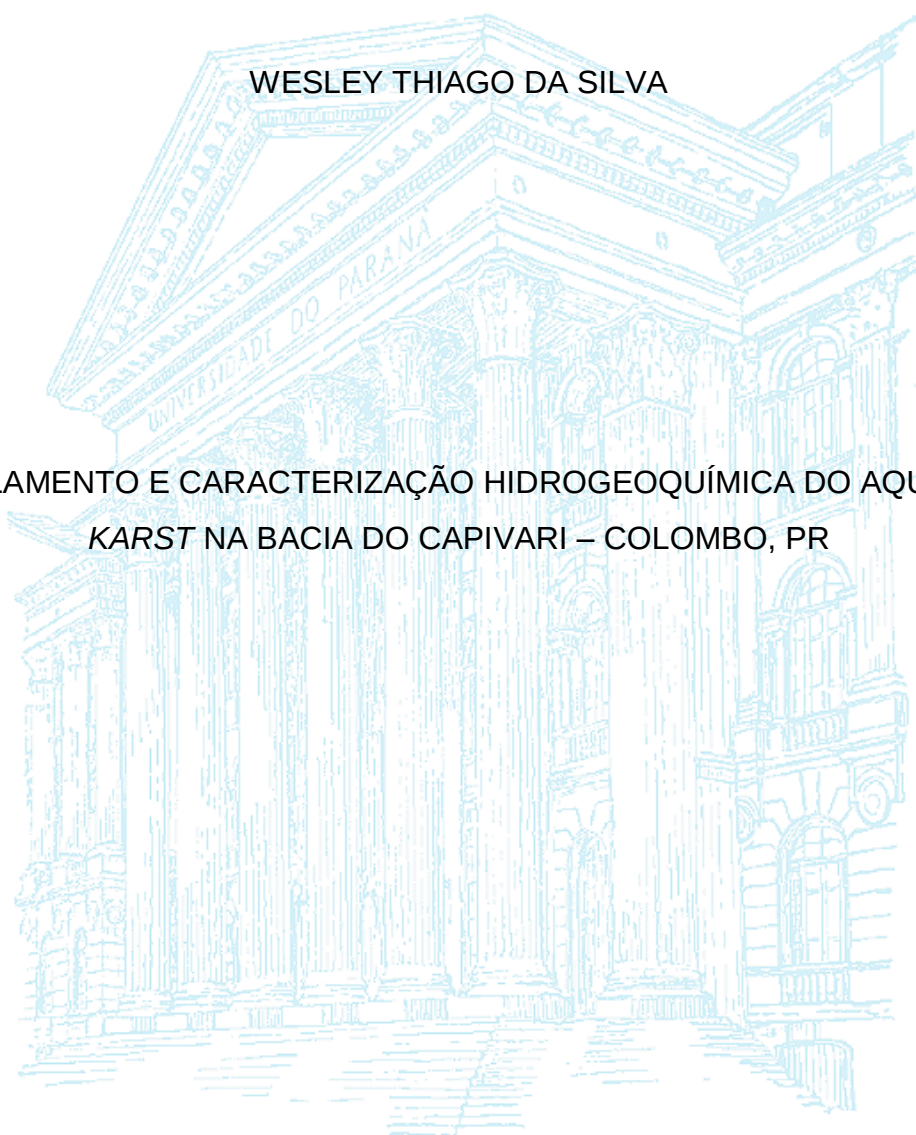


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

WESLEY THIAGO DA SILVA

MODELAMENTO E CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DO AQUÍFERO
KARST NA BACIA DO CAPIVARI – COLOMBO, PR



CURITIBA

2015

WESLEY THIAGO DA SILVA

MODELAMENTO E CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DO AQUÍFERO
KARST NA BACIA DO CAPIVARI – COLOMBO, PR

Trabalho apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II como requisito parcial à obtenção do grau de geólogo no curso de graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Eduardo Mantovani

CURITIBA
2015

AGRADECIMENTOS

À minha mãe e avó, pelo apoio que me foi dado durante a graduação.

À minha namorada Mariana, pelo apoio, auxílio na correção do texto e pelo incentivo no desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao Prof. Dr. Luiz Eduardo Mantovani, pela orientação e auxílio na conclusão do trabalho.

À mestranda Aluana Schleder, pelas dicas e pelo material disponibilizado para a realização dessa monografia.

RESUMO

No presente trabalho aplica-se o modelamento hidrogeoquímico de especiação e solubilidade nas águas do aquífero *karst*, na região da Bacia do Rio Capivari e do Rio Palmital, em Colombo, PR. Na área de estudo ocorrem rochas metassedimentares do Grupo Açungui, que são balizadas por zonas de cisalhamento de alto e baixo ângulo, rochas ígneas em contexto transpressivo e intrusões básicas de caráter distensivo.

As águas dos poços profundos (profundidade ≥ 32 m) e cacimba (profundidade ≤ 11 m) são classificadas, respectivamente, como bicarbonatadas cálcicas-magnesianas, e bicarbonatadas cálcicas-magnesianas, bicarbonatadas sódicas-potássicas, cloretadas sódicas-potássicas, sulfatadas e cloretadas cálcicas-magnesianas. A razão Mg/Ca denota padrão típico de águas de regiões dolomíticas, com valores entre 0,0035 e 4,38 nos poços superficiais, e entre 0,38 e 1,19 nos poços profundos. Os índices de saturação com respeito à calcita são de -5,73 a -1,21 nos poços cacimba e de -1,72 a 0,10 nos poços profundos, indicando maior contribuição de água da chuva nas águas do nível freático e maior tempo de contato entre água e rocha no aquífero cárstico.

As espécies iônicas e moleculares que ocorrem em maior abundância em solução são Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_2 , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , N_2 e F^- .

As concentrações em nitrato nos poços P1, P2, P4, P5, P8, P9, P10, P11, P13, P15 e P-Bacaitava, de ferro nos poços P3, P6, P9, P11, P13 e P15, e de manganês nos poços P3, P4 e P7 excedem o limite máximo estabelecido nos padrões de potabilidade do Ministério da Saúde. Os valores máximos de nitrato obtidos nos poços P1 e P2 são de 40,22 mg/L e 35,8 mg/L, respectivamente, e são muito próximos dos estabelecidos como nocivos à saúde de crianças pequenas e de adultos.

O padrão incomum no caráter das águas dos poços cacimba foi atribuído às práticas de criação de animais, utilização de fertilizantes orgânicos e inorgânicos nos solos, regadio, construção de fossas sépticas, lixeiras a céu aberto, lançamento de efluentes domésticos e industriais na rede hidrográfica e cavernas habitadas por morcegos.

Palavras-chave: Hidrogeoquímica. Modelamento hidrogeoquímico. Aquífero *karst*.

ABSTRACT

In the present study the hydrogeochemistry modelling of speciation and solubility is applied in the karst aquifer waters, region of the Capivari River Basin and Palmital River Basin, in Colombo, Parana State. In the study area outcrops metasedimentary rocks from Açungui Group, which are surrounded by shear zones of high and low angle, igneous rocks in transpressive context and basic intrusions of distensive character.

The types of water of deep (depth ≥ 32 m) and superficial (depth ≤ 11 m) wells are respectively Ca-Mg-HCO₃, and Ca-Mg-HCO₃, Na-K-HCO₃, Na-K-Cl, Ca-Mg-Cl and SO₄-Ca-Mg. The ratio Mg/Ca shows a pattern of water from dolomitic areas. The values obtained were between 0.0035 and 4.38 in shallow wells, and between 0.38 and 1.19 in deep wells.

The Saturation Indices with calcite respect range from -5,73 to -1,21 in superficiais wells and from -1,72 to 0,10 in deep wells, suggesting a greater contribution of rain water in the phreatic level and greater water-rock contact time on the karst aquifer.

The ionic and molecular species that occur in greater abundance in solution are Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, CO₂, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, N₂ and F⁻.

Nitrate concentrations in wells P1, P2, P4, P5, P8, P9, P10, P11, P13, P15 and P-Bacaitava, iron concentrations in wells P3, P6, P9, P11, P13 and P15, and manganese in wells P3, P4 and P7 exceed the maximum limit established in the potability standards of the Ministério da Saúde. The maximum values of nitrate obtained in wells P1 and P2 are 40.22 mg/L and 35.8 mg/L, respectively, and are very close to those established as harmful to the small children and adults health.

The unusual pattern in the character of shallow wells was attributed to animal husbandry practices, use of organic and inorganic fertilisers in soil, irrigation, construction of septic tanks, open waste disposal, launch of domestic and industrial effluents in hydrographic system and caves inhabited by bats.

Keywords: Hydrogeochemistry. Geochemical modelling. Karst aquifer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Localização da área de estudo no Estado do Paraná	16
FIGURA 2 - Classificação das águas dos poços superficiais estudados segundo Diagrama de Piper (1944) (n = 81).....	34
FIGURA 3 - Classificação das águas dos poços profundos em diagrama triangular de Piper (1944) (n = 14)	34
FIGURA 4 - Razão Mg/Ca dos poços superficiais e profundos	36
FIGURA 5 - IS da calcita em função da concentração de HCO_3^- e de Ca^{2+}	37
FIGURA 6 - Índice de saturação da calcita em função da concentração de HCO_3^- e de Ca^{2+} nos poços superficiais (n = 16).....	38
FIGURA 7 - Índice de saturação da calcita em função da concentração de HCO_3^- e de Ca^{2+} nos poços profundos (n = 13)	38
FIGURA 8 - Solubilidade do carbonato de cálcio em função da pCO_2	45
FIGURA 9 - Porcentagens das atividades das espécies de CO_2 a 1 atm e temperaturas de 0 a 50°C em função do pH.....	47
FIGURA 10 - Campos de estabilidade das espécies de enxofre em função do pH e Eh a 25°C e 1 atm	49

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Média anual de precipitação e temperatura no município de Colombo..	16
TABELA 2 - Empilhamento estratigráfico do Grupo Açungui e demais unidades que ocorrem na área de estudo	23
TABELA 3 - Localização e profundidade dos poços amostrados.....	24
TABELA 4 - Erro teórico máximo permitido ou diferença de balanço iônico	25
TABELA 5 - Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos dos poços profundos. .	27
TABELA 6 - Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos dos poços superficiais	29
TABELA 7 - Coeficiente de atividade utilizado na conversão da atividade de cada substância	32
TABELA 8 - Índice de saturação dos minerais susceptíveis a ocorrerem como precipitados na área de estudo. Amostragem feita nos poços superficiais nos meses de dezembro e setembro de 2014.....	39
TABELA 9 - Índice de saturação dos minerais susceptíveis a ocorrerem como precipitados na área de estudo. Amostragem feita nos poços superficiais nos meses de julho, fevereiro, agosto e outubro de 2014	39
TABELA 10 - Índice de saturação dos minerais susceptíveis a ocorrerem como precipitados na área de estudo. Amostragem feita nos poços profundos nos meses de setembro e março de 2014.....	40
TABELA 11 - Índice de saturação dos minerais susceptíveis a ocorrerem como precipitados na área de estudo. Amostragem feita nos poços profundos nos meses de março e novembro.....	41
TABELA 12 - Concentração das espécies de Fe nas águas da área de estudo	42
TABELA 13 - Concentração das espécies de Mn nas águas da área de estudo	43
TABELA 14 - Concentração das espécies de Ca nas águas da área de estudo.....	45
TABELA 15 - Concentração das espécies de Mg nas águas da área de estudo	46
TABELA 16 - Concentração das espécies de Na nas águas da área de estudo.....	46
TABELA 17 - Espécies de CO ₂ e suas respectivas concentrações em solução na área de estudo	48
TABELA 18 - Concentração das espécies de enxofre nas águas estudadas.....	49
TABELA 19 - Concentrações das espécies de cloro em solução.....	50

TABELA 20 - Concentrações das espécies de nitrogênio em solução.....	51
TABELA 21 - Espécies de flúor em solução na área pesquisada	52
TABELA 22 - Comparação dos parâmetros físico-químicos dos poços cacimba aos padrões de potabilidade estabelecidos na Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914, de 12/12/2011	65
TABELA 23 - Comparação dos parâmetros físico-químicos dos poços profundos aos padrões de potabilidade estabelecidos na Portaria MS nº 2.914, de 12/12/2011	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(am).....	Amorfo
(aq).....	Aquoso
(g).....	Gasoso
(L).....	Líquido
(s).....	Sólido
°C	Graus Celsius
µg/L	Micrograma(s) por litro
atm	Atmosfera(s)
DBI	Diferença de Balanço Iônico
DT	Dureza total
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
G°	Energia de Gibbs
IS.....	Índice de Saturação
K-Ar	Potássio-argônio
km²	Quilômetro(s) quadrado(s)
log	Logarítmo
m	Metro(s)
Ma	Milhões de anos
mg/L	Miligramas(s) por litro
mm	Milímetro(s)
n°	Número
NW	Noroeste
<i>op. cit.</i>	<i>opus citatum</i>
PAI	Produto de atividade iônica
pCO ₂	Pressão parcial de dióxido de carbono
pH.....	Pontecial hidrogeniônico
SAD	<i>South American Datum</i>
SE	Sudeste
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
UTM.....	Universal Transversa de Mercator

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1 – Mapa Geológico da área de estudo	80
ANEXO 2 - Mapa de distribuição, em curvas de isovalores, das concentrações de nitrato na área pesquisada	81

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	15
2.1 LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS ECONÔMICOS.....	15
2.2 CLIMA	15
2.3 GEOMORFOLOGIA	17
2.4 HIDROGRAFIA.....	17
3 GEOLOGIA	18
3.1 UNIDADES LITOLÓGICAS	18
3.1.1 Grupo Açungui.....	18
3.1.1.1 Formação Água Clara	18
3.1.1.2 Formação Votuverava	19
3.1.1.3 Formação Capiru.....	19
3.1.1.4 Formação Itaiacoca.....	20
3.1.1.5 Formação Abapã.....	20
3.1.1.6 Formação Antinha	21
3.1.2 Província Magmática do Paraná.....	21
3.2 ESTRATIGRAFIA.....	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	24
4.2 CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA.....	24
4.3 MODELAMENTO GEOQUÍMICO E ESTATÍSTICA DESCRITIVA	25
5 ANÁLISE ESTATÍSTICA UNIVARIADA	26
6 MODELAMENTO HIDROGEOQUÍMICO	26
6.1 MODELOS DE ESPECIAÇÃO E SOLUBILIDADE (ZERO DIMENSÃO).....	30
6.1.1 Energia Livre de Gibbs	31
6.1.2 Atividade iônica	31
6.1.3 Produto de solubilidade e índices de saturação	32

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
7.1 CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA.....	33
7.2 ANÁLISE DO ÍNDICE DE SATURAÇÃO DOS MINERAIS.....	35
7.3 ESPECIAÇÃO QUÍMICA.....	42
7.3.1 Fe	42
7.3.2 Mn	43
7.3.3 Ca.....	44
7.3.4 Mg	45
7.3.5 Na.....	46
7.3.6 K.....	47
7.3.7 CO ₂	47
7.3.8 S.....	48
7.3.9 Cl.....	50
7.3.10 N.....	51
7.3.11 F	52
7.4 MONITORAMENTO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	52
7.4.1 Alcalinidade	53
7.4.2 pH.....	53
7.4.3 Sílica.....	54
7.4.4 Sólidos Totais Dissolvidos.....	55
7.4.5 Dureza Total	55
7.4.6 Ferro	56
7.4.7 Manganês.....	57
7.4.8 Cálcio	57
7.4.9 Magnésio.....	58
7.4.10 Sódio	58
7.4.11 Potássio.....	59

7.4.12 Sulfato	60
7.4.13 Cloreto.....	61
7.4.14 Nitrato e nitrito	62
7.4.15 Fluoreto	64
REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

O aquífero *karst* na área de estudo é resultado da dissolução das rochas carbonáticas pela água superficial de caráter ácido (FORD & WILLIAMS, 2007). A velocidade em que esse processo ocorre depende das características físico-químicas da água, grau de fraturamento e variação da composição química das rochas, capacidade de infiltração, posição estratigráfica relativa, entre outros (ZHU & ANDERSON, 2002).

Modelamentos hidrogeoquímicos têm sido amplamente utilizados na literatura, como em Hem (1985), Zhu & Anderson (2002), Hammer *et al.* (2008), Charlier *et al.* (2012), Abongwa & Atekwana. (2015) e Schmidt *et al.* (2014). O objetivo do modelamento é a investigação das reações e espécies iônicas e moleculares possíveis e impossíveis de ocorrerem no sistema, utilizando-se de modelos e condições de sistemas teóricos. Autores têm atribuído reações de precipitação da calcita em ambientes cársticos não apenas à elevada taxa de dissolução do carbonato de cálcio, mas principalmente à perda de CO₂ da água para a atmosfera das cavernas (SHUSTER & WHITE, 1972; LÓPEZ-CHICANO *et al.*, 2001).

A região investigada apresenta ampla zona rural utilizada para fins de agricultura, criação de animais e habitação, que somados ao grau de fraturamento da área, representam risco para contaminação das águas subsuperficiais e do aquífero cárstico, devido à facilitação do processo de infiltração de águas superficiais enriquecidas em amônio, Fe²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn, Zn, Cl⁻, SO₄⁻, HCO₃⁻, Na⁺, K⁺ e NO₃⁻.

2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

2.1 LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS ECONÔMICOS

A região de estudo está inserida em área rural no município de Colombo, PR (FIGURA 1), a norte da capital do estado, e forma um polígono de aproximadamente 56 km². O acesso à área pode ser feito pela Rodovia da Uva, que liga Curitiba a Colombo, num percurso de aproximadamente 6 km a partir do limite norte de Curitiba.

As atividades econômicas realizadas na região baseiam-se na horticultura, pecuária e indústria do calcário (COLOMBO, 2011).

O município de Colombo possui área total de 197,793 km², 212.967 habitantes e Índice de Desenvolvimento Humano de 0,733 (IBGE, 2014).

2.2 CLIMA

O clima da área de estudo é classificado, segundo Köppen e Geiger, como sendo do tipo Cfb, quente, temperado, com verões frescos e invernos com geadas e pluviosidade significativa ao longo do ano. Como registrado na TABELA 1, a temperatura média do ano de 2014 é de 16,6 °C, o mês mais quente do ano é janeiro, com média de 20,3 °C, e o mês de junho é o mais frio, com média de 12,7 °C.

A taxa de precipitação média anual é de 1470 mm, o mês mais seco do ano é julho, com precipitação de 41,9 mm, e o mês mais chuvoso é dezembro, com 214 mm (TABELA 1).

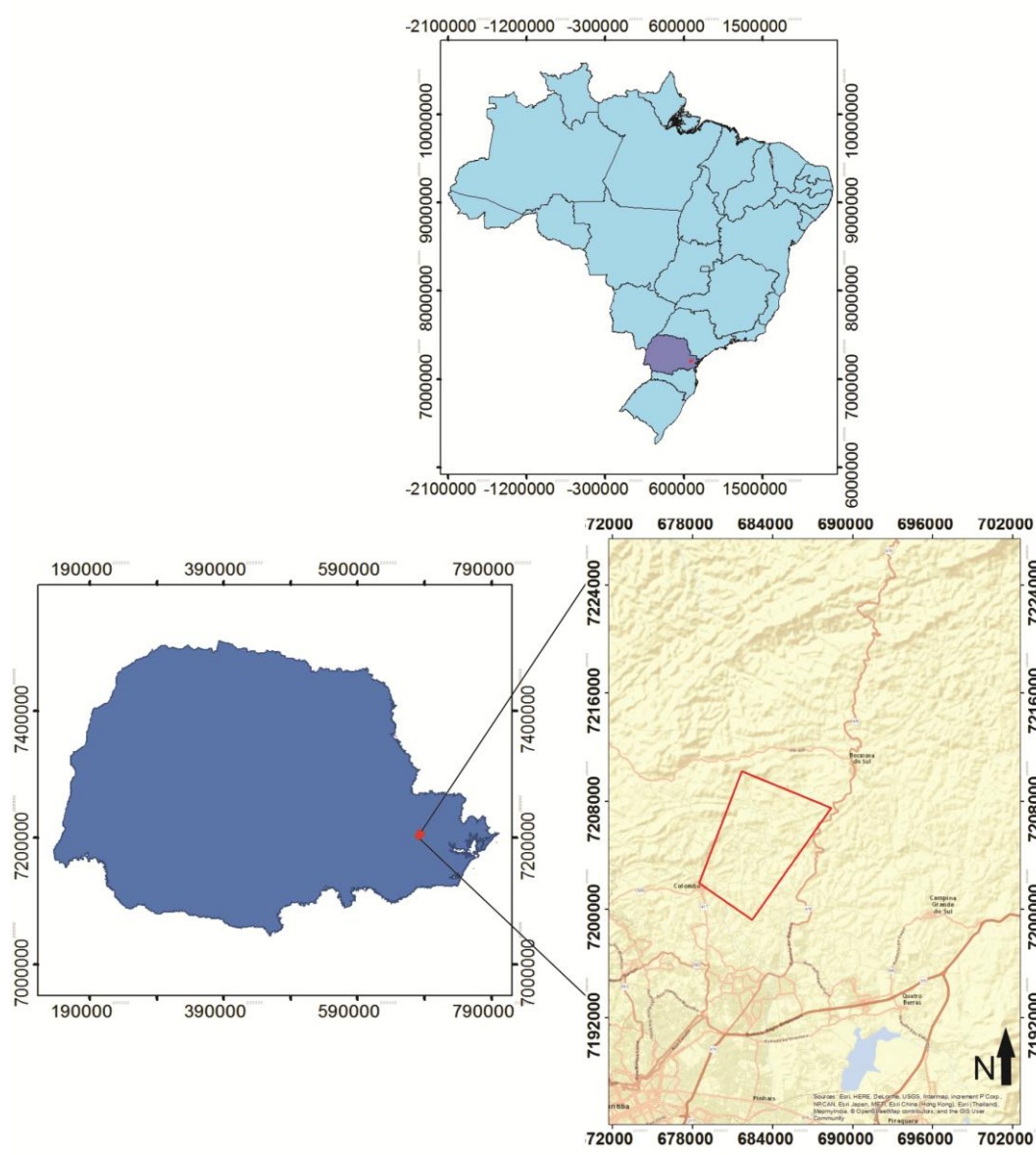


FIGURA 1. Localização da área de estudo no Estado do Paraná. Coordenadas UTM em metros.

Mês	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Precipitação (mm)	132,2	122,2	176	93,4	85	136,3	41,9	49,8	195,2	76,9	146,4	214,3
°C	20,3	20	18,3	15,9	13,2	12,7	13,3	14,6	16	17,4	18,8	18,3
°C (min)	15,5	15,4	13,6	10,8	8	7,3	7,7	9,1	10,9	12,4	13,8	13,8
°C (máx)	25,2	24,7	23	21,1	18,4	18,2	18,9	20,1	21,2	22,5	23,9	23,4

TABELA 1. Média anual de precipitação e temperaturas mínimas e máximas no município de Colombo – PR.

FONTE: SUDERHSA (2014) e CLIMATE DATA (2014).

