruturais como queda nos valores de Temperatura, Sólidos Totais Dissolvidos, Condutividade Elétrica e F^- ao longo dos principais lineamentos regionais. A comparação entre anomalias de background e valores máximos permitidos resultou principalmente em valores acima da potabilidade para pH e alumínio na Zona Confinada e pH e bário na Zona Aflorante. Pelos valores de *background* de pH e Al serem superiores ao VMP, supõe-se que essa possa ser uma característica natural do aquífero, hipótese suportada pela literatura. Os valores anômalos de alumínio podem ocorrem por influência mineralógica ou estrutural.

O método de Pré-Seleção para obtenção de *background* provou-se o mais aplicável neste estudo por ser o menos afetado por poder ser aplicado no maior número de variáveis, ser o menos afetado por *outliers*, retornar os valores mais conservadores para o NBL₉₀ e definir anomalias que puderam dar respaldo às discussões. O método MAD tem potencial para ser aplicado na Hidrogeologia Ambiental, porém aparenta necessitar de um maior espaço amostral, enquanto o método TIF aparenta ser melhor aplicado na Prospecção Geoquímica, visto que eleva as faixas de *background* consideravelmente em relação aos outros métodos e subestima anomalias.

Além das conclusões apresentadas, este trabalho buscou levantar questões relativas à hidroquímica do SAG que podem ser solucionadas em estudos mais detalhados e que disponham de diferentes dados e métodos. Tem-se como recomendação principal desenvolver estudos onde sejam feitas coletas de amostras de água subterrânea bem como testes de aquífero, cujos resultados podem mostrar, pontualmente, a qual grau de confinamento um poço pertence. Com os dados químicos, é possível aprofundar a análise bivariada e realizar estatística multivariada, com os métodos de Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Fatorial. Estas técnicas são o método convencional para definição de associações geoquímicas.

REFERÊNCIAS

ARAGÃO, F.; MENEGASSE, L.; GALVÃO, P.; LUCON, T. Metodologia para Determinação dos Níveis Naturais de Fundo (Nbl) e da Interpolação de Isoconcentrações de Parâmetros Hidroquímicos. In: XX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2018, Campinas. **Anais**... Campinas: ABAS, 2018. 4p.

ARAGÃO, F., VELÁSQUEZ, L. N. M., GALVÃO, P., VIEIRA, L.C. Natural Hydrogeochemical Background Levels in the Carste Lagoa Santa Protection Unit, Minas Gerais, Brazil. Journal of South American Earth Sciences, v. 105, 14 p. Jan. 2021. Disponível em: DOI: 10.1016/j.jsames.2021.102985. Acesso em jan. 2021.

ARAÚJO, L.M., FRANÇA, A.B., POTTER, P.E. Aqüífero Gigante do Mercosul no Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai: mapas hidrogeológicos das Formações Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Missiones e Taquarembó. Curitiba: UFPR, 1995.

ATHAYDE, G. B., ATHAYDE, C. de V. M., GUARDA, M. J; ROSA FILHO, E. F; PEREIRA, J.H. **Análises Químicas Multielementares do Aqüífero Guarani, Estado Do Paraná.** In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, 2., 2011, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 2011. 3 p.

ATHAYDE, C. de V. M. Hidrogeoquímica Multielementar: Gerenciamento Ambiental e Exploratório de Bacias Hidrográficas. 2014. 203 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, 2014. Disponível em: <u>https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/36065</u>. Acesso em: nov. 2020.

BABA, R.Z.; VAZ, M.S.M.G.; COSTA, J. Correção de Dados Agrometeorológicos Utilizando Métodos Estatísticos. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 29, nº 4, p. 515-526, 2014.

BARBOUR, R. Determinação de Impurezas Em Cobre Eletrolítico Por Espectrometria de Massas Com Plasma Indutivamente Acoplado. 2011. 102f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011. Disponível em: <u>https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/9876/1/Tese%20doutorado%20final%20Reinaldo%2</u> <u>OBarbour.pdf</u> Acesso em 23 out. 2021.

BASAHAM, A. S.; EL SAYED, M. A.; GHANDOUR, I. M.; MASUDA, H. Geochemical background for the Saudi Red Sea coastal systems and its implication for future environmental monitoring and assessment. **Environmental Earth Sciences**, Alemanha, v. 74 n°5, p. 4561–4570. doi:10.1007/s12665-015-4477-5.

BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; NARDY, A.J.R.; PAPATRECHAS, C.; PICCIRILLO, E.M.; ROISENBERG, A.; STOLFA, D. **Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná plateau (Brazil): Geological, mineralogical and petrochemical relationships**. Journal of Petrology, vol. 27, n. 4, p. 915–944, 1986.

BETIOLLO, L.M. **Caracterização Estrutural, Hidrogeológica e Hidroquímica dos Sistemas Aquiferos Guarani e Serra Geral no Nordeste do Rio Grande do Sul, Brasil.** 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006. Disponível em: <u>https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/8516</u>. Acesso em: 11 abr. 2021.

BONGIOLO, A.B.S.; SOARES, A.P; BITTENCOURT, A.V.L.; FERREIRA, F.J.F. Compartimentação estrutural e conectividade hidráulica dos sistemas aquíferos Serra Geral e Guarani: caracterização hidrogeoquímica na região central do Estado do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**. V. 41, nº 2. P. 319-333, junho de 2011.

BORGHETTI, N. R. B.; BORGHETTI, J. R., ROSA FILHO, E. F. da. A Integração das Águas: revelando o verdadeiro Aquífero Guarani. Curitiba, 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Recursos Hídricos e Ambiente Urbano. Carta das águas subterrâneas do Paraná: resumo executivo. Brasília, DF. 2015.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 396 de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF.

CAETANO-CHANG, M.R.; WU, F.T.; **Diagenese de arenitos da Formacao Piramboia no Centro-Leste Paulista**. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual de São Paulo. v. 22, nº especial, p. 33 - 39, 2003.

CAMPOS, F. F DE.; LICHT, O. A. B. Correlation Diagrams: graphical visualization of geochemical associations using the EzCorrGraph app. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 220. 106657. 9 p. Set. 2020. doi:10.1016/j.gexplo.2020.106657.

DIAS, C. L.; SILVA, M. F. B.; CASARINI, D. C. P.; LEMOS, M. M. G. Caracterização hidrogeoquímica e qualidade do Sistema Aqüífero Guarani em poços tubulares para abastecimento público no estado de São Paulo. In: XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas – ABAS. Florianópolis, 2002. Anais... 14 p.

DIAS, P.H.A.; MARINHO, M.; VILELA, F.T.; SOTERO, M.P.; MATOS, C.A.; MARQUES, E.D.; MATOS, C.A. Metalogenia das Províncias Minerais do Brasil: Distrito Zincífero de Vazante, MG - Estado de Minas Gerais. In: **Informe de Recursos Minerais. Série Províncias Minerais, nº 5.** CPRM, Brasília, 2015.

DECOUD, P; ROCHA, L. **Aportes a la hidráulica subterránea del Acuífero Guarani en el NW del Uruguay.** 1st Joint World Congress on Groundwater. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas – ABAS. Fortaleza. 2000. 16 p.

EDMUNDS, W. M.; SHAND, P. 2008. Natural Groundwater Chemistry. Oxford, Reino Unido: Blackwell Publishing.

FEITOSA, FA.; CARNEIRO M.F.; FEITOSA, J.; CARNEIRO E.D, GEILSON, J.A. **Hidrogeologia**: conceitos e aplicações. Brasília, CPRM: 2008.

GAO, Y., QIAN, H., WANG, H., CHEN, J., REN, W., & YANG, F. Assessment of background levels and pollution sources for arsenic and fluoride in the phreatic and confined groundwater of Xi'an city, Shaanxi, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n°28, 2019. p. 34702–34714. doi:10.1007/s11356-019-06791-7. Acesso em 20 set. 2021.