2.3 GEOMORFOLOGIA

A região de estudo está inserida no Primeiro Planalto Paranaense, na região das bacias hidrográficas do Capivari e do Rio Palmital, respectivamente nas Bacias do Alto Ribeira e Alto Iguaçu. O Primeiro Planalto Paranaense é uma extensa zona montanhosa, limitada a oeste pela Escarpa do Arenito Furnas e a leste pela Serra do Mar. É caracterizado por ampla superfície de erosão, relevo recortado, larga faixa de abaulamento e presença de cristas e vales pronunciada (MAACK, 1981). As cristas e vales são resultantes da influência do entalhamento fluvial dos afluentes do Rio Ribeira, zonas de carstificação, intemperismo diferencial e diques de direção NW-SE (MAACK, *op. cit.*).

As rochas carbonáticas, parcialmente carstificadas, constituem zonas de rebaixamento do terreno, circundadas por cristas de filitos, xistos e diques, que atuam como divisores de água (MAACK, *op. cit.*).

2.4 HIDROGRAFIA

A área pesquisada situa-se na região do *karst* paranaense, predominando na Bacia do Capivari, que faz parte da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira, e em pequena parte na porção sul na Bacia do Rio Palmital, pertencente à Bacia Hidrográfica do Rio Iguaçu.

A Bacia do Capivari é a maior do município de Colombo e ocorre nos bairros Campestre, Morro Grande, Capivari, Bacaetava, Ribeirão das Onças, Roseira, entre outros (COLOMBO, 2011). O Rio Palmital ocupa 37,71% do território de Colombo, e 22% destes estão localizados em regiões densamente ocupadas e que recebe grande quantidade de esgotos domésticos (COLOMBO, *op. cit.*)

O aquífero *karst* ocupa área de 5.740 km² no Estado do Paraná e produz água de boa qualidade tanto para consumo quanto para atividades de irrigação (SUDERHSA, 2007).

3 GEOLOGIA

A geologia da área de estudo é caracterizada, predominantemente, pela ocorrência de rochas metassedimentares da Formação Capiçu, Grupo Açungui, que são balizadas por rochas ganáissicas-migmatíticas, zonas de cisalhamento em contexto transpressivo (CURY, 2009), e seccionadas por intrusões subvulcânicas de caráter distensivo. Esta unidade ocorre no setor central do Sistema Orogênico Mantiqueira (HASUI, 2010; ALMEIDA & HASUI, 1984).

As unidades da área de estudo e respectivas relações de contato e proporções podem ser vistas no ANEXO 1.

3.1 UNIDADES LITOLÓGICAS

3.1.1 Grupo Açungui

3.1.1.1 Formação Água Clara

As rochas da Formação Água Clara constituem faixa alongada na direção NE-SW e ocorrem principalmente na porção SE da faixa Ribeira, sobre o Granito Três Córregos, com o qual faz contato intrusivo ou definido por falhas transcorrentes (PONTES & SALAZAR, 1982). Estratigraficamente ocorre em posição que sugere sobreposição em relação às outras formações do Grupo Açungui, e faz contatos definidos por falhas transcorrentes e de empurrão com a Formação Votuverava (PONTES & SALAZAR *op. cit.*).

Segundo Pontes (1981) e Pontes & Salazar (*op. cit.*), a unidade compreende as fácies São Silvestre e Serrinha. A primeira engloba xistos finos, filitos, metamargas, tufos básicos e intermediários, mármore puros e impuros silicosos e laminados, formações ferríferas bandadas de Fe e Mn, xistos feldspáticos, xistos manganésíferos e rochas calciossilicáticas, enquanto a segunda é representada predominantemente por filitos e mármore e ocorrências de quartzitos.

3.1.1.2 Formação Votuverava

Ocorre a noroeste da Formação Capiuru, da qual é separada pela Falha da Lancinha e distribui-se a sudoeste do Granito Três Córregos (FUCK *et al.*, 1971). Segundo Pontes (1981) e Pontes & Salazar (1982), a unidade é constituída por xistos, filitos e metarenitos finos. Localmente há metacalcários laminados, metamargas e xistos com biotita e andaluzita que refletem metamorfismo termal.

Para Fiori (1992), a Formação Votuverava é formada pelos conjuntos litológicos Bromado, Coloninha e Saivá. O primeiro engloba filitos avermelhados, acinzentados e esbranquiçados, maciços ou rítmicos, quartzitos finos a grossos e metaconglomerados. O Conjunto Coloninha compreende metarenitos, metassiltitos, metarritmitos e metaconglomerados com estruturas sedimentares de turbiditos. O Conjunto Saivá é formado por filitos escuros, avermelhados e mármore cinza escuros, homogêneos, bandados, estratificados e em forma de lentes que gradam para metamargas.

3.1.1.3 Formação Capiuru

Para Fiori (1991, 1992) e Fiori & Gaspar (1993), a Formação Capiuru define uma unidade de rochas metassedimentares posicionadas a sudeste da Falha da Lancinha, sendo subdividida nos conjuntos Juruqui, Rio Branco e Morro Grande, separados por falhas de cavalgamento.

Segundo esses autores, o Conjunto Juruqui é composto basicamente por filitos avermelhados, metarritmitos e quartzitos finos intercalados. Os filitos e os metarritmitos são compostos por sericita e quartzo, possuem textura lepidoblástica e foliação filítica. Os quartzitos são finos, possuem cores claras com pontuações ferruginosas, ocorrem em lentes intercaladas aos filitos e metarritmitos, são compostos por quartzo, sericita e feldspatos e apresentam-se boudinados, friáveis e, por vezes, silicificados. Ocorre, localizadamente, gradação para metaconglomerado.

O Conjunto Rio Branco representa a maior unidade em termos de área na Formação Capiuru. É composto predominantemente por mármore dolomíticos com

intercalações de quartzitos, filitos e metarritmitos. Os mármore são de cor cinza esbranquiçado, possuem estratificação plano-paralela e cruzada reliquiar, estruturas estromatolíticas, pisólitos e fendas de ressecamento. Os quartzitos são finos com ocorrências de médios a grossos, bem a mal selecionados e friáveis, possuem cores amareladas, estratificação plano paralela e ocorrem em lentes. Os filitos e metarritmitos ocorrem, igualmente, na forma de lentes entre os mármore dolomíticos que predominam no conjunto, possuem cores castanha escuro, cinza e esverdeadas, são compostos por sericita e quartzo e possuem textura lepidoblástica e foliação filítica (FIORI, 1991 e 1992; FIORI & GASPAR 1993).

O Conjunto Morro Grande caracteriza-se pela predominância de metarritmitos com níveis centimétricos brancos e cinza escuros intercalados com granulometria silte e argila, respectivamente. Nos níveis brancos observa-se granodecrescência, contato brusco com o nível escuro e estruturas do tipo *hummocky*. Intercalados aos metarritmitos, em sequências de centenas de metros, ocorrem quartzitos finos a médios e moderadamente selecionados, e mármore dolomíticos de cor cinza claro com estratificação plano paralela e estruturas estromatolíticas (FIORI, 1991 e 1992; FIORI & GASPAR 1993).

3.1.1.4 Formação Itaiacoca

A Formação Itaiacoca define uma faixa estreita e alongada que ocorre junto à Sequência Abapã na direção NE-SW. É constituída por mármore dolomíticos, quartzitos, metapelitos e metadoleritos intercalados e posicionados entre o Complexo Granítico Três Córregos e Cunhaporanga (ALMEIDA, 1956; MINEROPAR, 2001).

3.1.1.5 Formação Abapã

A Sequência Abapã é constituída por depósitos de leques aluviais e fanglomerados depositados em calha profunda de rifte continental. Os litotipos

característicos são metarenitos e metarcóseos com intercalações de rochas metavulcânicas e metavulcanoclásticas (MINEROPAR, 2001).

3.1.1.6 Formação Antinha

Apresenta grau metamórfico mais baixo e padrão estrutural menos complexo em relação às outras formações do grupo. Foi sugerida por Pontes (1981) e Pontes & Salazar (1982) e reestudada por Dias & Salazar (1987), Fiori (1992) e Fiori & Gaspar (1993). É constituída por metarritmitos, metarenitos, metaconglomerados e metacalcários situados a norte da Falha de Morro Agudo (MINEROPAR, 2001).

3.1.2 Província Magmática do Paraná

Ocorre em corpos subvulcânicos na forma de diques de diabásio e gabro com 20 a 50 metros de espessura e orientação NW-SE (MARINI, 1967), cortando as estruturas das rochas encaixantes da área estudada. Os diques são atribuídos à Província Magmática do Paraná ou Paraná-Etendeka (FLORISBAL, 2014; HARTMANN, 2012; DECKART, 1998; MARKS, 2014; ERNESTO, 2002) e associam-se ao Arco de Ponta Grossa, em contexto distensional (FERREIRA, 1982).

Marini *et al.* (1967) descrevem diques de diabásio, diorito, diorito porfirítico e quartzo-diorito. O método K-Ar indica idade de cristalização entre 117 e 147 Ma, correspondentes ao Jurássico Superior e ao Cretáceo Inferior.

3.2 ESTRATIGRAFIA

Derby (1878), Oliveira (1927), Carvalho & Pinto (1937) e Bigarella & Salamuni (1956 e 1958) descrevem, em trabalhos precursores, a Formação Setuva, posicionando-a na base da sequência de rochas metavulcanossedimentares da

Série Açungui. Bigarella e Salamuni (1967) propuseram a denominação Grupo Açungui para a antiga sequência descrita, e Marini *et al* (1967) dividiu-a nas formações Setuva (base), Capiçu, Votuverava e Água Clara (topo) (FUCK, 1971; ADDAS, 1978; BARBOUR & OLIVEIRA, 1979). Piekarz (1981), Pontes (1981) e Pontes & Salazar (1982) descrevem e comparam as características das formações Votuverava, Água Clara e Perau, desenvolvidas durante o Calimiano em bacia de ambiente distensional, no Mesoproterozoico, de acordo com estudos recentes de Cury *et al.* (2002), Weber *et al.* (2003 e 2004), Basei *et al.* (2003), Ribeiro (2006), Siga Jr. *et al.* (2011), Faleiros *et al.* (2011), Hackspacher *et al.* (2000), Oliveira *et al.* (2002) e Campanha *et al.* (2008 e 2009).

Siga Jr. *et al.* (2003 e 2006) sugerem idades de deposição para a Formação Itaiacoca do fim do Mesoproterozoico a início do Neoproterozoico (1030-908 Ma), e do Neoproterozoico (645-628 Ma) para a Formação Abapã.

Para o presente trabalho, considera-se a Formação Água Clara pertencente ao Grupo Açungui e cronocorrelata à Formação Votuverava, como sugerido na TABELA 2.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente fez-se uma busca no banco de dados do Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas (LPH-DEGEOL), objetivando adquirir laudos de análises físico-químicas atualizadas da região de estudo.

As análises adquiridas foram coletadas pela mestrande Aluana Schleder em 9 campanhas de campo, amostrando-se 15 poços cacimba com profundidade de 2 a 11 m, 7 poços profundos com 32 a 300 m de profundidade, e uma surgência natural (FONTE).

O método de amostragem baseou-se nas normas da ABNT 9897/87, e os resultados foram comparados à Portaria nº 2.914/11, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), para fins de monitoramento da qualidade para o consumo humano. Os poços superficiais foram identificados com as abreviações P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11, P12, P13, P14 e P15, FONTE, e os poços profundos com as abreviações P3-Capivari, P4-Capivari, P5-Capivari, P-Bacaitava, P16-SEDE, P3-ETA-Sede e P-Itajacuru). As profundidades e localizações dos poços estão representadas na TABELA 3.

Unidade	Era e Período Geológico	Grupo / Formação	Denominação Informal	Litotipos
JKd	Mesozoico Jurássico	Província Magmática do Paraná	Intrusivas básicas	JKd : Diabásios, gabros e basaltos compostos por plagioclásio, piroxênio e, por vezes, pirita;
NPaan	Neoproterozoico Criogeniano	Açungui/Antinha	Rochas metassedimentares	NPaan : Metarritmitos, metarenitos, metaconglomerados e metacalcários;
NPaab	Neoproterozoico	Açungui/Abapã	Rochas metassedimentares	NPaab : Metarenitos e metarcóseos com intercalações de rochas metavulcânicas e metavulcanoclásticas;
NPai	Neoproterozoico Toniano	Açungui/Itaiacoca	Rochas metassedimentares	NPai : Mármore dolomíticos, quartzitos, metapelitos e metadoleritos intercalados;
NPac	Neoproterozoico Toniano	Açungui/Capiru	Rochas metassedimentares	NPac : Mármore dolomíticos, filitos, metarritmitos e quartzitos;
MPvm MPvf MPacsr MPacs	Mesoproterozoico Calimiano	Açungui/Água Clara e Votuverava	Rochas Metassedimentares	MPvf : Filitos e metarritmitos castanho acinzentados, compostos por sericita, e quartzo, com textura lepidoblástica e foliação filítica anastomosada; MPvm : Mármore calcíticos puros de cor cinza azulado, com textura afanítica e estrutura maciça; MPacsr (Fácies Serrinha): Mármore calcíticos puros a impuros de cor cinza claro a esbranquiçados, maciços a xistosos com intercalações de filitos cinza esverdeados compostos por quartzo e sericita; MPacs (Fácies São Silvestre): Filitos cinza acastanhados, com textura lepidoblástica e estrutura foliada, intercalados com mármore calcíticos cinza azulados com muscovita, textura granoblástica e estrutura maciça, rochas calciossilicáticas de cor verde acinzentado com tremolita, epidoto e quartzo, xistos manganíferos de cor cinza e xistos esverdeados com muscovita e quartzo;
APInge	Arqueano a Paleoproterozoico	Complexo Gnáissico- Migmatítico	Rochas Paleoproterozoicas	APInge : Migmatitos estromáticos com paleossoma de biotita-hornblenda gnaiss, mica-quartzo xisto, ultrabasito, metabasito e anfibolito.

TABELA 2. Empilhamento estratigráfico do Grupo Açungui e demais unidades da área de estudo.

POÇO	COTA (m)	PROFUNDIDADE (m)	UTM X (m)	UTM Y (m)
FONTE	934	0	683591	7203855
P1	918	11	686551	7205398
P2	894	7,5	685940	7205769
P3	897	8	685754	7205865
P4	887	7,2	685823	7205321
P5	896	9	686614	7205405
P6	923	2	685394	7206781
P7	918	3	684775	7206832
P8	907	10,5	683643	7207187
P9	917	10,5	681021	7208155
P10	900	7	684586	7206914
P11	903	7	685373	7206041
P12	918	9	684775	7206832
P13	920	7	685915	7208307
P14	896	8	686614	7205405
P15	903	6,5	684885	7207019
P3-Capivari	890	48	685747	7205952
P4-Capivari	890	100	686397	7205381
P5-Capivari	900	71	686086	7204811
P-16-SEDE	990	300	679621	7201908
P-Itajacuru	941	32	682525	7199709
P-Bacaitava	900	51	682261	7207694
P3- ETA-SEDE	991	65,5	679652	7202435

TABELA 3. Localização e profundidade dos poços amostrados.

4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Em campo foram determinados os parâmetros condutividade elétrica, pH, salinidade e temperatura. Após a coleta, as amostras foram armazenadas em garrafas de polipropileno devidamente esterilizadas, e conservadas a 4 °C para análise dos parâmetros laboratoriais.

4.2 CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA

Tendo em vista o caráter neutro da água, espera-se que uma análise química apresente o somatório da concentração de cátions (em meq/L) igual ao somatório da concentração de ânions. No entanto, erros acumulados nas concentrações dos íons, erros analíticos e omissão de concentrações de íons menos

importantes podem levar a erros no balanço iônico (HEM, 1985), que podem ser quantificados pela seguinte equação:

$$DBI (\%) = 100 \frac{\sum \text{cátions} - \sum \text{ânions}}{\sum \text{cátions} + \sum \text{ânions}}$$

Após o descarte das amostras que não apresentaram resultados satisfatórios na diferença de balanço iônico (DBI), como sugerido na TABELA 4, utilizou-se a classificação segundo a importância dos cátions e ânions proposta por Piper (1944). Essa classificação, em diagrama triangular, leva em consideração os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , e $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$, e os ânions $\text{HCO}_3^{-} + \text{CO}_3^{2-}$, $\text{Cl}^{-} + \text{NO}_3^{-}$ e SO_4^{2-} .

$\sum$ cátions ou $\sum$ ânions	<1	1	2	6	10	30	>30
Erro permitido (%)	15	10	6	4	3	2	1

TABELA 4. Erro teórico máximo permitido ou diferença de balanço iônico.

FONTE: LOGAN (1965).

4.3 MODELAMENTO GEOQUÍMICO E ESTATÍSTICA DESCRITIVA

Para os cálculos termodinâmicos, condutividade elétrica, índices de saturação e especiação química utilizou-se o programa de computador PHREEQC 3.2.2 (CHARLTON *et al.*, 2015), adquirido gratuitamente no *site* da United States Geological Survey (USGS).

Os cálculos estatísticos, bem como os de DBI, STD e Dureza Total foram feitos nos programas Microsoft Excel 2010, R 3.2.2 e Diagrammes 6.5 (SIMLER, 2015). Os gráficos xy foram gerados no programa Diagrammes 6.5 (SIMLER, *op. cit.*).

Os mapas geológicos, de localização e de curvas de isovalores foram gerados no programa Arc GIS 9.2 (ESRI, 2006), utilizando-se de *shapefiles* referentes à área de estudo e adquiridos gratuitamente no *site* da Mineropar (MINEROPAR, 2005) em escala 1:250.000, sistema UTM e *datum* horizontal SAD 69.

5 ANÁLISE ESTATÍSTICA UNIVARIADA

Os parâmetros físico-químicos das análises foram descritos estatisticamente a partir da obtenção da média, mediana, variância e desvio padrão para cada poço ao longo de um ano de coleta. A relação estatística anual para cada poço estudado está descrita na TABELA 5 e TABELA 6.

6 MODELAMENTO HIDROGEOQUÍMICO

Modelos geoquímicos têm sido intensamente descritos na literatura, como em Appelo & Postma (1993), Nordstrom & Ball (1984), Paschke & van der Heijde (1996) e Plummer *et al.* (1992). De acordo com Zhu & Anderson (2002), os modelos geoquímicos podem ser divididos de acordo com o nível de complexidade.

Os modelos de especiação e solubilidade não levam em conta informação temporal e espacial, desta forma, são chamados de Modelos de Zero Dimensão. Modelos de trajetória de reação simulam reações sucessivas em um sistema, devido ao fluxo ou à massa, incluindo informações temporais nos progressos das reações, no entanto, sem informação espacial. Modelos de transporte de massa contêm informações espaciais e temporais sobre as reações químicas e são ideais para aplicações ambientais, no entanto, são complexos e caros (ZHU & ANDERSON, *op. cit.*).

Para o presente trabalho, aplicou-se o modelamento geoquímico denominado Modelo de Zero Dimensão, ou seja, que não leva em conta informações temporais e espaciais.

POÇOS PROFUNDOS																			
Poço	PARÂMETRO FÍSICO-QUÍMICO																		
	PE	T °C	pH	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺	K ⁺	Fe	Mn	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	N	F ⁻	CO ₂	SiO ₂	DT
P3 Sede n=3*	Média	17,73	7,49	55,58	18,66	5,07	1,64	0,004	0,005	223,8	2,82	0,5	8,18	0,005	1,92	0,007	8,34	7,83	211,9
	Variância	31,41	0,04	166,9	70,09	1,22	0,84	0,003	0	737,7	1,01	0	0,09	0	6,34	0,001	0,37	0,82	6,34
	Desvio Padrão	5,60	0,2	12,92	8,37	1,10	0,92	0,053	0	27,16	1,00	0	0,31	0	0,16	0,0035	0,61	0,90	2,52
P Bac n=3*	Média	17,7	7,38	54,4	28,8	8,39	1,14	0,005	0,005	285,6	5,59	0,5	13,1	0,005	3,27	0,83	9,55	6,26	250,6
	Mediana	17,5	7,38	54,4	28,8	8,39	1,14	0,005	0,005	285,6	5,59	0,5	13,0	0,005	3,27	0,83	9,55	6,26	250,6
	Variância	31,41	0,02	0,01	0,07	3,03	0,03	0	0	0,59	1,82	0	42,2	0	3,10	0,03	3,81	0,48	0,95
	Desvio Padrão	5,60	0,13	0,11	0,26	1,74	0,16	0	0	0,77	1,35	0	6,50	0	1,76	0,16	1,95	0,69	0,98
P Itaj n=3*	Média	17,73	6,53	17,2	6,94	10,43	2,45	0,02	0,005	91,7	4,43	0,5	2,51	0,005	0,69	0,59	11,4	34	70,4
	Variância	31,41	0,003	4,05	6,36	1,09	0,18	0,001	0	36,06	4,15	0	0,85	0	0,1	0,28	28,5	0,85	29,88
	Desvio Padrão	5,60	0,057	2,01	2,52	1,05	0,42	0,03	0	6,01	2,04	0	0,92	0	0,31	0,53	5,38	0,92	5,47
P3 Cap n=3*	Média	17,73	7,66	27,38	17,36	3,90	1,35	0,02	0,005	171,43	1,99	0,5	2,4	0,005	0,61	0,005	4,96	7,32	137,7
	Mediana	17,5	7,64	27,7	17,21	3,88	1,34	0,005	0,005	165	2,2	0,5	2,78	0,005	0,64	0,005	5,68	7,22	131,9
	Variância	31,41	0,03	4,20	7,09	0,22	0,03	0,004	0	158,3	0,91	0	0,49	0	0,02	0	7,73	0,40	105,4
	Desvio Padrão	5,60	0,17	2,05	2,66	0,47	0,18	0,02	0	12,58	0,96	0	0,70	0	0,14	0	2,78	0,63	10,27
P4 Cap n=3*	Média	17,73	7,63	30,8	21,1	4,49	1,53	0,005	0,005	191,6	2,55	0,5	1,82	0,005	0,51	0,11	4,9	5,76	161,5
	Mediana	17,5	7,63	30,8	21,1	4,49	1,53	0,005	0,005	191,6	2,55	0,5	1,82	0,005	0,51	0,11	4,9	5,76	161,58
	Variância	31,41	0,04	6,77	1,81	0,02	0,07	0	0	7,64	0,13	0	0,66	0	0,03	0,02	0,95	55,44	128,48
	Desvio Padrão	5,60	0,21	2,60	1,34	0,15	0,26	0	0	2,76	0,36	0	0,81	0	0,16	0,14	0,98	7,45	11,33
P5 Cap n=3*	Média	17,73	7,59	28,47	16,22	4,79	1,92	0,005	0,005	159,39	2,34	0,5	2,5	0,005	0,74	0,06	6,15	5,15	135,76
	Mediana	17,5	7,59	28,47	16,22	4,79	1,92	0,005	0,005	159,39	2,34	0,5	2,5	0,005	0,74	0,06	6,15	5,15	135,76
	Variância	31,41	0,003	10,31	2,10	2,25	0,002	0	0	11,38	0,05	0	1,34	0	0,08	0,007	9,68	52,89	183,36
	Desvio Padrão	5,60	0,06	3,21	1,45	1,50	0,04	0	0	3,37	0,21	0	1,16	0	0,28	0,08	3,11	7,27	13,54
P16 Sede n=3*	Média	17,73	7,49	37,5	17,25	8,71	0,89	0,005	0,005	208,21	3,07	0,5	5,31	0,005	1,33	0,005	7,91	8,41	162,06
	Mediana	17,5	7,49	37,5	17,25	8,71	0,89	0,005	0,005	208,21	3,07	0,5	5,31	0,005	1,33	0,005	7,91	8,41	162,06
	Variância	31,41	0,008	1,19	48,02	9,64	0,13	0	0	6,41	0,91	0	3,51	0	0,24	0	0,14	0,58	940,48
	Desvio Padrão	5,60	0,09	1,09	6,93	3,10	0,35	0	0	2,53	0,95	0	1,87	0	0,49	0	0,37	0,76	30,67
TOTAL n=21	Média	17,73	7,42	33,37	18,19	6,39	1,46	0,008	0,005	154,02	3,37	0,5	4,75	0,005	1,23	0,25	7,72	10,75	164,32
	Mediana	17,5	7,53	30	18,67	5,22	1,34	0,005	0,005	153,9	2,83	0,5	3,08	0,005	0,84	0,008	7,78	7,93	161,58
	Variância	31,41	0,15	135,07	52,14	7,94	0,24	0,008	0	2284,9	2,70	0	19,60	0	1,20	0,16	13,63	110,87	2670,11
	Desvio Padrão	5,60	0,39	11,62	7,22	2,82	0,49	0,009	0	47,80	1,64	0	4,43	0	1,09	0,40	3,69	10,53	51,67

TABELA 5. Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos dos poços profundos. Parâmetros em mg/L, exceto pH e temperatura. PE: Parâmetro estatístico. *Apesar do baixo número de amostragem para cada poço individualmente, considera-se a média anual dos parâmetros físico-químicos como sendo a média aritmética nos meses de setembro e novembro de 2014, e março de 2015.