GASTMANS, D. Hidrogeologia e hidroquimica do Sistema Aqüífero Guarani na porção ocidental da Bacia Sedimentar do Paraná. Tese (Doutorado em Geociências). 2007. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP. Rio Claro. 194 f.

GASTMANS, D; KIANG, C. H Avaliação da hidrogeologia e hidroquímica do Sistema Aqüífero Guarani (SAG) no estado de Mato Grosso do Sul. **Revista Águas Subterrâneas**, v. 19, n. 1, 2005. p. 35-48.

GAŁUSZKA, A. Different approaches in using and understanding the term "Geochemical background" - practical implications for environmental studies. **Polish Journal of Environmental Studies.** v. 16, 2007. p. 389–395.

HAWKES, H.E; WEBB, J.S. 1962. Geochemistry In Mineral Exploration. New York: Harper.

HERNANDEZ, P. G. L.; ATHAYDE, G. B.; ATHAYDE, C. de V. M. 2018. Técnicas de espacialização de parâmetros hidrogeológicos: estudo de caso em aquíferos sedimentares no estado do paraná. In Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 20., 2018, Campinas. Anais... Campinas: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. p. 1–4.

HINDI, E.C. **Hidroquímica e hidrotermalismo do Sistema Aqüífero Guarani no Estado do Paraná**. Curitiba, 2007, 153p. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental). Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, 2007.

INSTITUTO DE TERRAS, CARTOGRAFIA E GEOLOGIA DO PARANÁ - ITCG. Mapeamento geológico da faixa aflorante do Sistema Aquífero Guarani no Estado do Paraná. Curitiba: ITCG, 2017.68 f.

KRUMBEIN, W.C.; GRAYBILL, F.A. **An Introduction to Statistical Models in Geology**. Cambridge: Cambridge University Press, 1965.

KUN, W., KEYAN, X., NAN, L., YUAN, C., SHENGMIAO, L., 2017. Application of partial least squares regression for identifying multivariate geochemical anomalies in stream sediment data from Northwestern Hunan, China. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis,** v. 17, p. 217–230. https://doi.org/10.1144/geochem2016-455. Acesso em 25 de out. de 2021.

LICHT, O.A.B. 1998. **Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos**. Rio de Janeiro: CPRM, 236p.

LLOYD, J.W., HEATHCOTE, J.A. 1985. Natural Inorganic Hydrochemistry in Relation to Groundwater. Oxford: Clarendon Press.

LUCON, T.N., COSTA, A.T., GALVÃO, P., LEITE, M.G.P., 2018. Natural background levels and seasonal influence on groundwater chemistry of the upper Sao Francisco karst region, MG, Brazil. **Brazilian Journal of Geology**. v. 48, n° 4, p. 867-879. https://doi.org/10.1590/2317-4889201820180071. Acesso em 11 de jan. de 2021.

MILANI, E.J.; MELO, J.H.G.; SOUZA, P.A.; FERNANDES, L.A.; BARROS-FRANÇA, A. 2007. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências - Petrobras**, vol. 15, n. 2, p. 265–287.

MINEROPAR. Minerais do Paraná S.A. (Instituto Água e Terra). Atlas Geoquímico do Estado do Paraná. Curitiba: MINEROPAR. 2001. 80f.

MINEROPAR. Minerais do Paraná S.A. (Instituto Água e Terra). **Mapa Geológico do Paraná**. Curitiba: MINEROPAR. 2006. Escala: 1.650.000.

MONTAÑO, J. El Sistema Acuífero Guarani (SAG). In: VEROSLAVSKY, G.; UBILLA, M.; MARTÍNEZ, S. **Cuencas Sedimentares de Uruguay**: Geología, paleontología y recursos naturales. Universidad de La República, Facultad de Ciencias, 2006.

MÜLLER, D. 2006. D18 : Final Proposal For a Methodology To Set Up Groundwater Threshold Values In Europe. Viena, Áustria: UBA-A. Relatório técnico.