POÇOS SUPERFICIAIS																			
Poço	PARÂMETRO FÍSICO-QUÍMICO																		
	PE	T °C	pH	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺	K ⁺	Fe	Mn	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	N	F	CO ₂	SiO ₂	DT
FONTE n=8	Média	17,34	7,23	37,69	24,54	5,18	5,47	0,02	0,005	212	12,60	0,5	4,90	0,005	1,21	0,01	13,24	2,61	192,28
	Mediana	17,2	7,25	37,87	21,51	4,54	1,63	0,005	0,005	210	4,62	0,5	5,13	0,005	1,31	0,005	11,76	2,63	185,19
	Variância	28,61	0,03	9,03	21,33	1,74	77,83	0,001	0	1620	363,9	0	1,27	0	0,11	0,0001	20,64	6,07	177,09
	Desvio Padrão	5,35	0,17	3,00	4,62	1,32	8,82	0,04	0	40,25	19,08	0	1,13	0	0,33	0,01	4,54	2,46	13,31
P1 n=7	Média	17,34	4,45	4,12	4,67	10,45	9,29	0,1	0,07	3	20,62	1,26	32,18	0,029	7,47	0,049	38,75	1,90	29,08
	Mediana	17,2	4,34	4,16	4,33	10,68	8,91	0,12	0,08	0	18,95	0,5	35,14	0,005	8,26	0,06	36,1	1,09	27,08
	Variância	28,61	0,15	0,77	2,49	3,36	2,95	0,005	0,0006	36	26,85	2,33	92,47	0,002	5,28	0,001	199,74	4,32	60,63
	Desvio Padrão	5,35	0,38	0,88	1,58	1,83	1,72	0,07	0,03	6	5,18	1,53	9,62	0,05	2,30	0,03	14,13	2,08	7,79
P2 n=7	Média	17,56	4,78	4,63	5,33	12,41	6,79	0,046	0,026	27,13	15,89	0,78	21,69	0,015	5,14	0,006	24,29	2,07	33,14
	Mediana	17,2	4,71	5,1	4,16	11,63	6,72	0,04	0,03	22	15,77	0,5	19,98	0,005	4,52	0,005	23,35	0,5	29,4
	Variância	32,48	0,04	1,27	8,41	8,48	2,58	0,002	0,0003	470,07	11,62	0,39	101,59	0,0002	6,13	0,000005	25,78	7,19	198,95
	Desvio Padrão	5,70	0,20	1,13	2,90	2,91	1,61	0,04	0,017	21,68	3,41	0,63	10,08	0,014	2,48	0,002	5,08	2,68	14,11
P3 n=8	Média	17,66	5,43	4,87	3,11	9,88	3,28	0,26	0,06	44,73	5,22	0,65	2,28	0,009	0,80	0,036	42,14	2,48	24,56
	Mediana	17,2	5,41	4,7	2,63	9,12	3,04	0,28	0,005	44,05	4,37	0,5	2,43	0,005	0,86	0,005	32,18	1,84	18,61
	Variância	31,62	0,02	1,22	10,03	5,41	3,90	0,06	0,01	284,00	5,16	0,16	5,87	0,00009	0,39	0,004	293,83	6,30	162,95
	Desvio Padrão	5,62	0,14	1,11	3,17	2,33	1,98	0,25	0,11	16,85	2,27	0,40	2,42	0,009	0,63	0,06	17,14	2,51	12,77
P4 n=6	Média	17,58	6,43	12,88	4,73	4,39	5,23	0,05	0,005	59,06	3,21	0,5	7,49	0,005	2,11	0,05	9,14	1,92	50,43
	Mediana	17,2	6,15	12,03	4,89	3,68	5,58	0,04	0,005	55,5	3,26	0,5	9,02	0,005	2,36	0,005	11,01	1,77	45,74
	Variância	33,74	0,18	15,06	0,96	3,91	0,94	0,003	0	213,19	0,47	0	11,15	0	1,27	0,003	8,85	2,96	167,11
	Desvio Padrão	5,81	0,42	3,88	0,98	1,98	0,97	0,06	0	14,60	0,68	0	3,34	0	1,12	0,05	2,98	1,72	12,93
P5 n=8	Média	17,66	5,30	6,07	4,71	13,77	1,80	0,10	0,16	33,36	14,05	4,13	12,46	0,005	2,84	0,005	43,60	2,95	34,07
	Mediana	17,2	5,35	6,52	4,52	15,53	1,66	0,11	0,18	30	12,1	4,38	10,96	0,005	2,62	0,005	43,54	2,19	31,00
	Variância	31,62	0,01	1,31	2,99	10,25	0,39	0,007	0,007	155,39	28,02	14,45	41,32	0	2,80	0	41,07	8,50	59,24
	Desvio Padrão	5,62	0,11	1,14	1,73	3,20	0,62	0,084	0,086	12,47	5,29	3,80	6,43	0	1,67	0	6,41	2,92	7,70
P6 n=8	Média	17,83	5,24	1,67	1,00	1,52	0,57	0,18	0,006	8,01	1,53	0,76	0,14	0,005	0,18	0,04	21,54	3,02	8,01
	Mediana	17,8	5,16	1,05	0,71	1,45	0,67	0,13	0,005	5,31	0,83	0,5	0,05	0,005	0,1	0,005	19,02	2,45	5,31
	Variância	30,16	0,06	4,02	0,92	0,31	0,13	0,02	0,000003	67,63	6,59	0,24	0,07	0	0,07	0,005	88,45	8,90	67,63
	Desvio Padrão	5,49	0,25	2,01	0,96	0,56	0,37	0,13	0,002	8,22	2,57	0,49	0,27	0	0,26	0,07	9,40	2,98	8,22
P7 n=1	**	14,6	5,04	8,51	2,77	4,62	3,41	0,01	0,16	36	6,71	0,5	7,96	0,005	1,8	0,005	34,87	7,25	32,17
P8 n=8	Média	17,83	5,14	2,54	1,18	14,04	11,3	0,11	0,01	15,50	19,17	4,72	8,33	0,005	2,02	0,005	29,80	2,20	10,61
	Mediana	17,8	5,08	2,35	1,05	13,59	10,72	0,1	0,005	15,5	18,72	5,64	8,18	0,005	2,00	0,005	27,32	0,87	9,51
	Variância	30,16	0,08	2,18	0,21	10,17	8,21	0,007	0,0002	104,16	11,68	13,66	5,92	0	0,38	0	183,6	5,68	23,90
	Desvio Padrão	5,49	0,28	1,48	0,46	3,19	2,86	0,08	0,014	10,21	3,42	3,70	2,43	0	0,62	0	13,55	2,38	4,89

POÇOS SUPERFICIAIS																			
Poço	PARÂMETRO FÍSICO-QUÍMICO																		
	PE	T °C	pH	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺	K ⁺	Fe	Mn	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	N	F	CO ₂	SiO ₂	DT
P9 n=7	Média	17,88	5,95	16,37	11,13	4,59	4,58	0,13	0,005	86,4	6,49	0,5	21,71	0,02	5,05	0,008	27,82	0,40	84,61
	Mediana	17,8	5,78	17,74	11,18	4,66	4,46	0,09	0,005	84	5,43	0,5	27,85	0,005	6,3	0,005	33,13	0,5	90,68
	Variância	30,85	0,12	11,60	5,21	0,04	6,16	0,02	0	995,3	6,35	0	107,0	0,0008	6,00	0,00004	169,9	0,05	274,91
	Desvio Padrão	5,55	0,35	3,41	2,28	0,20	2,48	0,14	0	31,55	2,52	0	10,34	0,03	2,45	0,007	13,04	0,22	16,58
P10 n=6	Média	17,7	5,64	8,47	2,60	4,42	7,70	0,08	0,005	32,67	3,58	0,5	16,47	0,005	3,80	0,02	10,59	5,79	31,32
	Mediana	17,75	5,53	7,41	2,71	4,39	3,82	0,07	0,005	30	3,66	0,5	15,65	0,005	3,75	0,005	9,78	4,42	32,27
	Variância	31,17	0,16	7,71	1,20	0,13	83,8	0,006	0	259,07	2,93	0	20,28	0	1,01	0,0003	30,13	36,4	81,01
	Desvio Padrão	5,58	0,4	2,78	1,10	0,35	9,15	0,08	0	16,10	1,71	0	4,50	0	1,0	0,02	5,49	6,03	9,00
P11 n=6	Média	18,28	5,57	12,14	6,27	12,03	8,62	0,16	0,005	46,27	16,3	12,12	13,66	0,005	3,36	0,005	28,11	1,8	55,25
	Mediana	18,35	5,47	8,33	5,94	12,14	8,85	0,07	0,005	47,54	15,8	12,31	13,97	0,005	3,23	0,005	23,98	0,5	47,34
	Variância	28,82	1,24	129,4	3,33	0,25	0,86	0,03	0	2015,1	13,2	3,44	6,02	0	0,58	0	335,5	8,68	1027,95
	Desvio Padrão	5,37	1,16	11,38	1,82	0,50	0,93	0,18	0	44,89	3,63	1,86	2,45	0	0,76	0	18,32	2,95	32,06
P12 n=1	**	16,1	7,02	10,94	5,86	0,93	9,6	0,16	0,005	59,3	3,15	0,5	1,81	0,13	0,45	0,005	6,71	4,92	50,59
P13 n=7	Média	18,49	5,25	3,35	2,46	6,51	6,17	0,10	0,02	23,99	6,97	0,5	10,01	0,009	2,37	0,03	15,29	1,58	18,11
	Mediana	18,35	5,24	3,12	1,78	6,00	6	0,05	0,01	23,25	6,21	0,5	9,02	0,005	2,15	0,005	15,54	0,5	14,41
	Variância	28,21	0,01	0,85	1,58	2,45	1,59	0,01	0,0004	48,27	14,5	0	28,20	0,0001	1,39	0,002	24,66	3,74	53,16
	Desvio Padrão	5,31	0,09	0,92	1,26	1,57	1,26	0,12	0,02	6,95	3,81	0	5,31	0,01	1,18	0,05	4,97	1,93	7,29
P14 n=6	Média	18,66	5,53	6,56	1,53	8,02	1,73	0,08	0,006	29	7,28	0,5	6,40	0,005	1,88	0,16	18,31	1,07	22,25
	Mediana	19	5,49	6,99	1,65	8,02	1,73	0,09	0,005	30	5,13	0,5	6,63	0,005	1,89	0,05	17,66	0,5	22,82
	Variância	27,58	0,09	3,16	0,43	0,82	0,27	0,003	0,00001	188,67	25,8	0	0,91	0	0,23	0,06	21,49	1,29	43,19
	Desvio Padrão	5,25	0,30	1,78	0,66	0,91	0,52	0,06	0,003	13,74	5,08	0	0,95	0	0,48	0,25	4,64	1,14	6,57
P15 n=5	Média	18,66	5,69	18,35	11,59	5,44	6,49	0,14	0,019	88,67	10,0	10,26	11,32	0,07	2,81	0,07	57,77	1,27	92,10
	Mediana	19	5,73	20,25	9,58	5,49	6,6	0,05	0,005	79,52	10,7	11,48	12,73	0,03	2,94	0,01	51,4	0,5	87,62
	Variância	28,2	0,05	46,25	20,06	0,27	0,60	0,04	0,0006	1790,7	20,9	34,3	7,74	0,01	0,23	0,009	496,9	4,03	1150,8
	Desvio Padrão	5,31	0,22	6,80	4,48	0,51	0,77	0,19	0,02	42,32	4,57	5,86	2,78	0,11	0,48	0,09	22,29	2,01	33,92
TOTAL n=81	Média	17,75	5,53	9,14	5,53	7,89	5,53	0,12	0,03	47,52	9,89	2,50	10,91	0,01	2,65	0,03	27,28	2,43	50,25
	Mediana	18,3	5,39	5,55	3,61	7,48	4,84	0,08	0,005	30,25	7,76	0,5	8,66	0,005	2,24	0,005	23,35	0,5	34,4
	Variância	4,33	0,51	89,30	38	20,27	21,15	0,02	0,003	2785,8	64,67	15,88	86,35	0,001	4,58	0,005	295,74	8,27	2242,66
	Desvio Padrão	2,08	0,71	9,45	6,16	4,50	4,60	0,13	0,06	52,78	8,04	4	9,29	0,03	2,14	0,07	17,20	2,88	47,36

TABELA 6. Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos dos poços superficiais. PE: Parâmetro estatístico. Dados em mg/L, exceto temperatura e pH.

** Poços com número de amostragem insuficiente para descrição estatística.

6.1 MODELOS DE ESPECIAÇÃO E SOLUBILIDADE (ZERO DIMENSÃO)

A fundamentação teórica e os cálculos utilizados em modelamento hidrogeoquímico de especiação e solubilidade são descritos a seguir e podem ser vistos em Krauskopf (1972), Anderson & Crerar (1993), Anderson (1996), Hem (1985) e Zhu & Anderson (2002).

Modelos geoquímicos de especiação e solubilidade permitem a obtenção das concentrações e atividades das espécies iônicas e moleculares em solução, índices de saturação com respeito aos minerais teoricamente existentes no sistema e reações que devem ocorrer para o sistema atingir equilíbrio.

Considera-se um sistema fechado, estático e que se comporta como um vaso de precipitados. Esses modelos servem como base para modelamentos de trajetória e reação e de transporte de massa. Cálculos de equilíbrio são também usados para avaliar taxas cinéticas como função de desequilíbrio químico.

Utiliza-se, em programas de modelamento hidrogeoquímico, algoritmos fundamentados nas leis da cinética e termodinâmica. Os resultados obtidos são aproximados com relação à situação real, e nunca representações exatas, tendo em vista a discrepância entre sistemas termodinâmicos e sistemas reais.

O objetivo de modelos geoquímicos é tentar representar sistemas naturais e reais aplicando-se cálculos que se referem a modelos termodinâmicos de sistemas incompletos, onde nenhuma substância muda com o tempo. Em sistemas naturais, no entanto, tem-se um sistema localizado e composto por rochas, solo e fluidos em várias combinações que mudam rapidamente ou lentamente com o tempo, com ocorrências de áreas com equilíbrio local. As mudanças ocorrem com o fluxo de fluidos que proporciona reações químicas com as rochas e o solo.

Como exemplo de equilíbrio local, tem-se a dissolução da calcita, onde o cálcio e o carbonato e outros íons podem estar em equilíbrio ou muito próximos do equilíbrio entre eles, enquanto a solução está insaturada. Considerando o processo de precipitação da calcita como um número separado de passos, cada passo está muito próximo do equilíbrio, podendo-se aplicar os princípios da termodinâmica para cada um. Portanto, em pequenas partes (em equilíbrio) de um sistema natural podem ser aplicados os princípios da termodinâmica.

Outra limitação do modelamento é a impossibilidade de prever a rapidez em que os processos de dissolução ou precipitação ocorrerão ou se ocorrerão realmente. Para determinar o sentido em que a reação pode ocorrer, deve-se determinar a energia por mole de cada produto e reagente. Nos casos em que os produtos têm mais energia que os reagentes, a reação ocorrerá para a esquerda e vice-versa.

Assim, como a termodinâmica aplica-se apenas a estados de equilíbrio, modelos geoquímicos aplicam-se a áreas de equilíbrio local, portanto, o modelamento só pode ser aplicado com sucesso em sistemas naturais que possuem áreas em equilíbrio, o que é difícil determinar.

Sistemas mecânicos perdem seu potencial de energia espontaneamente e sistemas químicos perdem espontaneamente outro tipo de energia (Energia de Gibbs).

6.1.1 Energia Livre de Gibbs

Considerando-se que as reações ocorrem em determinada pressão e temperatura, a energia apropriada para descrever a magnitude da concentração dos íons e complexos iônicos em seu estado mais estável é a Energia de Gibbs (G°). Sistemas em que $G^\circ \text{Ca}^{2+} + G^\circ \text{CO}_3^{2-} > G^\circ \text{CaCO}_{3(s)}$, por exemplo, ocorrerá precipitação de calcita até o ponto de equilíbrio da reação, tendo em vista a maior energia livre dos reagentes. Nos casos de maior energia livre dos produtos, a reação tenderá a ocorrer para o sentido dos reagentes.

6.1.2 Atividade iônica

Para obter a diferença entre o caráter de solução ideal em seu estado padrão e estado real, levando em conta as forças eletrostáticas interiônicas, deve-se introduzir um fator denominado coeficiente de atividade, que converte a forma simples na verdadeira atividade da substância (TABELA 7).

SUBSTÂNCIA	COEFICIENTE DE ATIVIDADE
Soluções sólidas e líquidas	$a_i = X_i \gamma_{Ri}$
Soluções gasosas	$a_i = P_i \gamma_{fi}$
Soluções aquosas	$a_i = m_i \gamma_{Hi}$

TABELA 7. Coeficiente de atividade utilizado na conversão da atividade de cada substância. a_i é a atividade da substância; X_i é a fração molal; m_i é a molalidade; P_i é a pressão parcial; f_i é a fugacidade; γ_{Ri} , γ_{fi} e γ_{Hi} são os fatores de correção.

Para o cálculo do coeficiente de atividade para espécies iônicas, utiliza-se a equação de Debye-Hückel:

$\log \gamma_{Hi} = -Az^2i \frac{\sqrt{I}}{1 + B\tilde{a}\sqrt{I}}$, onde A e B são constantes que dependem da temperatura; $\tilde{a}$ é parâmetro correspondente ao raio do íon. A força iônica I é definida por: $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$, sendo m_i a molalidade da espécie iônica i , e z_i é a carga do íon.

6.1.3 Produto de solubilidade e índices de saturação

Produto de solubilidade é a constante de equilíbrio da reação (K_{ps}) determinada em experimentos. No caso da calcita o K_{ps} é igual a $10^{-9,971}$.

Determinando-se a atividade iônica das substâncias e obtendo-se o produto de solubilidade da reação, pode-se obter o grau de equilíbrio entre os minerais e a solução, de acordo com $IS = \log \Omega$, onde Ω é a razão (PAI/K_{ps}). PAI é o produto de atividade iônica do mineral e IS é o índice de saturação com relação ao mineral.

PAI é obtido através de: $K_{PAI (Calcita)} = [\gamma_{Ca^{2+}} (Ca^{2+})] \cdot [\gamma_{CO_3^{2-}} (CO_3^{2-})]$

$$K_{PAI (Dolomita)} = [\gamma_{Mg^{2+}} (Mg^{2+})] \cdot [\gamma_{Ca^{2+}} (Ca^{2+})] \cdot [\gamma_{CO_3^{2-}} (CO_3^{2-})^2]$$

Quando $IS > 0$, o mineral está em desequilíbrio com a solução e tenderá a precipitar. Nos casos de $IS < 0$ e $IS = 0$, o mineral será dissolvido e está em equilíbrio com a solução, respectivamente.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA

A caracterização hidrogeoquímica foi feita pela classificação em diagrama triangular geoquímico. Esta classificação apresenta, de forma sucinta, os agrupamentos de cátions e ânions predominantes em porcentagens de meq/L.

Como pode-se notar na FIGURA 3, os poços profundos apresentam um padrão característico de águas de regiões carbonáticas, ou seja, com predominância dos íons bicarbonato e cálcio + magnésio, como relatado em trabalhos de Hindi (1999), Rosa Filho *et al.* (2010 e 2011), Mendes *et al.* (2002), entre outros. As águas são classificadas como bicarbonatadas cálcicas-magnesianas.

Nos poços superficiais (FIGURA 2), entretanto, observa-se uma distribuição das amostras com predominância entre as espécies bicarbonatadas e cloretadas. Entre os cátions, da mesma forma, ocorre um predomínio de águas cálcicas magnesianas, com forte ocorrência de amostras com concentração em metais alcalinos (Na^+ e K^+) suficientemente elevada para atribuir nome às águas, que foram classificadas como bicarbonatadas cálcicas-magnesianas, bicarbonatadas sódicas-potássicas, cloretadas sódicas-potássicas, sulfatadas e cloretadas cálcicas-magnesianas.

O padrão incomum observado nas amostras dos poços superficiais pode estar relacionado às práticas de agricultura, fertilização de solos, pecuária, efluentes domésticos e industriais lançados no ambiente, dejetos de morcegos em cavernas e outros, como discutido nos capítulos a seguir.

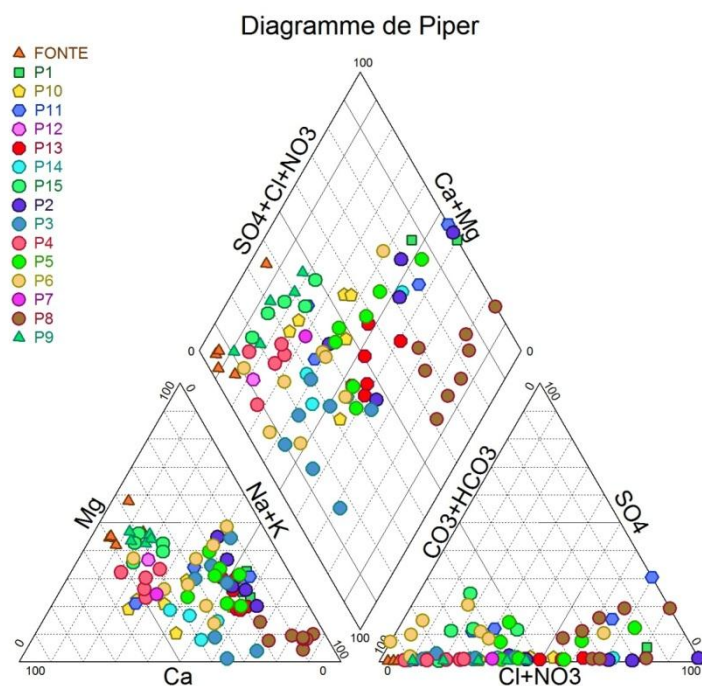


FIGURA 2. Classificação das águas dos poços superficiais estudados segundo Diagrama de Piper (1944) (n = 81).

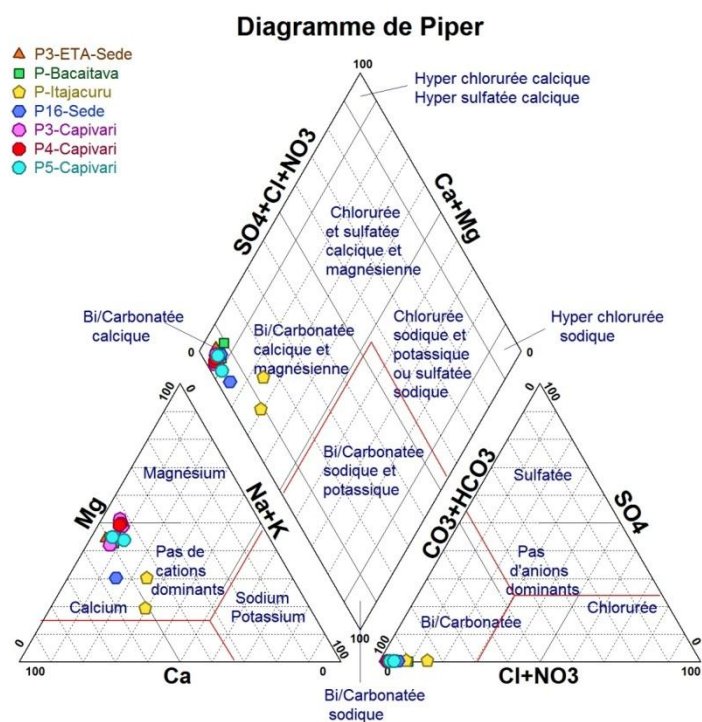


FIGURA 3. Classificação das águas dos poços profundos em diagrama triangular de Piper (1944) (n = 14).

7.2 ANÁLISE DO ÍNDICE DE SATURAÇÃO DOS MINERAIS

Mesmo obtendo-se um IS de precisão, nem todos os minerais que estão indicados como supersaturados nos cálculos ocorrem realmente no sistema, e, se ocorrerem na forma de precipitados, não é possível estimar a taxa em que o processo está se desenvolvendo, nem a quantidade de minerais envolvidos (ZHU & ANDERSON, 2002; HEM, 1985). Cálculos de IS são feitos para minerais puros, e os minerais que ocorrem na natureza podem apresentar composições complexas e características distintas dos considerados nos cálculos de modelamento, incluindo granulometria, cristalinidade e estrutura (ZHU & ANDERSON, *op. cit.*). Portanto, o IS indica quais minerais e reações possíveis de ocorrerem no sistema e quais são impossíveis, assim, espécies que apresentam-se supersaturadas ($IS > 0$) ou insaturadas ($IS < 0$) nas análises físico-químicas podem não precipitar ou não serem dissolvidas em solução devido a restrições cinéticas (ZHU & ANDERSON, *op. cit.*). Apesar das limitações, os IS são uma ótima base para modelamento de trajetória e reação e balanço inverso de massa, ambos não objetivados nesse trabalho.

A solubilidade da calcita em aquíferos é controlada pelo pH, pCO_2 , temperatura, granulometria e concentração dos íons componentes, sendo o último produto da natureza do fluxo em contato com a rocha (KRAUSKOPF, 1972; ZHU & ANDERSON, 2002). Estudos de Deines *et al.* (1974) indicam que águas com fluxos de conduto, com tempo de residência no reservatório de dias ou semanas, apresentam-se subsaturadas com relação à calcita, ao passo que soluções aquosas com fluxos difusos, com tempo de residência de meses no reservatório, apresentam-se saturadas ou supersaturadas com relação ao carbonato de cálcio.

A dissolução de magnésio das rochas não é rapidamente reversível, ou seja, o precipitado que se forma com a dissolução de rocha dolomítica pode ser puramente calcita. A concentração de magnésio na água tende a aumentar até que uma razão maior $[Mg]/[Ca]$ seja alcançada. Portanto, precipitação de dolomita em condições ambientais não é comum, devido à maior solubilidade em relação à calcita em mesmas condições de pCO_2 (YANAT'EVA, 1954). Os processos de dissolução da dolomita e gipsita e precipitação da calcita em ambientes de rochas carbonáticas é termodinamicamente favorável até que seja alcançado o limite de

solubilidade da gipsita. Desta forma, em águas naturais em que ocorre o equilíbrio com gipsita, também ocorre saturação em calcita (ZHU & ANDERSON, 2002).

Observa-se um padrão de razão Mg/Ca típico de ambientes dolomíticos nas amostras estudadas, com razões entre 0,38 e 1,19 nos poços profundos e entre 0,0035 e 4,38 nos poços superficiais (FIGURA 4), conferindo às águas um caráter cálcico-magnesiano (SCANLON, 1989).

Como observado nas tabelas 8, 9, 10 e 11, os minerais que podem ocorrer como precipitados na área estudada são a calcita, dolomita, aragonita, calcedônia, $F(OH)_3$, goethita, hematita, quartzo e $SiO_{2(am)}$. Constata-se que a calcita, dolomita e aragonita apresentam-se com maior IS em águas com profundidade ≥ 32 m (FIGURA 5), indicando a baixa taxa de infiltração anual de água da chuva para o aquífero cárstico e maior tempo de contato entre a água e a rocha.

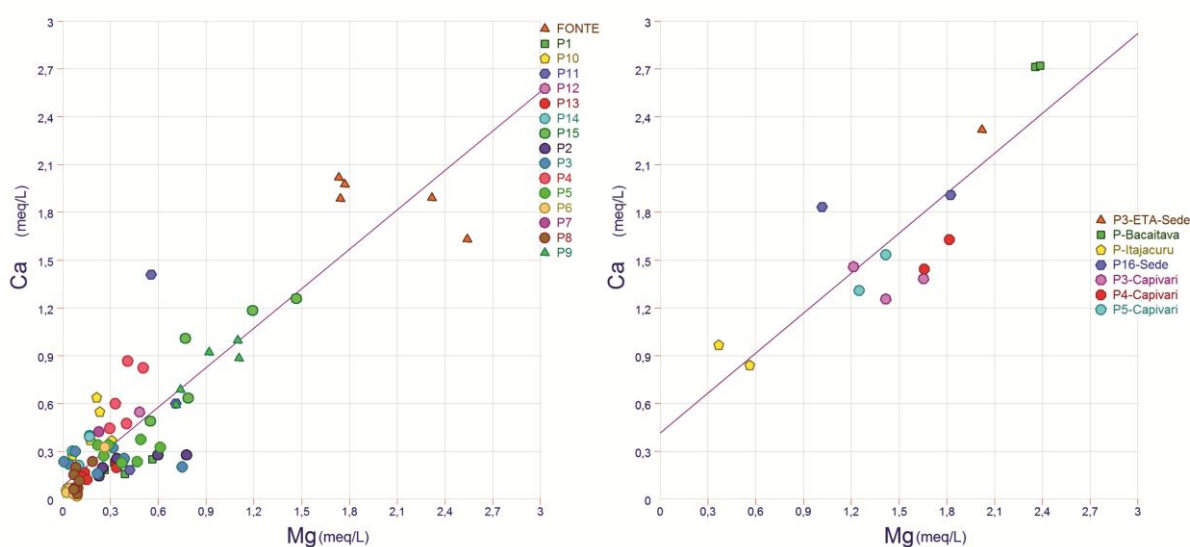


FIGURA 4. Razão Mg/Ca dos poços superficiais (n = 81), à esquerda, e poços profundos (n = 14), à direita. $R^2 = 0,79$ e $0,73$, respectivamente.

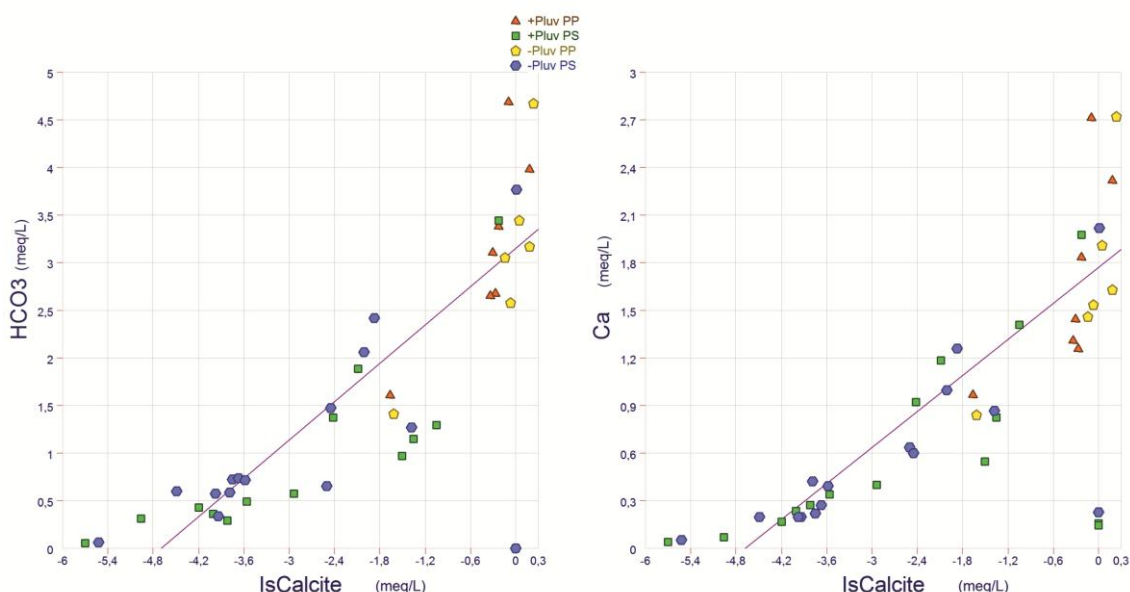


FIGURA 5. IS da calcita em função da concentração (meq/L) de HCO_3^- (à esquerda) e de Ca^{2+} (à direita). PP representa as amostras dos poços com profundidade ≥ 32 m; PS refere-se às amostras dos poços com profundidade ≤ 11 m; as abreviações +Pluv e -Pluv representam meses de relativamente elevada (dezembro e setembro) e baixa (julho e agosto) pluviosidade na área de estudo, respectivamente. As duas amostras dos poços superficiais próximas da saturação representam a surgência natural da área de estudo (FONTE), podendo indicar composição do aquífero profundo. $R^2 = 0,8$ e $0,81$, respectivamente. ($n = 43$).

Em tempos de baixa pluviosidade na região (julho e agosto), considerando-se apenas os poços superficiais, há maior concentração dos íons componentes da calcita em relação aos meses com maior pluviosidade (setembro e dezembro), como indicado na FIGURA 6. Este padrão, no entanto, é pouco refletido nos poços profundos (FIGURA 7).

Sugere-se, a partir dessas observações, menor diluição dos componentes da calcita, dolomita e aragonita nos meses menos chuvosos, devido à menor contribuição de água da chuva.

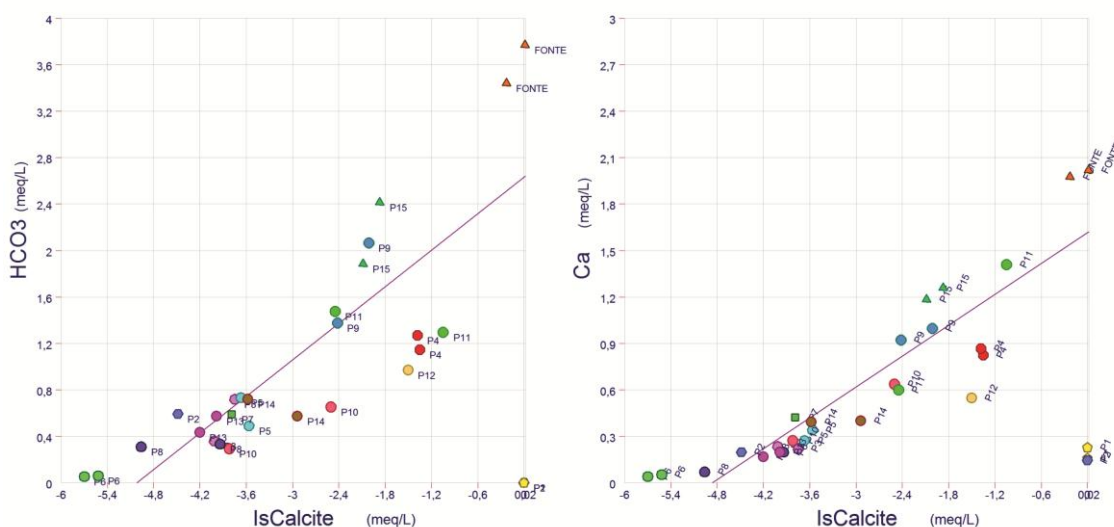


FIGURA 6. Índice de saturação da calcita em função da concentração de HCO_3^- e de Ca^{2+} nos poços superficiais ($n = 16$). Os símbolos duplicados representam as duas condições de pluviosidade no ano em um mesmo poço, sendo que entre ambos o de maior concentração em HCO_3^- e Ca^{2+} equivale à amostra mais representativa das condições dos meses de menor precipitação de chuva. Símbolos não duplicados indicam ausência de amostragem nos meses com baixa pluviosidade ou resultados insatisfatórios de DBI. $R^2 = 0,82$ e $0,70$, respectivamente.

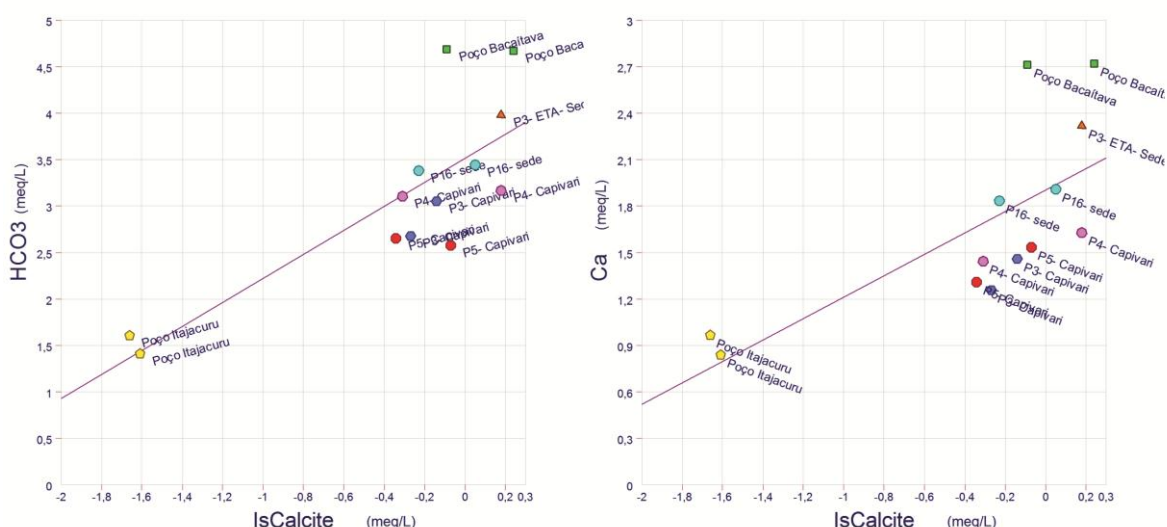


FIGURA 7. Índice de saturação da calcita em função da concentração de HCO_3^- e de Ca^{2+} nos poços profundos ($n = 13$). Símbolos duplicados representam as duas condições de pluviosidade no ano em um mesmo poço. Símbolos não duplicados indicam ausência de amostragem nos meses com baixa pluviosidade ou resultados insatisfatórios de DBI. $R^2 = 0,65$ e $0,51$, respectivamente.

POÇOS SUPERFICIAIS											
Poço	ÍNDICE DE SATURAÇÃO										
	Calcita	Dolomita	Anidrita	Aragonita	Calcedônia	F(OH) ₃	Goethita	Gipsita	Hematita	Quartzo	SiO _{2(am)}
FONTE	-0,36	-0,72	-4,44	-0,50	-1,79	1,50	7,15	-4,06	16,28	-1,34	-2,65
P1	-	-	-5,39	-	-1,79	-7,35	-1,70	-5,01	-1,42	-1,34	-2,65
P2	-	-	-5,40	-	-0,64	-7,12	-1,56	-4,99	-1,16	-0,19	-1,51
P3	-4,14	-9,73	-5,15	-4,29	-0,69	-3,66	1,90	-4,75	5,77	-0,24	-1,57
P4	-1,50	-3,20	-4,70	-1,65	-0,78	0,94	6,50	-4,30	14,96	-0,32	-1,65
P5	-3,70	-7,57	-5,03	-3,85	-0,58	-3,92	1,64	-4,62	5,25	-0,12	-1,45
P6	-5,74	-11,65	-5,80	-5,89	-1,79	-4,31	1,33	-5,43	4,64	-1,34	-2,65
P7	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
P8	-5,73	-11,33	-5,66	-5,88	-1,79	-4,88	0,76	-5,29	3,50	-1,34	-2,65
P9	-2,54	-5,05	-4,69	-2,69	-1,79	-2,68	2,96	-4,31	7,90	-1,34	-2,65
P10	-3,96	-8,47	-5,09	-4,08	-1,79	-3,65	2,00	-4,71	5,97	-1,34	-2,65
P11	-1,21	-2,81	-3,13	-1,36	-0,66	0,63	6,19	-2,72	14,34	-0,20	-1,53
P12	-1,64	-3,34	-4,85	-1,80	-0,76	1,24	6,80	-4,45	15,56	-0,30	-1,63
P13	-4,30	-8,64	-5,30	-4,45	-1,79	-3,93	1,71	-4,92	5,40	-1,34	-2,65
P14	-3,05	-6,43	-4,94	-3,20	-1,79	-2,08	3,57	-4,56	9,11	-1,34	-2,65
P15	-2,71	-5,38	-3,13	-2,86	-1,79	-2,70	2,94	-2,75	7,86	-1,34	-2,65

TABELA 8. Índice de saturação dos minerais susceptíveis a ocorrerem como precipitados na área de estudo. Amostragem feita nos poços superficiais nos meses de dezembro e setembro de 2014 (maior pluviosidade do ano). O X nos campos indica ausência de amostras nos meses chuvosos, e – indica que o mineral está ausente no sistema.

POÇOS SUPERFICIAIS											
Poço	ÍNDICE DE SATURAÇÃO										
	Calcita	Dolomita	Anidrita	Aragonita	Calcedônia	F(OH) ₃	Goethita	Gipsita	Hematita	Quartzo	SiO _{2(aq)}
FONTE	-0,19	-0,49	-4,48	-0,35	-0,60	0,66	6,11	-4,04	14,48	-0,14	-1,48
P1	-	-	-5,21	-	-1,28	-7,19	-1,48	-4,85	-0,98	-0,83	-2,13
P2	-4,66	-9,27	-5,30	-4,81	-0,95	-7,34	-1,88	-4,87	-1,81	-0,48	-1,83
P3	-3,93	-8,68	-5,22	-4,08	-0,99	-5,53	-0,07	-4,78	1,81	-0,52	-1,87
P4	-1,56	-3,49	-4,71	-1,72	-1,09	-0,87	4,59	-4,27	11,13	-0,62	-1,97
P5	-3,85	-7,76	-5,17	-4,00	-0,78	-5,54	-0,08	-4,73	1,78	-0,32	-1,67
P6	-5,63	-11,66	-5,75	-5,78	-0,58	-4,56	0,95	-5,34	3,85	-0,12	-1,46
P7	-3,95	-8,20	-4,95	-4,11	-0,57	-5,89	-0,38	-4,54	1,20	-0,11	-1,45

POÇOS SUPERFICIAIS											
Poço	ÍNDICE DE SATURAÇÃO										
	Calcita	Dolomita	Anidrita	Aragonita	Calcedônia	F(OH) ₃	Goethita	Gipsita	Hematita	Quartzo	SiO _{2 (aq)}
P8	-4,10	-8,61	-5,27	-4,25	-0,64	-3,32	2,19	-4,85	6,34	-0,18	-1,52
P9	-2,13	-4,20	-4,66	-2,28	-3,84	-3,44	2,18	-4,27	6,33	-3,38	-4,70
P10	-2,67	-5,83	-4,80	-2,82	-0,30	-2,96	2,55	-4,38	7,06	0,17	-1,17
P11	-2,57	-5,10	-3,47	-2,72	-3,82	-1,76	3,80	-3,07	9,56	-3,36	-4,69
P12	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
P13	-4,10	-7,95	-5,27	-4,25	-3,84	-5,65	-0,03	-4,88	1,91	-3,38	-4,70
P14	-3,66	-7,62	-4,93	-3,81	-1,06	-4,50	1,21	-4,57	4,41	-0,61	-1,91
P15	-2,01	-3,92	-4,60	-2,16	-3,84	-3,52	2,09	-4,22	6,16	-3,38	-4,70

TABELA 9. Índice de saturação dos minerais susceptíveis a ocorrerem como precipitados na área de estudo. Amostragem feita nos poços superficiais nos meses de julho, fevereiro, agosto e outubro de 2014 (menores pluviosidades do ano). O X nos campos indica ausência de amostras dos meses com baixa pluviosidade, e – indica que o mineral não ocorre no sistema.

POÇOS PROFUNDOS											
Poço	ÍNDICE DE SATURAÇÃO										
	Calcita	Dolomita	Anidrita	Aragonita	Calcedônia	F(OH) ₃	Goethita	Gipsita	Hematita	Quartzo	SiO _{2 (aq)}
P3-ETA-Sede	0,15	0,28	-4,40	0,00	-0,55	0,83	6,47	-4,02	14,92	-0,10	-1,42
P-Bacaitava	-0,11	-0,27	-4,38	-0,26	-0,69	0,29	5,86	-3,98	13,68	-0,23	-1,56
P-Itajacuru	-1,67	-3,75	-4,64	-1,82	0,08	-1,68	3,88	-4,24	9,73	0,54	-0,79
P3-Capivari	-0,28	-0,50	-4,60	-0,43	-0,62	0,94	6,50	-4,20	14,96	-0,17	-1,50
P4-Capivari	-0,33	-0,59	-4,56	-0,48	-1,76	0,73	6,29	-4,16	14,54	-1,30	-2,63
P5-Capivari	-0,36	-0,76	-4,58	-0,51	-3,82	0,84	6,40	-4,18	14,76	-3,36	-4,69
P16-Sede	-0,25	-0,75	-4,46	-0,40	-0,56	0,62	6,18	-4,06	14,32	-0,10	-1,43

TABELA 10. Índice de saturação dos minerais susceptíveis a ocorrerem como precipitados na área de estudo. Amostragem feita nos poços profundos nos meses de setembro e março de 2014 (meses com maior pluviosidade).