ORGANIZAÇÃO DOS ESTADOS AMERICANOS (OEA). **Aquífero Guarani: programa** estratégico de ação - Acuífero Guaraní: programa estatégico de acción.– Edição bilíngüe.– Brasil; Argentina; Paraguai; Uruguai: Organização dos Estados Americanos (OEA), janeiro 2009.

OLIVEIRA, L. A. O Sistema Aquífero Guarani no estado de Goiás: distribuição, caracterização hidrodinâmica, hidroquímica, composição isotópica e CFCs. Tese (Doutorado em Geologia). 2009, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília. Brasília, 188 p.

OLIVEIRA, L. A. de.; VIEIRA, A. S. ESTADO DA ARTE DO SISTEMA AQUIFERO GUARANI - SAG. **Caminhos de Geografia**, Uberlândia, v. 11, n. 34, 2010. p. 174–189.

PORTELA, C.V.; FERREIRA FILHO, F.J.; ROSA FILHO, E. F..; ROSTIROLLA, S.P.; Compartimentação Magnética-Estrutural do Sistema Aqüífero Serra Geral e Sua Conectividade Com O Sistema Aqüífero Guarani na Região Central do Arco de Ponta Grossa (Bacia Do Paraná). **Revista Brasileira de Geociências**. v. 35, nº 3. p. 369-381, setembro 2005.

REIMANN, C., FILZMOSER, P., AND GARRETT, R. G. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. **Science of the Total Environment** v. 346, 2005. p. 1–16.

REIMANN, C.; FABIAN, K.; BIRKE, M.; FILZMOSER, P.; DEMETRIADES, A., N, P.; OORTS, K., MATSCHULLAT, J.; DE CARITAT, P.; ALBANESE, S.; ANDERSON, M.; BARITZ, R.; BATISTA, M.J.; BEL-IAN, A., CICCHELLA, D., DE VIVO, B., DE VOS, W., DINELLI, E. DURIS, M., DUSZA-DOBEK, A., EGGEN, O.A., EKLUND, M., ERNSTEN, V., FLIGHT, D.M.A., FORRESTER, S., FÜGEDI, U., GILUCIS, A., GOSAR, M., GREGORAUSKIENE, V., DE GROOT, W., GULAN, A., HALAMIC, J., HASLINGER, E., HAYOZ, P., HOOGEWERFF, J., HRVATOVIC, H., HUSNJAK, S., JAHNE-KLINGBERG, F., JANIK, L., JORDAN, G., KAMINARI, M., KIRBY, J., KLOS, V., KWECKO, P., KUTI, L., LADENBERGER, A., LIMA, A., LOCUTURA, J., LUCIVJANSKY, P., MANN, A., MACKOVYCH, D., MCLAUGHLIN, M., MALYUK, B.I., MAQUIL, R., MEULI, R.G., MOL, G., O' CONNOR, P., OTTESEN, R.T., PASNIECZNA, A., PETERSELL, V., PFLEIDERER, S., PONAVI M., PRAZERES, C., RADUSINOVIC. S., RAUCH, U., SALPETEUR, I., SCANLON, R., SCHEDL, A., SCHEIB, A., SCHOETERS, I., SEFCIK, P., SELLERSJO, E., SLANINKA, I., SORIANO-DISLA, J.M. SORSA, A., SVRKOTA, R., STAFILOV, T., TARVAINEN, T., TENDAVILOV, V., VALERA, P., VEROUGSTRAETE, V., VIDOJEVIC, D., ZISSIMOS, A., ZOMENI, Z., SADEGHI, M., 2018. GEMAS: establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil. Appl. Geochem. 88, 302-318. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.021.

ROSA FILHO, E.F., BITTENCOURT, A.V.D.; HINDI, E.C.; ARAVENA, R. Caracterização Hidroquímica do Aqüífero Guarani na Porção Centro-Norte do Estado do Paraná, Brasil. **Águas Subterrâneas**, v. 19, nº 1, p. 87-94, 2005.

ROSA FILHO, F.E.; HINDI, C.E.; BITTENCOURT, A.V.L.; MANTOVANI, L.E.; Aquíferos do Estado do Paraná. Edição do Autor. Curitiba, PR. 2011. 200p.