POÇOS PROFUNDOS											
Poço	ÍNDICE DE SATURAÇÃO										
	Calcita	Dolomita	Anidrita	Aragonita	Calcedônia	F(OH) ₃	Goethita	Gipsita	Hematita	Quartzo	SiO ₂ (aq)
P3-ETA-Sede	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
P-Bacaitava	0,10	0,19	-4,36	-0,05	-0,65	0,63	6,28	-3,99	14,54	-0,20	-1,51
P-Itajacuru	-1,72	-3,58	-4,68	-1,87	0,06	-1,53	4,12	-4,31	10,21	0,51	-0,80
P3-Capivari	-0,25	-0,54	-4,52	-0,40	-0,63	1,60	7,27	-4,15	16,52	-0,18	-1,49
P4-Capivari	0,05	0,18	-4,51	-0,10	-0,44	0,90	6,55	-4,13	15,08	0,01	-1,30
P5-Capivari	-0,19	-0,38	-4,51	-0,34	-0,47	0,83	6,48	-4,13	14,94	-0,02	-1,33
P16-Sede	-0,07	-0,13	-4,46	-0,22	-0,53	0,75	6,40	-4,08	14,78	-0,08	-1,39

TABELA 11. Índice de saturação dos minerais susceptíveis a ocorrerem como precipitados na área de estudo. Amostragem feita nos poços profundos nos meses de março e novembro (meses com menor pluviosidade entre as amostras de poços profundos). O X nos campos indica ausência de amostras do poço nos meses com baixa pluviosidade ou resultados insatisfatórios de DBI.

7.3 ESPECIAÇÃO QUÍMICA

Para os cálculos de especiação, utilizou-se a média anual das condições físico-químicas e concentrações dos íons nos poços superficiais e profundos. A fundamentação teórica aplicada nas interpretações pode ser vista em Krauskopf (1972), Hem (1985) e Zhu & Anderson (2002).

7.3.1 Fe

A forma mais comum do ferro nas águas é no estado ferroso (Fe^{2+}), que pode ocorrer em complexos formados por moléculas orgânicas que são mais resistentes à oxidação em relação ao ferro ferroso livre.

O ferro férrico (Fe^{3+}) ocorre em soluções ácidas como Fe^{3+} , FeOH^{2+} e $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, em função do pH e da temperatura. Em pH acima de 4,8, no entanto, a concentração dessas espécies em solução não ultrapassa 10 $\mu\text{g/L}$.

$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ pode ocorrer em concentrações menores que 1 $\mu\text{g/L}$, como destacado em Lamb & Jacques (1938). O ferro pode ocorrer em diversos outros complexos em solução, tais como complexos cloretados, fluoretados, sulfatados e fosfatados (THEIS & SINGER, 1974; STUMM & MORGAN, 1970).

As espécies de ferro em solução, nas águas estudadas e de acordo com as características físico-químicas do sistema, são listadas na TABELA 12. Observa-se uma predominância da espécie iônica Fe^{2+} em solução, refletindo as condições físico-químicas dos poços.

ESPÉCIES DE FERRO				
ESPÉCIE	POÇOS SUPERFICIAIS		POÇOS PROFUNDOS	
	Molalidade	Atividade	Molalidade	Atividade
Fe^{2+}	$2,01 \cdot 10^{-6}$	$1,66 \cdot 10^{-6}$	$6,14 \cdot 10^{-8}$	$4,74 \cdot 10^{-8}$
FeHCO_3^+	$1,29 \cdot 10^{-7}$	$1,23 \cdot 10^{-7}$	$3,63 \cdot 10^{-9}$	$3,39 \cdot 10^{-9}$
FeSO_4	$5,18 \cdot 10^{-9}$	$5,18 \cdot 10^{-9}$	$2,52 \cdot 10^{-11}$	$2,52 \cdot 10^{-11}$
FeCl^+	$6,37 \cdot 10^{-10}$	$6,06 \cdot 10^{-10}$	$6,22 \cdot 10^{-12}$	$5,82 \cdot 10^{-12}$
FeCO_3	$3,98 \cdot 10^{-10}$	$6,06 \cdot 10^{-10}$	$8,54 \cdot 10^{-10}$	$8,55 \cdot 10^{-10}$
FeOH^+	$1,07 \cdot 10^{-10}$	$1,02 \cdot 10^{-10}$	$2,41 \cdot 10^{-10}$	$2,26 \cdot 10^{-10}$
FeF^+	$2,58 \cdot 10^{-11}$	$2,45 \cdot 10^{-11}$	$6,04 \cdot 10^{-12}$	$5,65 \cdot 10^{-12}$
FeHSO_4^+	$1,04 \cdot 10^{-10}$	$9,88 \cdot 10^{-14}$	$6,61 \cdot 10^{-18}$	$6,19 \cdot 10^{-18}$

ESPÉCIES DE FERRO				
ESPÉCIE	POÇOS SUPERFICIAIS		POÇOS PROFUNDOS	
	Molalidade	Atividade	Molalidade	Atividade
Fe(OH)_2	$1,54 \cdot 10^{-16}$	$1,54 \cdot 10^{-16}$	$2,64 \cdot 10^{-14}$	$2,65 \cdot 10^{-14}$
Fe(OH)_3^-	$1,89 \cdot 10^{-21}$	$1,80 \cdot 10^{-21}$	$2,57 \cdot 10^{-17}$	$2,40 \cdot 10^{-17}$
Fe(OH)_2^+	$1,32 \cdot 10^{-12}$	$1,26 \cdot 10^{-10}$	$2,31 \cdot 10^{-8}$	$2,17 \cdot 10^{-8}$
Fe(OH)_3	$3,97 \cdot 10^{-12}$	$3,97 \cdot 10^{-12}$	$5,30 \cdot 10^{-8}$	$5,30 \cdot 10^{-8}$
FeOH^{2+}	$1,81 \cdot 10^{-12}$	$1,49 \cdot 10^{-12}$	$4,29 \cdot 10^{-12}$	$3,30 \cdot 10^{-12}$
FeF^{2+}	$2,69 \cdot 10^{-15}$	$2,20 \cdot 10^{-15}$	$6,60 \cdot 10^{-16}$	$5,07 \cdot 10^{-16}$
Fe^{3+}	$1,61 \cdot 10^{-15}$	$1,05 \cdot 10^{-15}$	$5,23 \cdot 10^{-17}$	$3,01 \cdot 10^{-17}$
Fe(OH)_4^-	$9,56 \cdot 10^{-16}$	$9,10 \cdot 10^{-16}$	$1,01 \cdot 10^{-9}$	$9,42 \cdot 10^{-10}$
FeSO_4^+	$2,08 \cdot 10^{-16}$	$1,97 \cdot 10^{-16}$	$1,02 \cdot 10^{-18}$	$9,58 \cdot 10^{-19}$
FeF_2^+	$1,25 \cdot 10^{-16}$	$1,19 \cdot 10^{-16}$	$2,35 \cdot 10^{-16}$	$2,20 \cdot 10^{-16}$
FeCl^{2+}	$8,12 \cdot 10^{-18}$	$6,66 \cdot 10^{-18}$	$8,30 \cdot 10^{-20}$	$6,38 \cdot 10^{-20}$
FeF_3	$2,71 \cdot 10^{-19}$	$2,72 \cdot 10^{-19}$	$4,04 \cdot 10^{-18}$	$4,04 \cdot 10^{-18}$
$\text{Fe(SO}_4)_2^-$	$8,90 \cdot 10^{-20}$	$8,46 \cdot 10^{-20}$	$7,45 \cdot 10^{-23}$	$6,97 \cdot 10^{-23}$
FeCl_2^+	$1,05 \cdot 10^{-20}$	$9,98 \cdot 10^{-21}$	$3,43 \cdot 10^{-23}$	$3,21 \cdot 10^{-23}$
FeHSO_4^{2+}	$1,92 \cdot 10^{-21}$	$1,58 \cdot 10^{-21}$	$1,29 \cdot 10^{-25}$	$9,86 \cdot 10^{-26}$
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	$1,81 \cdot 10^{-22}$	$8,08 \cdot 10^{-23}$	$1,16 \cdot 10^{-21}$	$3,98 \cdot 10^{-22}$
FeCl_3	$2,65 \cdot 10^{-25}$	$2,65 \cdot 10^{-25}$	$2,85 \cdot 10^{-28}$	$2,85 \cdot 10^{-28}$
$\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$	$1,48 \cdot 10^{-29}$	$4,21 \cdot 10^{-30}$	$1,91 \cdot 10^{-26}$	$3,58 \cdot 10^{-27}$

TABELA 12. Concentração das espécies de Fe nas águas da área de estudo.

7.3.2 Mn

O íon Mn^{2+} predomina nas condições de águas naturais e é mais estável em relação ao Fe^{2+} , podendo ser transportado em altas concentrações mesmo na forma iônica. Em pH acima de 10,5 ocorre predomínio da espécie MnOH^+ . A depender das concentrações de HCO_3^- e SO_4^{2-} , podem ocorrer os complexos iônicos MnHCO_3^+ e $\text{MnSO}_4(\text{aq})$. Manganês no seu estado de maior oxidação pode ocorrer teoricamente em concentrações muito baixas e em pH elevado, na forma MnO_2 .

Espécies com Mn^{3+} formando complexos orgânicos podem ser estáveis em condições de pH fortemente ácidos, no entanto, é instável em condições ambientais.

As espécies de manganês que ocorrem teoricamente em solução na área de estudo são listadas na TABELA 13.

ESPÉCIES DE MANGANÊS				
ESPÉCIE	POÇOS SUPERFICIAIS		POÇOS PROFUNDOS	
	Molalidade	Atividade	Molalidade	Atividade
Mn^{2+}	$5,15 \cdot 10^{-7}$	$4,23 \cdot 10^{-7}$	$8,28 \cdot 10^{-8}$	$6,39 \cdot 10^{-8}$
MnHCO_3^+	$2,94 \cdot 10^{-8}$	$2,79 \cdot 10^{-8}$	$4,35 \cdot 10^{-9}$	$4,08 \cdot 10^{-9}$
MnSO_4	$1,32 \cdot 10^{-9}$	$1,32 \cdot 10^{-9}$	$3,37 \cdot 10^{-11}$	$3,37 \cdot 10^{-11}$
MnCl^+	$4,80 \cdot 10^{-10}$	$4,57 \cdot 10^{-10}$	$2,47 \cdot 10^{-11}$	$2,31 \cdot 10^{-11}$

ESPÉCIES DE MANGANÊS				
ESPÉCIE	POÇOS SUPERFICIAIS		POÇOS PROFUNDOS	
	Molalidade	Atividade	Molalidade	Atividade
MnCO ₃	$3,37 \cdot 10^{-10}$	$3,37 \cdot 10^{-10}$	$3,81 \cdot 10^{-9}$	$3,81 \cdot 10^{-9}$
MnF ⁺	$4,55 \cdot 10^{-12}$	$4,33 \cdot 10^{-12}$	$5,62 \cdot 10^{-12}$	$5,26 \cdot 10^{-12}$
MnOH ⁺	$2,11 \cdot 10^{-12}$	$2,01 \cdot 10^{-12}$	$2,51 \cdot 10^{-11}$	$2,35 \cdot 10^{-11}$
Mn(NO ₃) ₂	$9,38 \cdot 10^{-13}$	$9,38 \cdot 10^{-13}$	$2,59 \cdot 10^{-14}$	$2,60 \cdot 10^{-14}$
MnCl ₂	$5,29 \cdot 10^{-14}$	$5,29 \cdot 10^{-14}$	$8,97 \cdot 10^{-16}$	$8,98 \cdot 10^{-16}$
MnCl ₃ ⁻	$4,06 \cdot 10^{-18}$	$3,87 \cdot 10^{-18}$	$2,35 \cdot 10^{-20}$	$2,20 \cdot 10^{-20}$
Mn(OH) ₃ ⁻	$2,74 \cdot 10^{-25}$	$2,61 \cdot 10^{-25}$	$1,97 \cdot 10^{-20}$	$1,84 \cdot 10^{-20}$
Mn ³⁺	$6,75 \cdot 10^{-29}$	$4,42 \cdot 10^{-29}$	$1,56 \cdot 10^{-29}$	$6,65 \cdot 10^{-30}$

TABELA 13. Concentração das espécies de Mn nas águas da área de estudo.

7.3.3 Ca

A forma usual de ocorrência do cálcio em águas subterrâneas é Ca²⁺, podendo formar complexos com ânions orgânicos em concentrações não importantes.

Nos casos de elevadas concentrações (~1000 mg/L) dos íons sulfato e bicarbonato, podem ocorrer CaHCO₃⁺ e CaSO₄ em mais de 50% das espécies de cálcio. Garrels & Christ (1964) sugerem concentrações de hidróxidos e carbonatos de cálcio em soluções alcalinas, assim como espécies fosfatadas de menor importância. Valyashko & Vlasova (1965) relatam a presença de cloreto de cálcio em ambientes com intensa troca iônica e redução de sulfato por atividade de bactérias.

A concentração de Ca em solução depende do pH, pCO₂, temperatura e atividades orgânicas. A FIGURA 8 representa a solubilidade do carbonato de cálcio em função da pressão parcial de CO₂.

Na área de estudo, a forma de ocorrência predominante do cálcio é Ca²⁺. As concentrações das outras espécies em solução são apresentadas na TABELA 14.

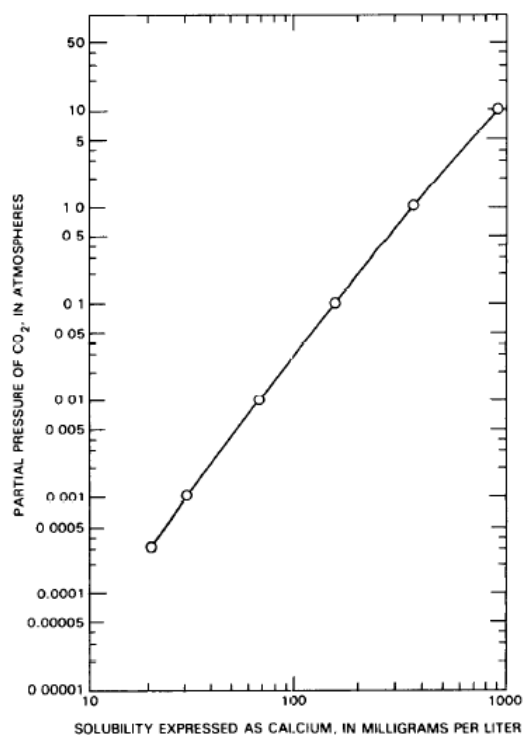


FIGURA 8. Solubilidade do carbonato de cálcio em função da pressão parcial de CO₂.

FONTE: HEM, 1985.

ESPÉCIES DE CÁLCIO				
ESPÉCIE	POÇOS SUPERFICIAIS		POÇOS PROFUNDOS	
	Molalidade	Atividade	Molalidade	Atividade
Ca ²⁺	2,26.10 ⁻⁴	1,85.10 ⁻⁴	8,26.10 ⁻⁴	6,36.10 ⁻⁴
CaHCO ₃ ⁺	1,62.10 ⁻⁶	1,54.10 ⁻⁶	5,44.10 ⁻⁶	5,10.10 ⁻⁶
CaSO ₄	6,28.10 ⁻⁷	6,29.10 ⁻⁷	3,66.10 ⁻⁷	3,66.10 ⁻⁷
CaCO ₃	2,75.10 ⁻⁹	2,75.10 ⁻⁹	7,07.10 ⁻⁷	7,08.10 ⁻⁷
CaHSO ₄ ⁺	1,16.10 ⁻¹¹	1,11.10 ⁻¹¹	8,87.10 ⁻¹⁴	8,29.10 ⁻¹⁴
CaOH ⁺	1,10.10 ⁻¹¹	1,04.10 ⁻¹¹	2,97.10 ⁻⁹	2,78.10 ⁻⁹

TABELA 14. Concentração das espécies de Ca nas águas da área de estudo.

7.3.4 Mg

O íon Mg²⁺ é a forma que predomina em soluções aquosas. O íon MgOH⁺, segundo Sillen and Martell (1964), ocorre em concentrações insignificantes em pH < 10. Outras formas de ocorrência do magnésio são na forma de MgSO_{4(aq)} e

MgHCO_3^+ , MgCO_3 (magnesita), $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (hidromagnesita).

Concentrações maiores de Mg em relação a Ca podem ser explicadas pela supersaturação da solução em calcita e consequente precipitação, tendo em vista que a dolomita não precipita logo após atingir a supersaturação.

A forma iônica Mg^{2+} é a que predomina nas águas estudadas. Outras espécies de Mg que ocorrem em solução, bem como suas concentrações, são apresentadas na TABELA 15.

ESPÉCIES DE MAGNÉSIO				
ESPÉCIE	POÇOS SUPERFICIAIS		POÇOS PROFUNDOS	
	Molalidade	Atividade	Molalidade	Atividade
Mg^{2+}	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$7,42 \cdot 10^{-4}$	$5,73 \cdot 10^{-4}$
MgHCO_3^+	$1,64 \cdot 10^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-6}$	$4,99 \cdot 10^{-6}$	$4,67 \cdot 10^{-6}$
MgSO_4	$7,22 \cdot 10^{-7}$	$7,22 \cdot 10^{-7}$	$3,79 \cdot 10^{-7}$	$3,79 \cdot 10^{-7}$
MgF^+	$1,66 \cdot 10^{-8}$	$1,58 \cdot 10^{-8}$	$4,21 \cdot 10^{-7}$	$3,94 \cdot 10^{-7}$
MgCO_3	$1,58 \cdot 10^{-9}$	$1,58 \cdot 10^{-9}$	$3,67 \cdot 10^{-7}$	$3,67 \cdot 10^{-7}$
MgOH^+	$1,22 \cdot 10^{-10}$	$1,16 \cdot 10^{-10}$	$2,98 \cdot 10^{-8}$	$2,79 \cdot 10^{-8}$

TABELA 15. Concentração das espécies de Mg nas águas da área de estudo.

7.3.5 Na

O sódio em águas com $\text{STD} \leq 1000 \text{ mg/L}$ ocorre geralmente na forma iônica Na^+ . Em soluções com $\text{STD} > 1.000 \text{ mg/L}$, no entanto, podem ocorrer NaCO_3^- , $\text{NaHCO}_{3(\text{aq})}$ e NaSO_4^- , que são espécies menos estáveis em relação às equivalentes que envolvem cátions bivalentes, como destacado em Sillen & Martell (1964). As espécies de sódio que ocorrem na área investigada estão listadas na TABELA 16, e observa-se que a espécie Na^+ predomina nas condições dos poços superficiais e profundos.

ESPÉCIES DE SÓDIO				
ESPÉCIE	POÇOS SUPERFICIAIS		POÇOS PROFUNDOS	
	Molalidade	Atividade	Molalidade	Atividade
Na^+	$3,43 \cdot 10^{-4}$	$3,26 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$
NaHCO_3	$1,42 \cdot 10^{-7}$	$1,42 \cdot 10^{-7}$	$1,09 \cdot 10^{-7}$	$1,09 \cdot 10^{-7}$
NaSO_4^-	$3,31 \cdot 10^{-8}$	$3,15 \cdot 10^{-8}$	$4,54 \cdot 10^{-9}$	$4,26 \cdot 10^{-9}$
NaF	$2,78 \cdot 10^{-10}$	$2,78 \cdot 10^{-10}$	$1,78 \cdot 10^{-9}$	$1,78 \cdot 10^{-9}$
NaCO_3^-	$4,41 \cdot 10^{-11}$	$4,19 \cdot 10^{-11}$	$2,67 \cdot 10^{-9}$	$2,50 \cdot 10^{-9}$
NaOH	$6,30 \cdot 10^{-23}$	$6,31 \cdot 10^{-23}$	$3,89 \cdot 10^{-21}$	$3,89 \cdot 10^{-21}$

TABELA 16. Concentração das espécies de Na nas águas da área de estudo.

7.3.6 K

Ocorre, na área de estudo, na forma iônica K^+ e formando o complexo KSO_4^- . As concentrações obtidas em molalidade dessas espécies foram, respectivamente, $1,41 \cdot 10^{-4}$ e $1,76 \cdot 10^{-8}$ nos poços superficiais, e $3,73 \cdot 10^{-5}$ e $7,87 \cdot 10^{-10}$ nos poços profundos. A atividade do íon K^+ é de $1,34 \cdot 10^{-4}$ nos poços superficiais, e $3,49 \cdot 10^{-5}$ nos poços profundos, enquanto a do complexo KSO_4^- apresenta valores de $1,67 \cdot 10^{-8}$ nos poços com profundidade até 11 m, e $7,37 \cdot 10^{-10}$ nos poços com profundidade ≥ 32 m.

7.3.7 CO_2

Espécies de dióxido de carbono participam de reações que controlam o pH das soluções. As reações entre as espécies CO_2 , $H_2CO_{3(aq)}$, HCO_3^- e CO_3^{2-} e as espécies relacionadas ao pH (OH^- e H^+) são relativamente rápidas.

As espécies e suas respectivas porcentagens molares em solução em função do pH são mostradas na FIGURA 9. Observa-se que em pH abaixo de 4 as espécies de CO_2 contribuem em pequena quantidade para a alcalinidade da solução.

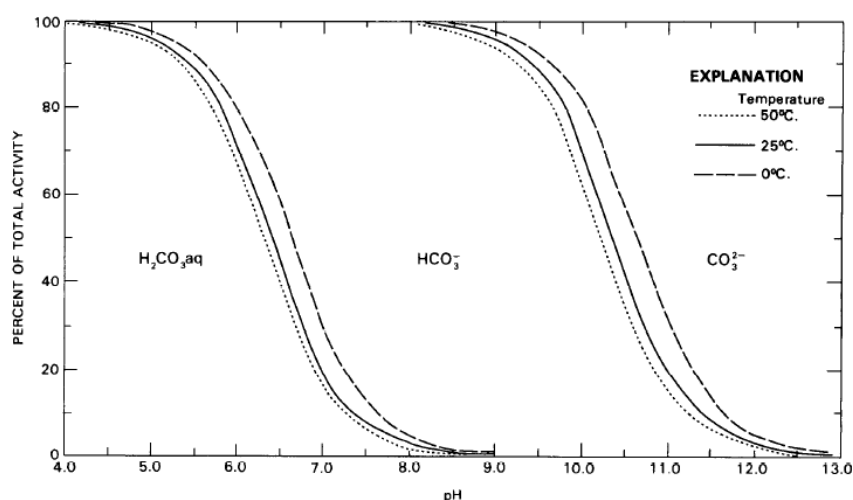


FIGURA 9. Porcentagens das atividades das espécies de CO_2 a 1 atm e temperaturas de 0 a 50°C em função do pH.

FONTE: HEM (1985).

Na área estudada, as espécies de CO₂ distribuem-se nas águas com concentrações mostradas na TABELA 17.

ESPÉCIES DE CO ₂				
ESPÉCIE	POÇOS SUPERFICIAIS		POÇOS PROFUNDOS	
	Molalidade	Atividade	Molalidade	Atividade
CO ₂	5,46.10 ⁻³	5,46.10 ⁻³	6,79.10 ⁻⁵	6,80.10 ⁻⁵
HCO ₃ ⁻	7,78.10 ⁻⁴	7,41.10 ⁻⁴	7,64.10 ⁻⁴	7,15.10 ⁻⁴
MgHCO ₃ ⁺	1,64.10 ⁻⁶	1,56.10 ⁻⁶	5,0.10 ⁻⁶	4,68.10 ⁻⁶
CaHCO ₃ ⁺	1,62.10 ⁻⁶	1,54.10 ⁻⁶	5,44.10 ⁻⁶	5,10.10 ⁻⁶
NaHCO ₃ ⁺	1,42.10 ⁻⁷	1,42.10 ⁻⁷	1,09.10 ⁻⁷	1,09.10 ⁻⁷
FeHCO ₃ ⁺	1,29.10 ⁻⁷	1,23.10 ⁻⁷	3,63.10 ⁻⁹	3,39.10 ⁻⁹
MnHCO ₃ ⁺	2,94.10 ⁻⁸	2,79.10 ⁻⁸	4,35.10 ⁻⁹	4,08.10 ⁻⁹
CO ₃ ²⁻	1,22.10 ⁻⁸	1,00.10 ⁻⁸	9,76.10 ⁻⁷	7,51.10 ⁻⁷
CaCO ₃	2,75.10 ⁻⁹	2,75.10 ⁻⁹	7,07.10 ⁻⁷	7,07.10 ⁻⁷
MgCO ₃	1,58.10 ⁻⁹	1,58.10 ⁻⁹	3,67.10 ⁻⁷	3,67.10 ⁻⁷
FeCO ₃	3,98.10 ⁻¹⁰	3,98.10 ⁻¹⁰	8,54.10 ⁻¹⁰	8,55.10 ⁻¹⁰
MnCO ₃	3,37.10 ⁻¹⁰	3,37.10 ⁻¹⁰	3,81.10 ⁻⁹	3,81.10 ⁻⁹
NaCO ₃ ⁻	4,41.10 ⁻¹¹	4,19.10 ⁻¹¹	2,67.10 ⁻⁹	2,50.10 ⁻⁹

TABELA 17. Espécies de CO₂ e suas respectivas concentrações em solução na área de estudo.

7.3.8 S

Quando atacado pelo intemperismo químico, o enxofre dos minerais que está na forma reduzida se ioniza e libera SO₄²⁻ para a solução.

Os complexos iônicos mais importantes formados em águas subsuperficiais são NaSO₄⁻ e CaSO₄. Em soluções com concentrações entre 1.000 e 100 mg/L de sulfato, CaSO₄ ocorre em grande quantidade, representando uma espécie mais estável em relação aos íons livres de Ca²⁺.

Estudos de White *et al.* (1963) e Feth *et al.* (1961) indicam a presença de H₂S em águas associadas a petróleo. As concentrações obtidas foram de 100 a 400 mg/L e as águas apresentam também elevada quantidade de sílica dissolvida. Boulegue (1976) indica estados de oxidação do enxofre com valência 0 a -2 em

soluções com $\text{pH} > 9$. Em condições de pH abaixo de 1,99 pode ocorrer o bisulfato (HSO_4^-) como uma das principais espécies, já em casos de $\text{pH} = 2,99$, a concentração dessa espécie é 10%, e 1% em $\text{pH} = 3,99$.

Os campos de estabilidade das espécies de enxofre oxidadas (HSO_4^- e SO_4^{2-}) e reduzidas ($\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, HS^- e S^{2-}) estão indicados na FIGURA 10.

Apesar da baixa concentração de sulfato das águas da área estudada, o enxofre ocorre formando diversos complexos iônicos e moleculares, como mostrado na TABELA 18, no entanto, a mais importante em termos de concentração é SO_4^{2-} .

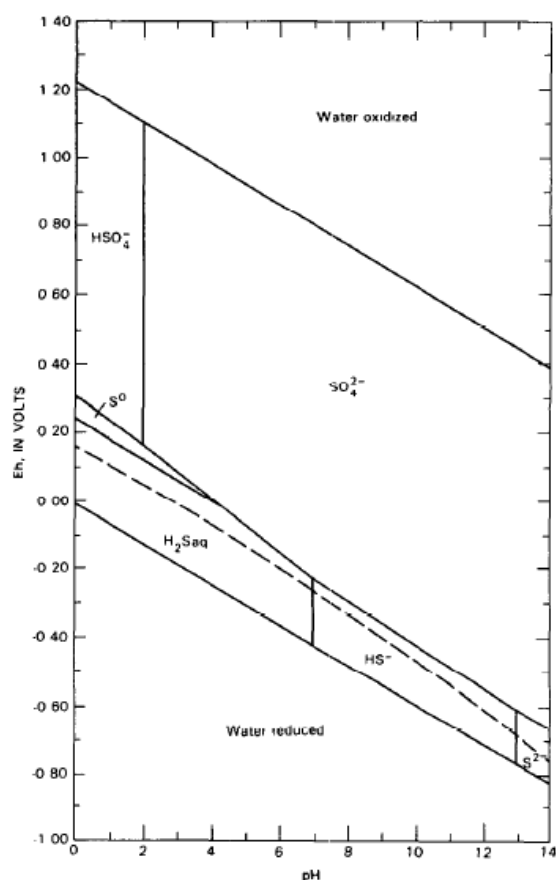


FIGURA 10. Campos de estabilidade das espécies de enxofre em função do pH e Eh a 25°C e 1 atm. A atividade do enxofre dissolvido é de 96 mg/L na forma de SO_4^{2-} .

FONTE: HEM (1985).

ESPÉCIES DE ENXOFRE				
ESPÉCIE	POÇOS SUPERFICIAIS		POÇOS PROFUNDOS	
	Molalidade	Atividade	Molalidade	Atividade
SO_4^{2-}	$2,46 \cdot 10^{-5}$	$2,02 \cdot 10^{-5}$	$4,46 \cdot 10^{-6}$	$3,42 \cdot 10^{-6}$
MgSO_4	$7,22 \cdot 10^{-7}$	$7,22 \cdot 10^{-7}$	$3,79 \cdot 10^{-7}$	$3,79 \cdot 10^{-7}$
CaSO_4	$6,28 \cdot 10^{-7}$	$6,29 \cdot 10^{-7}$	$3,66 \cdot 10^{-7}$	$3,66 \cdot 10^{-7}$
NaSO_4^-	$3,31 \cdot 10^{-8}$	$3,15 \cdot 10^{-8}$	$4,54 \cdot 10^{-9}$	$4,26 \cdot 10^{-9}$
KSO_4^-	$1,76 \cdot 10^{-8}$	$1,67 \cdot 10^{-8}$	$7,87 \cdot 10^{-10}$	$7,37 \cdot 10^{-10}$

ESPÉCIES DE ENXOFRE				
ESPÉCIE	POÇOS SUPERFICIAIS		POÇOS PROFUNDOS	
	Molalidade	Atividade	Molalidade	Atividade
HSO_4^-	$5,22 \cdot 10^{-9}$	$4,97 \cdot 10^{-9}$	$1,16 \cdot 10^{-11}$	$1,09 \cdot 10^{-11}$
FeSO_4	$5,18 \cdot 10^{-9}$	$5,18 \cdot 10^{-9}$	$2,52 \cdot 10^{-11}$	$2,52 \cdot 10^{-11}$
MnSO_4	$1,32 \cdot 10^{-9}$	$1,32 \cdot 10^{-9}$	$3,37 \cdot 10^{-11}$	$3,37 \cdot 10^{-11}$
CaHSO_4^+	$1,16 \cdot 10^{-11}$	$1,11 \cdot 10^{-11}$	$8,87 \cdot 10^{-14}$	$8,29 \cdot 10^{-14}$
FeHSO_4^+	$1,04 \cdot 10^{-13}$	$9,88 \cdot 10^{-14}$	$6,61 \cdot 10^{-18}$	$6,19 \cdot 10^{-18}$
FeSO_4^+	$2,08 \cdot 10^{-16}$	$1,97 \cdot 10^{-16}$	$1,02 \cdot 10^{-18}$	$9,58 \cdot 10^{-19}$
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	$8,90 \cdot 10^{-20}$	$8,46 \cdot 10^{-20}$	$7,45 \cdot 10^{-23}$	$6,97 \cdot 10^{-23}$
FeHSO_4^{2+}	$1,93 \cdot 10^{-21}$	$1,58 \cdot 10^{-21}$	$1,29 \cdot 10^{-25}$	$9,86 \cdot 10^{-26}$

TABELA 18. Concentração das espécies de enxofre nas águas da área de estudo.

7.3.9 Cl

Os íons cloretados tendem a ficar retidos em solução na maioria dos processos que separam outros íons, desta forma, elevadas concentrações de cloro em salmouras podem ocorrer devido a esse comportamento geoquímico. Devido às características físicas, no entanto, o íon cloreto fica retido nos interstícios ou poros dos argilominerais na passagem da solução aquosa.

Águas que apresentam predominância de cloreto entre os ânions denotam, muito comumente, um destaque na concentração de sódio, que apresenta-se como cátion mais abundante. Verifica-se, da mesma forma, índice de saturação com relação ao cloreto de sódio que oscila entre a supersaturação ($IS > 0$), como nas salmouras, e a insaturação ($IS < 0$), como nas águas superficiais em que predominam chuvas próximas ao oceano.

As águas estudadas apresentam grande predomínio da espécie ionizada Cl^- , como mostrado na TABELA 19.

ESPÉCIES DE CLORO				
ESPÉCIE	POÇOS SUPERFICIAIS		POÇOS PROFUNDOS	
	Molalidade	Atividade	Molalidade	Atividade
Cl^-	$2,79 \cdot 10^{-4}$	$2,65 \cdot 10^{-5}$	$9,51 \cdot 10^{-5}$	$8,89 \cdot 10^{-5}$
FeCl^+	$6,37 \cdot 10^{-10}$	$6,06 \cdot 10^{-10}$	$6,22 \cdot 10^{-12}$	$5,82 \cdot 10^{-12}$
MnCl^+	$4,80 \cdot 10^{-10}$	$4,57 \cdot 10^{-10}$	$2,47 \cdot 10^{-11}$	$2,31 \cdot 10^{-11}$
MnCl_2	$5,29 \cdot 10^{-14}$	$5,29 \cdot 10^{-14}$	$8,97 \cdot 10^{-16}$	$8,98 \cdot 10^{-16}$
FeCl^{2+}	$8,12 \cdot 10^{-18}$	$6,66 \cdot 10^{-18}$	$8,30 \cdot 10^{-20}$	$6,38 \cdot 10^{-20}$
MnCl_3^-	$4,06 \cdot 10^{-18}$	$3,87 \cdot 10^{-18}$	$2,35 \cdot 10^{-20}$	$2,20 \cdot 10^{-20}$
FeCl_2^+	$1,05 \cdot 10^{-20}$	$9,98 \cdot 10^{-21}$	$3,43 \cdot 10^{-23}$	$3,21 \cdot 10^{-23}$
FeCl_3	$2,65 \cdot 10^{-25}$	$2,65 \cdot 10^{-25}$	$2,85 \cdot 10^{-28}$	$2,85 \cdot 10^{-28}$

TABELA 19. Concentrações das espécies de cloro em solução.

7.3.10 N

O nitrogênio ocorre nas formas aniônicas NO_2^- e NO_3^- , na forma catiônica amônio (NH_4^+), em solutos orgânicos na forma oxidada e compondo o cianeto (CN^-) em locais com resíduos industriais. O nitrogênio na forma reduzida ou orgânica é convertido no solo para nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-) em processo denominado nitrificação, causado por bactérias. A redução para óxido nitroso ou gás, em sistemas anaeróbicos, é denominado desnitrificação. Óxidos de nitrogênio ocorrem na atmosfera, e são formados, em alguns casos, por combustão de carvão e derivados do petróleo. A fixação do nitrogênio é o processo em que o gás N_2 é convertido, em estado de oxidação, para compostos químicos nitrogenados pela ação de organismos fotossintetizantes e bactérias que usam matéria orgânica como fonte de energia.

O nitrito e as espécies orgânicas reduzidas são instáveis em subsuperfície, mas não são incomuns em águas subterrâneas, indicando poluição por esgotos ou lixo orgânico, da mesma forma como o nitrato e o amônio. Portanto, o estado de oxidação do nitrogênio é controlado por processos bioquímicos.

Os íons amônio e cianeto formam complexos solúveis com íons metálicos e ocorrem em efluentes industriais. A transformação de amônia em amônio é incompleta e ocorre em $\text{pH} = 9,24$, sugerindo que o nitrogênio amoniacal em solução ocorre na forma NH_4^+ (SILLEN & MARTELL, 1964).

Feth (1966) sugere que o nitrogênio dissolvido em águas da chuva ocorre na forma de íons de amônio, pois o processo de escape de NH_3 para a atmosfera é facilitado pela volatilidade.

A espécie de nitrogênio em solução mais comum na área pesquisada é o NO_3^- , e suas concentrações nos poços amostrados estão apresentadas na TABELA 20.

ESPÉCIES DE NITROGÊNIO				
ESPÉCIE	POÇOS SUPERFICIAIS		POÇOS PROFUNDOS	
	Molalidade	Atividade	Molalidade	Atividade
N_2	$9,46 \cdot 10^{-5}$	$9,47 \cdot 10^{-5}$	$4,39 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-5}$
NO_2^-	$7,14 \cdot 10^{-7}$	$6,78 \cdot 10^{-7}$	$3,57 \cdot 10^{-7}$	$3,33 \cdot 10^{-7}$
NO_3^-	$7,79 \cdot 10^{-4}$	$7,40 \cdot 10^{-4}$	$3,39 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$9,38 \cdot 10^{-13}$	$9,38 \cdot 10^{-13}$	$2,59 \cdot 10^{-14}$	$2,60 \cdot 10^{-14}$

TABELA 20. Concentrações das espécies de nitrogênio em solução.

7.3.11 F

Em solução, o flúor ocorre na forma iônica F^- , que pode formar complexos com diversos cátions. Em análises físico-químicas as concentrações de fluoreto são expressas em termos da forma iônica F^- , no entanto, outras espécies são possíveis, tais como HF, que representa a principal espécie em solução em $pH = 3,5$. Complexos fluoretados podem ser formados com alumínio, berílio e ferro férrico, além de uma série de complexos com hidróxido e boro.

Apesar do íon F^- ocorrer em concentrações abaixo do limite de detecção (0,01 mg/L) em 70% das amostras, forma diversos complexos iônicos, como apresentado na TABELA 21, no entanto, a forma mais importante é F^- .

ESPÉCIES DE FLÚOR				
ESPÉCIE	POÇOS SUPERFICIAIS		POÇOS PROFUNDOS	
	Molalidade	Atividade	Molalidade	Atividade
F^-	$1,56 \cdot 10^{-6}$	$1,48 \cdot 10^{-6}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$
MgF^+	$1,66 \cdot 10^{-8}$	$1,58 \cdot 10^{-8}$	$4,21 \cdot 10^{-7}$	$3,94 \cdot 10^{-7}$
HF	$5,76 \cdot 10^{-9}$	$5,76 \cdot 10^{-9}$	$5,96 \cdot 10^{-10}$	$5,97 \cdot 10^{-10}$
FeF^+	$2,58 \cdot 10^{-11}$	$2,45 \cdot 10^{-11}$	$6,04 \cdot 10^{-12}$	$5,65 \cdot 10^{-12}$
MnF^+	$4,55 \cdot 10^{-12}$	$4,33 \cdot 10^{-12}$	$5,62 \cdot 10^{-12}$	$5,26 \cdot 10^{-12}$
HF_2^-	$3,23 \cdot 10^{-14}$	$3,07 \cdot 10^{-14}$	$2,74 \cdot 10^{-14}$	$2,56 \cdot 10^{-14}$
FeF_2^{2+}	$2,69 \cdot 10^{-15}$	$2,20 \cdot 10^{-15}$	$6,60 \cdot 10^{-16}$	$5,07 \cdot 10^{-16}$
FeF_2^+	$1,25 \cdot 10^{-16}$	$1,19 \cdot 10^{-16}$	$2,35 \cdot 10^{-16}$	$2,20 \cdot 10^{-16}$
FeF_3	$2,71 \cdot 10^{-19}$	$2,72 \cdot 10^{-19}$	$4,04 \cdot 10^{-18}$	$4,04 \cdot 10^{-18}$
SiF_6^{2-}	$5,48 \cdot 10^{-32}$	$4,49 \cdot 10^{-32}$	$1,94 \cdot 10^{-33}$	$1,49 \cdot 10^{-33}$
NaF	$2,78 \cdot 10^{-10}$	$2,78 \cdot 10^{-10}$	$1,78 \cdot 10^{-9}$	$1,78 \cdot 10^{-9}$

TABELA 21. Espécies de flúor em solução na área pesquisada.

7.4 MONITORAMENTO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Neste capítulo são discutidas as concentrações e prováveis origens dos íons dissolvidos nas águas, bem como a comparação dos resultados obtidos com padrões de potabilidade estabelecidos na Portaria MS nº 2914 de 12/12/2011 (TABELA 22 e TABELA 23). Os conceitos teóricos em que as interpretações foram embasadas podem ser vistos com detalhes em Sorensen (1909), Krauskopf (1972), Hem (1985), Zhu & Anderson (2002), entre outros.

7.4.1 Alcalinidade

Representa a concentração total das substâncias na água que são capazes de reagir e neutralizar ácidos fortes. A neutralização é feita principalmente por carbonatos e bicarbonatos e, secundariamente, por hidróxidos, boratos, fosfatos, acetatos e amônia.

A principal fonte das espécies de dióxido de carbono que produzem alcalinidade em águas superficiais e subterrâneas é o CO_2 da atmosfera, do solo e da zona insaturada.

Portanto, nas amostras estudadas, a alcalinidade pôde ser expressa pela concentração total de bicarbonato sem erros significativos, tendo em vista que entre os íons citados, este é o único que ocorre em concentrações importantes nas condições de pH analisadas, como mostrado a seguir:

pH acima de 9,4: hidróxidos e carbonatos;

pH entre 8,3 e 9,4: carbonatos e bicarbonatos;

pH entre 4,4 e 8,3: apenas bicarbonatos.

As concentrações de bicarbonato geralmente são de 10 a < 1 mg/L em águas da chuva, < 200 mg/L em rios, e ≥ 200 mg/L em aquíferos.

A alcalinidade total das águas da área de estudo atinge valores máximos de 147,5 mg/L (P15) nos poços cacimba e 286,09 mg/L nos poços profundos (P-Bacaitava). As concentrações mais baixas correspondem a 0 mg/L nos poços superficiais e 86 nos profundos.

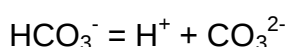
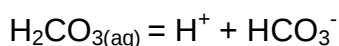
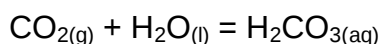
7.4.2 pH

Indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade da solução aquosa e é ferramenta fundamental em cálculos de equilíbrio químico.

Tendo em vista a baixa concentração de H^+ em águas levemente ácidas a básicas, a atividade dos íons de hidrogênio pode ser expressa, mais convenientemente, em unidade logarítmica ($-\log$ base⁻¹⁰ da atividade hidrogeniônica em moles/L) (HEM, 1985). Mesmo sem a presença de outros solutos, as moléculas

de H_2O em água líquida podem se dissociar nos íons H^+ e OH^- , segundo a reação: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$. De acordo com Hem (1985), o pH é inversamente proporcional à temperatura, desta forma, a mesma solução em temperaturas menores é mais ácida.

A atividade hidrogeniônica em solução aquosa é controlada por reações químicas que consomem ou produzem íons de hidrogênio. Como principal reação que produz H^+ tem-se a dissolução do dióxido de carbono em água, segundo a reação:



Como discutido anteriormente, a alcalinidade da solução altera o pH, consumindo H^+ e produzindo OH^- , como a reação de dissolução da calcita:



Essas reações são comumente chamadas de hidrólise e influenciam, ou são influenciadas pelo pH da solução.

O pH das análises representa o caráter ácido a levemente básico das águas subsuperficiais e do aquífero profundo, com valores máximos de 7,44 e 7,84, respectivamente. Os valores mais baixos, como do poço P11 (pH = 4,38), indicam caráter mais ácido das águas superficiais, podendo ser resultado da contribuição de água da chuva e contaminação antrópica.

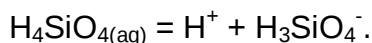
7.4.3 Sílica

O termo sílica remete ao dióxido de silício (SiO_2) e é utilizado para expressar concentrações de silício em águas naturais, no entanto, entende-se que a espécie mais susceptível a ocorrer em solução é hidratada e expressa pela fórmula H_4SiO_4 ou $\text{Si}(\text{OH})_4$.

O quartzo é um dos minerais mais resistentes ao intemperismo químico, já as formas criptocristalinas ou amorfas como chert e opala são mais solúveis. No entanto, é provável que a concentração de sílica observada nas águas seja resultado do intemperismo químico de aluminossilicatos. Esse processo é

irreversível e a sílica retida em solução é controlada por fatores cinéticos no processo de dissolução, adsorção ou precipitação.

A dissociação do H_4SiO_4 ocorre de acordo com a reação:



Em águas naturais a concentração de sílica varia de 1 a 30 mg/L, não sendo incomum alcançar, ou até mesmo ultrapassar valores de 100 mg/L em aquíferos confinados e com elevadas temperaturas, como destacado por Hindi (2007).

Na área de estudo, os valores máximos obtidos foram de 13,71 mg/L nas análises dos poços superficiais (P10), e 34,75 mg/L (P-Itajacuru) nas dos poços profundos. Os valores mínimos ficaram abaixo do limite de detecção (0,01 mg/L), e foram atribuídos valores de 0,005 mg/L para esses casos.

7.4.4 Sólidos Totais Dissolvidos

É a medida da salinidade da água e corresponde à soma dos teores de todas as substâncias minerais em solução. Apresenta, geralmente, relação linear com a condutividade elétrica.

O limite permitido de STD em águas, segundo o padrão de potabilidade do Ministério da Saúde, é de 1.000 mg/L. Os valores máximos obtidos nas análises são de 258 mg/L (P15) nos poços superficiais e 422 mg/L (P-Bacaitava) nos poços com profundidade ≥ 32 m.

7.4.5 Dureza Total

Representa a somatória dos íons cálcio e magnésio na forma de carbonatos (CUSTÓDIO & LLAMAS, 1976). O grau de dureza máximo permitido nas águas, segundo o padrão de potabilidade, é de 500 mg/L. Os resultados obtidos nas análises atingem valores máximos de 134,61 mg/L nos poços superficiais (P15) e 256,61 mg/L (P-Bacaitava) nos poços profundos.

De acordo com a classificação de águas pela dureza total (CUSTÓDIO & LLAMAS, 1976; RICHTER & AZEVEDO, 1991), as águas dos poços cacimba são consideradas moles (< 50 mg/L de CaCO_3) a moderadamente duras (entre 50 e 150 mg/L de CaCO_3), e as águas da surgência natural (FONTE) e dos poços profundos são caracterizadas como duras (entre 150 e 300 mg/L de CaCO_3).

7.4.6 Ferro

As concentrações de ferro em águas subterrâneas são geralmente baixas e o seu comportamento e solubilidade estão diretamente relacionados ao potencial redox e pH do sistema em que ocorre e à atividade de outros íons.

O ferro é essencial no metabolismo de animais e plantas e, se presente em excesso nas águas, forma precipitados avermelhados indesejáveis de óxidos e hidróxidos, manchando roupas e encanamentos.