SANEPAR - COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ. Aquíferos fornecem 21% da água tratada consumida pelos clientes. SANEPAR, Curitiba, 31 mar. 2015. Disponível em: https://site.sanepar.com.br/noticias/aquiferos-fornecem-21-da-agua-tratada-consumida-pelos-clientes. Acesso em 3 de out. 2021.

SALOMÃO, G. N.; DALL'AGNOL, R.; SAHOO, P. K.; ANGÉLICA, R. S.; DE MEDEIROS FILHO, C. A.; DA SILVA FERREIRA JÚNIOR, J.; SIQUEIRA JUNIOR, O. Geochemical mapping in stream sediments of the Carajás Mineral Province: Background values for the Itacaiúnas River watershed, Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 118, 104608. 2020. doi:10.1016/j.apgeochem.2020.1046. Acesso em 28 de jul, 2021.

SCHOELLER, H. Les Eaux Souterraines. Paris: Masson, 1962.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (SGB-CPRM), INSTITUTO ÁGUA E TERRA DO PARANÁ (IAT), DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ (DEGEOL/UFPR). (Em elaboração). **Mapa Geológico e de Recursos Minerais do Estado do Paraná**. Programa Geologia, Mineração e Transformação Mineral, Curitiba: SGB-CPRM, 2021, 1 mapa colorido, 235 x 90 cm. Escala original 1:600.000.

SPEARMAN, C. "General intelligence", objectively determined and measured. **The American Journal of Psychology**, v. 15, n°2, 1904. p. 201-293. https://doi.org/10.2307/1412107. Acesso em 15 de agosto, 2021.

SILVA, R.B.G. 1983. Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas do Aqüífero Botucatu no Estado de São Paulo. São Paulo. 133 p. Tese (Doutorado em Geologia Geral e de Aplicação) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP).

SINCLAIR, A.J., BLACKWELL, G.H. 2002. Applied Mineral Inventory Estimation. Cambridge Univ. Press. 381 p.

SOARES, A. P.; SOARES, P. C.; HOLZ, M. Heterogeneidades hidroestratigráficas no Sistema Aqüífero Guarani. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 38, n. 4, 2008. p. 598–617. Disponível em DOI: 10.25249/0375-7536.2008384598617. Acesso em fev. 2021.

SRACEK, O.; HIRATA, R. 2002. Geochemical and Stable Isotopic Evolution of the Guarani Aquifer System in the State of São Paulo, Brazil. **Hydrogeology Journal**, N. 10, 643 – 655.

TEIXEIRA, S.S.; DALL'AGNOL, R.; SAHOO, P.K.; SALOMÃO, G.N.; GUIMARÃES, J.T.F.; COSTA, M. Water chemistry and estimation of background levels of elements in surface water bodies from a protected area in the vicinity of Fe deposits, Southeastern Amazon. **Environmental Forensics**, v.21, n° 2, 2020. p. 176-194, DOI: 10.1080/15275922.2020.1728436. Acesso em 23 de out. 2021.

TUKEY, J.W. 1977. Exploratory Data Analysis. Reading: Addison-Wesley.

WENDLAND, F., BLUM, A., KUNKEL, R. Approach to assess Natural Background Levels (NBLs). In: MÜLLER, D. **D18 : Final Proposal For a Methodology To Set Up Groundwater Threshold Values In Europe.** Viena, Áustria: UBA-A, 2006. p. 26-63.

WARREN, L.; ALMEIDA, R.; HACHIRO, J.; MACHADO, R.; ROLDAN, L.F.; STEINER, S.; CHAMANI, M.A.C. Evolução Sedimentar da Formação Rio Do Rasto (Permo-Triássico da Bacia do Paraná) na Porção Centro Sul do Estado de Santa Catarina, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**. v. 38. 2008, p. 213-227.

ZANATTA, L. C.; COITINHO, J. B. L. Utilização de poços profundos no Aqüífero Guarani para abastecimento público em Santa Catarina. XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. **Anais...** ABAS, Florianópolis. 2002. 16 p.