A fonte de ferro das águas subterrâneas são os piroxênios, anfibólios, biotita, magnetita e, especialmente, olivina. Pode ocorrer no estado de oxidação Fe^{2+} , como nas olivinas, e Fe^{3+} , como na magnetita. Quando intemperizado, o ferro dos minerais reprecipita na forma de pirita (quando S for abundante) e siderita, em ambientes redutores, e hematita, goethita ou simplesmente Fe_2O_3 , em ambientes oxidantes. A magnetita tende a resistir ao intemperismo químico e está presente em resistatos.

Microorganismos são envolvidos em processos de oxidação e redução do ferro, utilizando as reações como fonte de energia.

A quantidade de ferro aceitável nas águas potáveis é de 0,3 mg/L, segundo o Ministério da Saúde. As concentrações máximas nos poços P3, P6, P9, P11, P13 e P15 apresentam valores que excedem esse limite, podendo indicar contaminação por lixiviação de resíduos sólidos em lixeiras a céu aberto e fontes de efluentes domésticos e industriais, como destacado por Carapetto (1999). O autor sugere que águas nessas condições são enriquecidas em amônio, Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn, Zn, Cl^- , SO_4^- , HCO_3^- , Na^+ e K^+ , e ao atingirem o aquífero originam um aumento da mineralização, cor, e causam sabor e odor desagradáveis.

7.4.7 Manganês

É elemento essencial no metabolismo das plantas, dessa forma, a ocorrência deste em águas naturais pode ser influenciada pela presença de vegetação, que age como acumulador da substância.

Representa na crosta 1/5 da concentração de ferro, não sendo um constituinte essencial das rochas silicatadas, porém, pode substituir o Fe, Mg ou Ca na estrutura dos silicatos. Ocorre em pequenas concentrações em dolomitos, calcários e equivalentes metamórficos.

Assim como o ferro, o manganês participa de processos redox em ambientes de intemperismo, possuindo três valências (2+, 3+ e 4+) que formam grande variedade de óxidos. Dois íons de Mn^{3+} podem reagir espontaneamente para produzir um íon Mn^{2+} e um Mn^{4+} , que são mais estáveis termodinamicamente do que o Mn^{3+} .

Atua como impureza indesejável nas águas devido à tendência em precipitar óxidos de cores escuras quando em contato com a atmosfera, no entanto, não ocorre em grandes concentrações em águas de consumo humano. Os óxidos tendem a precipitar em locais onde ocorre manganês já precipitado, formando depósitos em nódulos. Águas profundas podem conter concentração significativa de Mn^{2+} , tendo em vista o ambiente redutor em que a água se encontra.

As concentrações de Mn nos poços superficiais estudados apresentam valores máximos que atingem (P1) ou até mesmo excedem (P3, P4 e P7) os VMP do Ministério da Saúde (0,1 mg/L). Nos poços profundos todas as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção, e atribuiu-se valores de 0,005 mg/L.

7.4.8 Cálcio

É o metal alcalino terroso mais abundante e ocorre como um dos principais constituintes dos piroxênios, anfibólios, feldspatos, carbonatos e águas subterrâneas e superficiais.

É elemento essencial para plantas e animais. Em sistema aquoso o seu comportamento está relacionado à disponibilidade de sólidos com cálcio e espécies de dióxido de carbono e sulfatos.

Nas amostras estudadas, a concentração de cálcio apresenta valores máximos de 28,27 mg/L (P11) nos poços cacimba, e 54,51 mg/L (P-Bacaitava) nos poços profundos. Estes valores são aceitáveis na questão de potabilidade de água, tendo em vista a não especificação de VMP para o cátion na Portaria nº 2.914/11.

7.4.9 Magnésio

É um metal alcalino com apenas um estado de oxidação significativo em solução aquosa (Mg^{2+}) e é comum e essencial na nutrição de plantas e animais. Em muitos aspectos químicos, pode ser considerado como tendo efeitos similares ao cálcio, como na contribuição para a dureza da água.

O magnésio é um dos principais constituintes dos minerais ferromagnesianos, incluindo olivina, piroxênios, anfibólios, micas, clorita, serpentina, além da calcita e dolomita.

Ocorre, na área de investigação, em concentrações máximas de 17,82 mg/L (P15) nos poços cacimba, e 28,98 mg/L (P-Bacaitava) nos poços profundos. Da mesma maneira que o cálcio, não são especificados VMP para o magnésio na Portaria nº 2.914/11.

7.4.10 Sódio

É o metal alcalino mais abundante nas rochas ígneas e está presente em grande quantidade nos sedimentos evaporíticos e nas águas dos oceanos. Ocorre no estado de oxidação Na^+ e não participa dos processos redox. Possui raio iônico maior que 1 angstrom e ocorre, em grande parte, substituindo o potássio na estrutura do ortoclásio e microclínio.

Quando em solução, o sódio tende a permanecer nesse estado, não havendo reações importantes de precipitação, podendo ser retido por adsorção em minerais com elevada capacidade de troca catiônica, como os argilominerais.

Em áreas de regadio, a água utilizada para este fim deixa um material residual com maior concentração em sódio em relação à água de composição anterior, gerando um enriquecimento progressivo do elemento nas águas.

A concentração pode variar desde 1 mg/L, como em águas de chuva, até 100.000 mg/L, como em salmouras relacionadas a evaporitos.

Nas águas estudadas, as concentrações máximas de sódio são de 21,26 mg/L (P8) nos poços superficiais e 11,41 mg/L (P-Itajacuru) nos poços profundos, valores muito abaixo do especificado na Portaria do Ministério da Saúde, que é de 200 mg/L.

7.4.11 Potássio

É elemento fundamental para plantas e animais, além de ser muito utilizado como fertilizante em solos. É menos abundante em relação ao sódio em rochas ígneas, nas águas oceânicas e nas águas subsuperficiais, no entanto, ocorre em maiores proporções em rochas sedimentares.

Diferentemente do sódio, o potássio é liberado com grande dificuldade dos minerais silicatados e apresenta grande tendência a reincorporação aos produtos do intemperismo, como os argilominerais.

Os principais minerais que contêm potássio são o ortoclásio, microclínio, micas e leucita. Os feldspatos potássicos são mais resistentes ao intemperismo em relação aos sódicos e são alterados mais lentamente, dando origem a sílica, argilominerais (illita, principalmente) e potássio iônico em solução.

Apesar da abundância, o potássio ocorre em baixas concentrações nas águas superficiais e subsuperficiais porque compõe minerais mais estáveis ao intemperismo químico, é retido na formação dos argilominerais quando intemperizado e é absorvido por plantas.

Em águas naturais a soma de sódio e potássio é geralmente menor que 10 mg/L, podendo ocorrer concentrações iguais entre ambos os cátions, ou até mesmo predomínio de potássio em relação ao sódio, como relatado em estudos de Hem (1985). Concentrações maiores que dezenas de miligramas por litro são incomuns, mas podem ocorrer em águas com elevado teor de STD e em fontes termais.

O valor máximo permitido de potássio não é especificado no padrão de potabilidade de águas, no entanto, tem-se concentrações relativamente baixas nas amostras estudadas, com valores máximos de 26,24 mg/L (P10) para os poços superficiais e 2,46 mg/L (P-Itajacuru) para os poços profundos. Apesar dos valores baixos, observa-se uma discrepância das concentrações entre os poços superficiais (entre 0,96 e 26,24 mg/L) e profundos ($< 2,5$ mg/L). Esse fato pode ser explicado pelo enriquecimento em potássio das águas superficiais causado por lixiviação de efluentes domésticos, industriais, lixeiras a céu aberto e fertilizantes de solo como cloreto de potássio e carbonato de potássio. (CARAPETO, 1999; MIDÕES *et al.*, 2001; RIBEIRO, 2009; ABOO 2011; CARVALHO *et al.*, 2012).

7.4.12 Sulfato

O enxofre é elemento essencial para animais e plantas e ocorre nos estados de oxidação S^{2-} a S^{6-} , de acordo com as propriedades redox do sistema aquoso. Os processos de redução e oxidação ocorrem lentamente, a menos que sejam influenciados por microorganismos que utilizam o processo de redução como energia para sistemas anaeróbicos. Na forma mais oxidada, o enxofre possui raio iônico de 0,20 angstrom e forma o complexo iônico estável SO_4^{2-} , enquanto o estado reduzido S^{2-} forma sulfetos de baixa solubilidade com metais.

Ocorre na forma reduzida em sulfetos metálicos (pirita, por exemplo) que compõem rochas ígneas e sedimentares, que quando intemperizadas, liberam íons de sulfato para a solução, formando quantidade considerável de H^+ .

As principais fontes naturais de enxofre dissolvido nas águas subterrâneas são os minerais gipsita e anidrita, liberação de gases vulcânicos, incremento por processos biológicos e bioquímicos, oxidação da pirita e poluição por combustão de carvão (THODE, 1991; GRASBY *et al.*, 1997). O enxofre liberado para a atmosfera na forma de

H₂S em processos de combustão de carvão, petróleo e minérios sulfetados produz chuvas ácidas.

Estudos de Kaplan (1972) indicam que a concentração de enxofre nas águas subsuperficiais e superficiais representa menos que 0,1% de todo enxofre da crosta terrestre. Em águas de chuva a concentração de sulfato geralmente excede 1 mg/L e pode alcançar 10 mg/L.

Nas águas subsuperficiais estudadas as concentrações máximas, expressas em SO₄⁻, são de 15,2 mg/L (P15). Os valores obtidos nos poços profundos foram todos abaixo do limite de detecção (1 mg/L) e, para esses casos, atribuiu-se concentrações de 0,5 mg/L. As concentrações são, portanto, muito abaixo do máximo permitido nos padrões de potabilidade (250 mg/L).

7.4.13 Cloreto

O cloro é o elemento mais abundante dos halogênios e seu comportamento geoquímico reflete a elevada volatilidade e solubilidade em água quando ocorre em complexos com metais, metais alcalinos e metais alcalinos terrosos. É utilizado como desinfetante e biocida na purificação de água nos sistemas de distribuição. Essa prática pode influenciar testes laboratoriais, devido à presença do cloro residual.

Apesar do cloro ocorrer nas formas Cl⁻ a Cl⁷⁺, apenas o Cl⁻ ocorre em quantidades significantes em águas superficiais e subsuperficiais. Mais de ¾ de todo o cloro da crosta terrestre está presente na forma Cl⁻ em águas oceânicas.

Para Johns & Huang (1967), o elemento é muito incomum em rochas e ocorre normalmente como impurezas, substituindo hidróxidos em biotita e hornblenda e formando soluções sólidas em obsidiana (KURODA & SANDELL, 1953). As principais fontes de cloro são as rochas sedimentares evaporíticas, os minerais sodalita e apatita e gases vulcânicos com HCl (WHITE & WARING, 1963).

Em soluções supérgenas o cloro não participa significativamente de reações de redução e oxidação, não forma complexos com outros íons, a menos que ocorra em concentrações extremamente altas, não é adsorvido em quantidade significativa por minerais e contribui pouco para processos bioquímicos vitais. Nas drenagens superficiais ocorre em pequena quantidade se comparado ao sulfato e bicarbonato,

excetuando-se os casos de contaminação por depósitos industriais e influência de marés.

Águas de chuva em regiões próximas ao oceano possuem, comumente, de uma a dezenas de mg/L de cloreto, diminuindo a concentração em direção ao continente. Estudos de Gambel & Fisher (1966) e Fischer (1968) sugerem uma contribuição predominante de intemperismo das rochas e atividades antropogênicas para a origem do cloro existente em águas superficiais nos Estados Unidos, de modo que a contribuição de cloro “reciclado” dos oceanos, ou seja, de precipitação, é de apenas ¼ do total.

Na área pesquisada o cloro ocorre em concentrações muito abaixo do VMP (250 mg/L) estabelecido pelo Ministério da Saúde, apresentando valores máximos de 46,51 mg/L na surgência natural, 28,15 mg/L (P1) nos poços superficiais e 6,64 mg/L (P-Itajacuru) nos poços profundos.

Apesar das concentrações relativamente baixas, não se deve ignorar a possibilidade de enriquecimento progressivo em Cl^- devido à lixiviação de resíduos industriais e domésticos não tratados, fertilizantes cloretados e contaminação da água da chuva por aerossóis salinos (CARAPETO, 1999; MIDÕES *et al.*, 2001; RIBEIRO, 2009; ABOO 2011; CARVALHO *et al.*, 2012; MANTOVANI, 2015).

7.4.14 Nitrato e nitrito

O comportamento geoquímico do nitrogênio é fortemente influenciado pela importância vital na nutrição de plantas e animais. Está presente na atmosfera, hidrosfera e biosfera e ocorre nos estados de oxidação do N^{3-} ao N^{5+} . Trabalhos de Horn & Adans (1966) e Stevenson (1972) sugerem que as rochas crustais contêm ¼ de todo o nitrogênio do planeta, sendo que os outros ¾ estão presentes na atmosfera. A somatória do nitrogênio da hidrosfera e biosfera não é significativamente computada.

Ocorrências de nitrato e nitrito em águas têm sido estudadas extensivamente devido à relação com a saúde pública. Concentrações de nitrato em excesso (44 mg/L de NO_3 , equivalente a 10 mg/L de N) nas águas podem causar metemoglobinemia em crianças pequenas, degradação dos ecossistemas aquáticos e câncer de estômago em adultos (BOUMAN *et al.*, 2002).

A produção e utilização de fertilizantes sintéticos e orgânicos, tais como amônia, ureia e outros compostos nitrogenados proporciona o escape do nitrogênio para as águas subterrâneas e superficiais. De acordo com Wlotzka (1972), a quantidade de nitrogênio fixado pela produção de fertilizantes atingiu 30% em relação à fixada naturalmente entre 1969 e 1970.

Óxidos de nitrogênio, que ocorrem na atmosfera pela queima de carvão e derivados do petróleo, participam de reações químicas que produzem H^+ , baixam o pH das precipitações e formam nitrato.

Como discutido anteriormente, o nitrogênio ocorre nas águas superficiais e subterrâneas nas formas NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ e CN^- , principalmente. O amônio é fortemente adsorvido por minerais, enquanto as espécies aniônicas (NO_3^- e NO_2^-) são facilmente transportadas em água e são relativamente estáveis. Pesquisadores têm relatado a grande presença de nitrato nas águas de rios e aquíferos próximos a fossas sépticas, fazendas e chácaras com criação de animais, áreas cultiváveis com uso excessivo de fertilizantes nitrogenados e regiões com cavernas habitadas por morcegos. A atividade pecuária tende a concentrar, devido à prática de confinamento de animais, grande quantidade de nitrogênio orgânico no solo, que é lixiviado pela água da chuva e incorporado aos recursos hídricos (BERRY, 1952; STEWARD *et al.*, 1967).

Pratt *et al.* (1972) propuseram um deslocamento vertical de 30 m para nitrogênio em zona insaturada com solo irrigado para plantio de pomares de *citrus*, em período de 1 a 49 anos. Desta forma, entende-se que, em perfil de solo, o nitrogênio flui em direção ao aquífero numa velocidade relativamente lenta, e parte deste é perdido por desnitrificação no solo, sobrando em solução concentrações entre 53 e 540 mg/L de NO_3^- , como indicado por Pratt & Adriano (1973). Ao atingir o aquífero, essas concentrações são diluídas e tornam-se menos significativas, mas sabe-se da importância do monitoramento destes parâmetros devido à potencialidade de elevadas concentrações.

Nas análises laboratoriais realizadas, o NO_2^- está presente em concentrações baixas, com valores máximos de 0,26 mg/L nos poços superficiais. Nos poços profundos, por outro lado, todas as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção (0,01 mg/L). A concentração máxima permitida de nitrito nas águas potáveis é de 1 mg/L, valor acima dos obtidos com as análises.

O nitrato, no entanto, apresenta-se em quantidades elevadas e excede o valor máximo estabelecido nos padrões de potabilidade (10 mg/L) nos poços P1, P2, P4, P5, P8, P9, P10, P11, P13, P15 e P-Bacaitava. Os valores máximos obtidos são de 40,22

mg/L e 35,8 mg/L nos poços P1 e P2, respectivamente. Esses valores são muito próximos dos relatados em Hem (1985) como nocivos à saúde de crianças pequenas (44 mg/L) e estão relacionados, muito provavelmente, a descargas de efluentes domésticos nas redes hidrográficas, fossas sépticas, utilização de fertilizantes nitrogenados orgânicos e inorgânicos, lançamento de resíduos de animais em confinamento sobre o solo, lixeiras a céu aberto e dejetos de morcegos em cavernas (BERRY, 1952; STEWARD *et al.*, 1967; BITTENCOURT *et al.*, 1994; CARAPETO, 1999; ROY *et al.*, 1999; MIDÕES *et al.*, 2001; RYU *et al.*, 2008; RIBEIRO, 2009; ABOO 2011; CARVALHO *et al.*, 2012).

Devido à expansão da agricultura na bacia, sobretudo na forma de horticultura intensiva, um aumento significativo dos teores de nitrato são esperados para os próximos anos (MANTOVANI, 2015).

7.4.15 Fluoreto

O flúor compõe a estrutura dos ossos e dos dentes. Ocorre na composição da fluorita e apatita e, mais raramente, da hornblenda e micas, substituindo o íon hidroxila, e em gases de fumarolas vulcânicas (RANKAMA & SAHAMA, 1950; ROBERSON & BARNES, 1978).

Os íons fluoreto possuem a mesma carga e raio iônico muito próximo dos íons hidroxila, dessa forma, o intercâmbio iônico entre ambos é facilitado nas estruturas dos minerais. O íon F^- é adsorvido, em grandes partes, por gibbsite, caulinita, haloisita e, principalmente, gibbsita.

Ocorre em quantidades menores que 1 mg/L nas águas subterrâneas e superficiais que apresentam $STD \leq 1000$ mg/L. Roberson & Hem (1969) indicam concentrações de até 30 mg/L de fluoreto em soluções com 2.300 mg/L de Na^+ , 2,7 mg/L de Al^{3+} e $pH \geq 4$.

Nas águas subsuperficiais e subterrâneas que foram estudadas na Bacia do Capivari, as concentrações do íon fluoreto estão abaixo do máximo permitido para águas potáveis (1,5 mg/L). Os valores máximos obtidos são de 0,52 mg/L (P14) nos poços cacimba e 1,2 mg/L (P-Itajacuru) nos poços profundos. Os valores mínimos estão abaixo do limite de detecção (0,01 mg/L) e foram registrados em todos os laudos das análises dos poços P5, P7, P8, P11, P12, P3-Capivari e P16-Sede.

POÇOS SUPERFICIAIS																		
Poço		PARÂMETRO																
		Alcalinidade (mg/L)	pH	Sílica (mg/L)	Ferro (mg/L)	Manganês (mg/L)	Cálcio (mg/L)	Magnésio (mg/L)	Sódio (mg/L)	Potássio (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Cloreto (mg/L)	Nitrato (mg/L)	Nitrito (mg/L)	Fluoreto (mg/L)	Fosfato (mg/L)	Dureza Total	STD (mg/L)
FONTE	Máx	260	7,44	6,52	0,09	0,005	40,46	30,83	7,48	21,24	0,5	46,51	6,1	0,005	0,03	0	207,21	388
	Mín	150	6,96	0,5	0,005	0,005	32,72	21,05	4,28	1,15	0,5	1,87	3,05	0,005	0,005	0	178,6	295
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P1	Máx	12	5	4,9	0,16	0,1	5,06	6,83	12,29	11,69	3,55	28,15	40,22	0,1	0,08	0	40,19	136
	Mín	0	4,13	0,5	0,005	0,007	3,12	3,18	8,17	7,65	0,5	16,43	18,21	0,005	0,005	0	21,98	122
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P2	Máx	58,2	5,14	6,41	0,09	0,05	5,55	9,43	14,76	9,08	1,9	21,04	35,8	0,03	0,01	0	52,08	146
	Mín	0	4,67	0,005	0,005	0,01	2,96	2,77	8,82	4,84	0,5	12,3	9,64	0,005	0,005	0	22,57	91
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P3	Máx	75	5,65	6,09	0,63	0,29	6,44	9,12	13,67	7,28	1,56	9,05	6,63	0,03	0,17	0	47,12	178
	Mín	22	5,27	0,005	0,005	0,005	3,24	0,1	8,01	1,4	0,5	2,95	0,005	0,005	0,005	0	11,88	86
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P4	Máx	77,5	6,93	4,7	0,15	0,005	17,33	6,15	7,82	6,35	0,5	3,97	10,96	0,005	0,11	0	65,87	129
	Mín	41,3	6,08	0,5	0,005	0,005	8,95	3,62	3,04	3,98	0,5	2,18	2,83	0,005	0,005	0	36,63	86
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P5	Máx	45	5,45	7,44	0,25	0,29	7,53	7,44	16,56	2,52	9,66	23,07	21,22	0,005	0,005	0	46,33	154
	Mín	12	5,13	0,005	0,005	0,02	4,62	2,7	8,26	1,08	0,5	8,95	4,15	0,005	0,005	0	26,31	121
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P6	Máx	28,05	5,8	7,14	0,49	0,01	6,56	3,23	2,23	0,96	1,67	7,76	0,8	0,005	0,17	0	28,05	69
	Mín	3,37	4,99	0,005	0,08	0,005	0,41	0,27	0,69	0,05	0,5	0	0,005	0,005	0,005	0	3,37	27
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P7	Máx	36	5,04	7,25	0,01	0,16	8,51	2,77	4,62	3,41	0,5	6,71	7,96	0,005	0,005	0	32,17	117
	Mín	36	5,04	7,25	0,01	0,16	8,51	2,77	4,62	3,41	0,5	6,71	7,96	0,005	0,005	0	32,17	117
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P8	Máx	27,5	5,65	6,16	0,2	0,02	4,74	2,26	21,26	17,74	8,91	25,17	12,55	0,005	0,005	0	20,79	151
	Mín	0	4,91	0,005	0,005	0,005	0,69	0,85	10,87	8,72	0,5	15,13	6,19	0,005	0,005	0	6,25	85
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000

POÇOS SUPERFICIAIS																		
Poço		PARÂMETRO																
		Alcalinidade (mg/L)	pH	Sílica (mg/L)	Ferro (mg/L)	Manganês (mg/L)	Cálcio (mg/L)	Magnésio (mg/L)	Sódio (mg/L)	Potássio (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Cloreto (mg/L)	Nitrato (mg/L)	Nitrito (mg/L)	Fluoreto (mg/L)	Fosfato (mg/L)	Dureza Total	STD (mg/L)
P9	Máx	126	6,56	0,5	0,37	0,005	20,01	13,44	4,82	8,54	0,5	10,97	29,61	0,07	0,02	0	108,21	210
	Mín	55	5,71	0,005	0,005	0,005	11,91	8,68	4,36	2,12	0,5	4,94	5,04	0,005	0,005	0	64,45	143
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P10	Máx	60	6,12	13,71	0,23	0,005	12,76	3,74	4,94	26,2	0,5	6,52	21,92	0,005	0,02	0	41,9	142
	Mín	18	5,13	0,5	0,005	0,005	5,47	0,75	3,93	2,82	0,5	1,55	11,32	0,005	0,005	0	16,43	57
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P11	Máx	90	6,97	6,21	0,43	0,005	28,27	8,63	12,51	9,38	14,15	21,13	15,74	0,005	0,005	0	96,62	196
	Mín	0	4,38	0,005	0,05	0,005	3,65	4,59	11,34	7,38	9,7	12,53	10,96	0,005	0,005	0	29,7	107
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P12	Máx	59,3	7,02	4,92	0,16	0,005	10,94	5,86	0,93	9,6	0,5	3,15	1,81	0,13	0,005	0	50,59	107
	Mín	59,3	7,02	4,92	0,16	0,005	10,94	5,86	0,93	9,6	0,5	3,15	1,81	0,13	0,005	0	50,59	107
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P13	Máx	35	5,4	4,74	0,31	0,05	4,82	4,08	8,91	7,93	0,5	11,5	16,27	0,03	0,11	0	28,31	103
	Mín	15,45	5,16	0,005	0,005	0,005	2,47	1,46	4,8	4,29	0,5	5,43	4,07	0,005	0,005	0	12,36	60
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P14	Máx	44	5,93	2,77	0,13	0,01	8,02	2,07	9,13	2,33	0,5	14,85	7,25	0,005	0,52	0	28,02	95
	Mín	12	5,2	0,5	0,005	0,005	4,25	0,75	6,93	1,12	0,5	4,03	5,08	0,005	0,005	0	15,35	69
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P15	Máx	147,5	5,94	4,84	0,47	0,06	25,27	17,82	6,03	7,34	15,2	15,25	13,79	0,26	0,22	0	134,61	258
	Mín	46,35	5,42	0,005	0,005	0,005	9,84	6,69	4,78	5,36	0,5	2,82	7,96	0,005	0,005	0	51,28	152
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000

TABELA 22. Comparação dos parâmetros físico-químicos dos poços cacimba aos padrões de potabilidade estabelecidos na Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914, de 12/12/2011.

* Não estabelecido; VMP: Valores máximos permitidos; Máx: Valor máximo obtido nas análises; Mín: Valor mínimo obtido nas análises.

POÇOS PROFUNDOS																		
Poço		PARÂMETRO																
		Alcalinidade (mg/L)	pH	Silica (mg/L)	Ferro (mg/L)	Manganês (mg/L)	Cálcio (mg/L)	Magnésio (mg/L)	Sódio (mg/L)	Potássio (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Cloreto (mg/L)	Nitrato (mg/L)	Nitrito (mg/L)	Fluoreto (mg/L)	Fosfato (mg/L)	Dureza Total	STD (mg/L)
P3-ETA SEDE	Máx	243	7,64	8,47	0,005	0,005	46,45	24,58	4,29	0,99	0,5	3,53	8,4	0,005	0,01	0	213,64	353
	Mín	243	7,64	8,47	0,005	0,005	46,45	24,58	4,29	0,99	0,5	3,53	0,005	0,005	0,01	0	210,08	353
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P Bacaitava	Máx	286,09	7,47	6,75	0,005	0,005	54,51	28,98	9,62	1,24	0,5	6,54	17,68	0,005	0,94	0	256,61	424
	Mín	285	7,29	5,77	0,005	0,005	54,35	28,61	7,16	1,02	0,5	4,63	8,49	0,005	0,71	0	249,88	412
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P Itajacuru	Máx	97,97	6,58	34,75	0,005	0,005	19,4	6,83	11,41	2,46	0,5	6,64	3,58	0,005	1,2	0	69	214
	Mín	86	6,55	34,22	0,005	0,005	16,85	4,47	9,33	2,03	0,5	4,01	1,94	0,005	0,34	0	65,77	200
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P3 Capivari	Máx	185,93	7,84	7,99	0,04	0,005	29,25	20,1	4,38	1,53	0,5	2,85	2,83	0,005	0,005	0	149,59	259
	Mín	163,36	7,51	6,74	0,005	0,005	25,19	14,78	3,45	1,18	0,5	0,96	1,59	0,005	0,005	0	131,67	228
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P4 Capivari	Máx	193,5	7,77	11,03	0,005	0,005	32,64	22,05	4,59	1,71	0,5	2,8	2,39	0,005	0,21	0	169,59	284
	Mín	189,59	7,48	0,5	0,005	0,005	28,96	20,15	4,38	1,34	0,5	2,29	1,24	0,005	0,005	0	151,47	253
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P5 Capivari	Máx	161,77	7,63	10,29	0,005	0,005	30,74	17,24	5,85	1,95	0,5	2,49	3,32	0,005	0,12	0	145,33	242
	Mín	157	7,55	0,005	0,005	0,005	26,2	15,19	3,73	1,89	0,5	2,19	1,68	0,005	0,005	0	126,18	219
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000
P16 SEDE	Máx	210	7,55	8,95	0,005	0,005	38,27	22,15	10,9	1,14	0,5	3,74	6,63	0,005	0,005	0	183,74	311
	Mín	206,42	7,42	7,87	0,005	0,005	36,73	12,35	6,51	0,64	0,5	2,39	3,98	0,005	0,005	0	140,37	295
	VMP	*	*	*	0,3	0,1	*	*	200	*	250	250	10	1	1,5	*	500	1000

TABELA 23. Comparação dos parâmetros físico-químicos dos poços profundos aos padrões de potabilidade estabelecidos na Portaria MS nº 2.914, de 12/12/2011.

* Não estabelecido; VMP: Valores máximos permitidos; Máx: Valor máximo obtido nas análises; Mín: Valor mínimo obtido nas análises.

REFERÊNCIAS

ABONGWA, P.T.; ATEKWANA, E. A. Controls on the chemical and isotopic composition of carbonate springs during evolution to saturation with respect to calcite. **Chemical Geology**. v. 404. p. 136-149. Stillwater, 2015.

ABOO, V. C. **Consumo de Águas Minerais Naturais e de Nascente - Causas e Impactos para o Meio Ambiente**: Estudo de Caso da Cidade de Nampula, 2009-2011. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente) - Departamento de Geociências, Universidade do Porto. Porto, 2013.

ADDAS, W.; MORGENTHAU, A.; SILVA, A. A. G. P.; BORIM JR, T.; ALEGRI, V.; OLIVEIRA, P. E.; ARAÚJO, F. C. C. **Projeto Geoquímica no Vale do Ribeira - Folha de Cerro Azul**. CPRM. 1978

ALMEIDA, F. F. M. Novas ocorrências de fósseis no pré-cambriano brasileiro. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. v. 28. n. 4. p. 44-45. 1956.

ALMEIDA, F.F.M.; HASUI, Y. O embasamento da Plataforma Sul Americana. In: **O Precambriano do Brasil**. p. 1-5. Ed. Edgard Blucher. 378p São Paulo, 1984.

ANDERSON, G.M.; CRERAR, D.A. **Thermodynamics in Geochemistry – The Equilibrium Model**. Oxford University Press. 588 p. New York, 1993.

ANDERSON, G.M. **Thermodynamics of Natural Systems**. 382 f. New York, 1996.

APPELO, C.S.J; POSTMA, D. **Geochemistry, Groundwater, and Pollution**. Rotterdam. 536 p. Brookfield, A.A. Balkema. Rotterdam, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9897**. Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. 1987.

BARBOUR, A.P.; OLIVEIRA, M.A.F. Pb, Zn, Cu e Ba do Distrito do Perau, PR: Modelo Sedimentar para Sulfetos do Vale do Ribeira. **Bol.IG./USP**. v.10 p.97-120 São Paulo, 1979.

BASEI, M. A. S.; SIGA JR., O.; KAULFUSS, G. A.; CORDEIRO, H.; NUTMAN, A.; SATO, K.; CURY, L. F.; PRAZERES FILHO, H. J.; PASSARELLI, C. R.; HARARA, O. M.M.; REIS NETO, J. M. Geochronology and isotope geology of Votuverava and Perau mesoproterozoic basins, Southern Ribeira Belt, Brazil. In: South American Symposium on Isotope Geology, 4. **Anais ...** v. 2. p. 501-504. Salvador, 2003.

BERRY, D. W. Geology and ground-water resources of Lincoln County. **Kansas Geological Survey Bulletin**. p. 95-96. Kansas, 1952.

BIGARELLA, J.J.; SALAMUNI, R. **Estudos preliminares da Série Açungui: Estruturas organógenas nos dolomitos da Formação Capiu (PR)**. p.317-323, 1956.

BIGARELLA, J.J.; SALAMUNI, R. Estudos preliminares da Série Açungui: A Formação Votuverava. **Boletim do Instituto de Hiltón**. 1958.

BIGARELLA, J.J.; SALAMUNI, R. Geologia do Pré-Devoniano e intrusivas subseqüentes da porção oriental do Estado do Paraná. **Boletim Paranaense de Geociências**. p. 23-25. 1967.

BITTENCOURT, A. V. L. Hidroquímica, Módulo II. In: CURSO SUL-AMERICANO SOBRE AVALIAÇÃO E VULNERABILIDADE DE AQÜÍFEROS, 1., 1994, Curitiba. **Memória ...** Curitiba: UFPR, ABAS, Universidad de la Republica Oriental del Uruguay. p. 23-53. Curitiba, 1994.

BOULEGUE, J. **Equilibria in the system H₂S-& colloid-H₂O**. Comptes Rendus Academie de Science Paris, serie D. v. 283. p. 591-594. Paris, 1976.

BOUMAN, B. A. M.; CASTAÑEDA, A. R.; BHUIYAN, S. I.. Nitrate and pesticide contamination of groundwater under rice-based cropping systems: past and current evidence from the Philippines. **Agriculture, Ecosystems and Environment**. v. 92. p. 185–199. 2002.

BRASIL. Ministério da Saúde. PORTARIA Nº 2.914, dezembro de 2011. p. 1-11. 2011. Disponível em: <http://goo.gl/bxjpgY>.

BRICKER, O.P.; JONES, B.F.; BOWSER, C.J. **Mass-balance approach to interpreting weathering reactions in watershed systems**. Oxford, 2003. p. 119–132.

CAMPANHA, G. A. C.; BASEI, M. S.; TASSINARI, C. C.; NUTMAN, A. P.; FALEIROS, F. M. Constraining the age of the Iporanga Formation with SHRIMP U-Pb zircon: implications for possible Ediacaran glaciation in the Ribeira Belt, SE Brazil. **Gondwana Research**. v. 13. p. 117-125. 2008.

CAMPANHA, G. A. C.; BASEI, M. A. S.; FALEIROS, F. M.; TASSINARI, C. C. G.; NUTMAN, A. P.; VASCONCELOS, P. M.; DANTAS, E. L. Geocronologia do Terreno Apiaí no Sul do Estado de São Paulo. In: Simpósio 45 anos de Geocronologia no Brasil. **Boletim de Resumos Expandidos**. IGC-USP p. 220-221. São Paulo, 2009.

CARAPETO, C. **Poluição das águas: causas e efeitos**. 241 p. Universidade Aberta. ISBN 972-674-265-X. Lisboa, 1999.

CARVALHO, A. A.; ESPINHA, M. J.; MARQUES, J. M.; CARREIRA, P. M.; MOURA, R. R.; Dias, A. **Contaminação de água subterrânea por substâncias de limpeza da neve em estradas: o caso do sector de Nave de Santo António -- Covão do Curral**. p.19-25. Serra da Estrela, 2012.

CARVALHO, RR.; PINTO, E.A. Reconhecimento geológico na Série Assunguy. **Boi Serv. Geol Miner**. v. 71. p. 1-29. 1937.

CHARLIER, J.B.; BERTRAND, C.; MUDRY, J. Conceptual hydrogeological model of flow and transport of dissolved organic carbon in a small Jura karst system. **Journal of Hydrology**. v. 460. p. 52-64. 2011.

CHARLTON, S.R.; PARKHURST, D.L.; APPELO, C.A.J. **PHREEQC (Version 3.2.2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations**. United States Geological Survey. 2015. Disponível em: <http://goo.gl/TdRonJ>. Acesso em: Setembro de 2015.

CLIMATE DATA. **CLIMA (2014)**: Colombo.. Disponível em: climadate.org. Acesso em: 27/10/2015.

COLOMBO. Prefeitura Municipal. **Caminhos para uma cidade sustentável**. Colombo, 2011.

CURY, L.F.; KAULFUSS, G.A.; SIGA Jr., O.; BASEI, M.A.S.; HARARA, O.M.M.; SATO, K. Idades U-Pb (zircões) de 1,75 Ga em granitoides alcalinos deformados dos núcleos Betara e Tigre: Evidências de regimes extensionais do Estateriano na Faixa Apiaí. **Revista do IGC-USP, Série Científica**. v.2. p. 95-108. 2002.

CURY, L. F. **Geologia do Terreno Paranaguá**. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

CUSTÓDIO, E.; LLAMAS, M. R. **Hidrologia subterrânea**. Ediciones Omega, 2347 p. Barcelona, 1976.

DALAI, T.K.; KRISHNASWAMI, S.; SARIN, M.M. Major ion chemistry in the headwaters of the Yamuna river system: chemical weathering, its temperature dependence and CO₂ consumption in the Himalaya. **Geochim. et Cosmochim Acta**. v. 66. p. 3397–3416. Navrangpura, 2002.

DECKART, K.; FERAUD, G.; MARQUES, L. S.; BERTRAND, H. New time constraints on dyke swarms related to the Paraná-Etendeka magmatic province, and subsequent South Atlantic opening, southeastern Brazil. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**. v. 80. p. 67-83. Melbourne, 1998.

DEINES, P.; LANGMUIR, D.; HARMON, R. S. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 38. p. 1147-1164. Ontario, 1974.

DERBY, O.A. A Geologia da Região Diamantífera da Província do Paraná no Brasil. **Arquivos do Museu Nacional**. v. 3: p. 89-98. 1878.

DIAS, M.V.F.; SALAZAR Jr., O. Geologia da Seqüência Antinha - Grupo Açungui, PR. In: Atas do Simpósio Sulbrasileiro de Geologia. SBG. v.1, p.263-279. Curitiba, 1987.

DOSSETO, A.; BOURDON, B.; GAILLARDET, J.; ALLÈGRE, C.J.; FILIZOLA, N. Time scale and conditions of weathering under tropical climate: Study of the Amazon basin with U-series. **Geochim. Cosmochim. Acta**. v. 70. p. 71–89. Toulouse, 2006.

EDMOND, J.M.; PALMER, M.R.; MEASURES, C.I.; BROWN, E.T.; Huh, Y. Fluvial geochemistry of the eastern slope of the northeastern Andes and its foredeep in the drainage of the Orinoco in Colombia and Venezuela. **Geochim. Cosmochim. Acta**. v 60, p. 2949–2974. Cambridge, 1996.

ERNESTO, M.; MARQUES, L. S.; Piccirillo, E. M.; Molina, E. C.; Ussami, N.; Comin-Chiaromonte, P.; Bellieni, G. Paraná Magmatic Province Tristan da Cunha plume system: fixed versus mobile plume, petrogenetic considerations and alternative heat sources. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**. v. 118. p. 15-36. Melbourne, 2002.

ESRI – Environmental Systems Research Institute. ArcGIS Professional GIS for the desktop, version 9.2. Software. 2006.

FALEIROS, F.M; FERRARI, V.C; COSTA, V.S.; CAMPANHA, G.A.C. da. Geochemistry and petrogenesis of metabasites from the Votuverava group (Apiá Terrane, Southern Ribeira Belt): evidence of a calymman back-arc basin. **Geol. USP. Sér. cient.** vol.11. n. 2. São Paulo, 2011.

FERREIRA, F. J. F. **Integração de dados aeromagnéticos e geológicos: configuração e evolução do Arco de Ponta Grossa**. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1982.

FETH, J. H.; ROGERS, S. M.; ROBERSON, C. E.. Aqua de Ney, California, a spring of unique chemical character. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 22. p. 75-86. 1961.

FIORI, A.P. Tectônica de cavalgamento no Grupo Açungui. In: Simpósio Nacional de Estruturas Tectônicas. 3, São Paulo, **SBG/UNESP**. p. 134-136. São Paulo, 1991.

FIORI, A.P. O Grupo Açungui a norte de Curitiba. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, **37(Bol. Res. Exp.)** SBG. p. 279-280. São Paulo, 1992.

FIORI, A. P.; GASPAR, L. A. Considerações sobre a estratigrafia do Grupo Açungui (Proterozóico Superior), Paraná, sul do Brasil. **Boletim IG-USP: Série Científica**, v. 24, p. 1-19, 1993.

FISCHER, D. W. Annual variations in chemical composition of atmospheric precipitation, eastern North Carolina and southeastern Virginia: **U.S. Geological Survey Water-Supply**. Paper 1535-M. 21 p. 1968.

FLORISBAL, L. M.; HEAMAN, L. M.; JANASI, V. A.; BITENCOURT M. F. Tectonic significance of the Florianópolis Dyke Swarm, Paraná–Etendeka Magmatic Province: A reappraisal based on precise U–Pb dating. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**. v. 289. p. 140-150. Melbourne, 2014.

FORD, D.; WILLIAMS, P. W. **Karst geomorphology and hidrology of Chapman-Hall**. London, 2007.

FUCK, R.A.; MARINI, O.J.; TREIN, E.; MURATORI. A. Geologia do Leste Paranaense. **Anais do XXV Congresso da SBG**. v.1. p.121-130. São Paulo, 1971.

GALY, A.; FRANCE-LANORD, C. Weathering processes in the Ganges–Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. **Chem. Geol.** v. 159, p. 31–60. Nancy, 1999.

GAMBELL, A. W.; FISHER, D. W. Chemical composition of rainfall, eastern North Carolina and southeastern Virginia. **U.S. Geological Survey Water-Supply**. Paper 1535-K, 41 p. 1966.

GARRELS, R.M. **Genesis of some ground waters from igneous rocks**. p. 405–420. 1967.

GARRELS, R. M.; CHRIST, C. L. **Solutions, minerals, and equilibria**. Harper and Row. 450 p. New York, 1964.

GRASBY, S.E; HUTCHEON, I.; KROUSE, H.R. Application of the stable isotope composition of SO₄ to tracing anomalous TDS in Nose Creek, southern Alberta, Canada. **Appl. Geochem.** v.12, 567–575. Alberta, 1997.

HAMMER, O.; DYSTHE, D.K.; LELU, B.; LUND, H.; MEAKIN, P.; JAMTVEIT, B. Calcite precipitation instability under laminar, open-channel flow. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v.72. p. 5009-50021. 2008.

HACKSPACHER, P.C., DANTAS, E.L., SPOLADORE, A., FETTER, A.H., OLIVEIRA, M.A. Evidence of Neoproterozoic backarc basin development in the central Ribeira Belt, southeastern Brazil: new geological and geochemical constraints from the São Roque – Açungui Groups. **Revista Brasileira de Geociências**. v. 30, p.110–114. 2000.

HARTMANN, L. A.; ARENA, K. R.; DUARTE, S. K. Geological relationships of basalts, andesites and sand injectites at the base of the Paraná volcanic province, Torres, Brazil. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**. v. 237. p. 97-111. Melbourne, 2012.

HASUI, Y. A grande colisão pré-cambriana do sudeste brasileiro e a estruturação regional. UNESP. **Geociências**. v. 29, n. 2. p. 141-169. São Paulo, 2010.

HEM, J.D. **Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water**. United States Geological Survey. Departamento do interior. 266 p. Alexandria, 1985.

HINDI, E.C. **Caracterização Hidroquímica e Hidrogeológica das fontes cársticas das Bacias dos rios Tumiri, Água Comprida, Fervida e das Onças – Colombo, PR**. Dissertação. 126 f. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 1999.

HINDI, E.C. **Hidroquímica e Hidrotermalismo do Sistema Aquífero Guarani no Estado do Paraná**. Tese de doutorado. 173 f. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

HORN, M.K.; ADAMS, J.A.S. Computer-derived geochemical balances and element abundances. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 30. p. 279-297. 1966.

HUH, Y.; PANTELEYEV, G.; BABICH, D.; ZAITSEV, A.; EDMOND, J.M. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia: II, Tributaries of the Lena, Omoloy, Yana, Indigirka, Kolyma, and Anadyr draining the collisional/accretionary zone of the Verkhoyansk and Cherskiy ranges. **Geochim. Cosmochim. Acta**. v. 62. p. 2053–2075. 1998.

HUH, Y. Chemical weathering and climate — a global experiment: a review. **Geoscience Journal**. v. 7. p. 277–288. 2003.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Infográficos: **Dados gerais do município de Colombo**. Disponível em: <http://www.cidades.ibge.gov.br>.

JOHNS, W. D.; HUANG, W. H. Distribution of chlorine in terrestrial rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 31. p. 35-49. Calgary, 1967.

KAPLAN, I. R. Sulfur cycle. **Encyclopedia of geochemistry and environmental sciences**. p. 1148-1152. New York, 1972.

KÄLLVENIUS, G.; EKBERG, C. TACK – A program coupling chemical kinetics with a two-dimensional transport model in geochemical systems. **Computers & Geosciences**. v 29. p. 511-521, Gothernburg, 2003.

KERTSCHER, A. E.; BITTENCOURT, A. V. L.; ROSA FILHO, E. F. da. Aspectos Hidroquímicos das Águas do Aquífero Cárstico Paranaense. In: X CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. **Anais ...** São Paulo, 1999.

KRISHNASWAMI, S.; SINGH, S.K.; DALAI, T.K. **Silicate weathering in the Himalaya: Role in contributing to major ions and radiogenic Sr to the Bay of Bengal**. p. 23–51. Indian National Science Academy and Akademia International. 1999.

KARIM, A.; VEIZER, J. Weathering processes in the Indus River Basin: implications from riverine carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopes. **Chem. Geol.** v.170. p. 153–177. Bochum, 2000.

KURODA, P. K.; SANDELL, E. B., Chlorine in igneous rocks. **Geological Society of America Bulletin**. v. 64. p. 879-896. 1953.

LAMB, A. B.; JACQUES, A. O. The slow hydrolysis of ferric chloride in dilute solution: The change in hydrogen-ion concentration. **American Chemical Society Journal**. v. 60, p. 1215. 1938.

LOGAN, J.. **Interpretação de Análises Químicas da Água**. U.S. Agency for International Development. Recife, 1965.

LÓPEZ-CHICANO, M.; BOUAMAMA, M.; VALLEJOS, A.; PULIDO-BOSCH, A. Factors which determine the hydrogeochemical behaviour of karstic springs. A case study from the Betic Cordilleras, Spain. **Applied Geochemistry**. v.16. p. 1179-1192. Granada, 2011.

MAACK, R. **Geografia física do estado do Paraná**. J. Olympio. Curitiba , 1981.

MANTOVANI, L.E. Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas. UFPR. Curitiba, 19 nov. 2015. Comunicação pessoal.

MARINI, O.J.; TREIN, E.; FUCK, R.A. O Grupo Açungui no Estado do Paraná. **Boletim Paranaense de Geociências**. (v. 23-25) p. 307-324. 1967.

MARKS, L.; KEIDING, J.; WENZEL, T.; TRUMBULL, R. B.; VEKSLER, I., WIEDENBECK, M.; MARKL, G. F. Cl and S concentrations in olivine-hosted melt inclusions from mafic dikes in NW Namibia and implications for the environmental impact of the Paraná–Etendeka Large Igneous Province. **Earth and Planetary Science Letters**. v. 392. p. 39-49. Oxford, 2014.

MENDES, E. A. A.; NAKANDAKARE, K. C.; SOUZA, A. M.; FERNANDES, A. M. P.; SILVEIRA, E. L.; FELTRIN, J.; GUARDA, M. J. Mananciais Subterrâneos no Estado do Paraná. **XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**. São Paulo, 2002.

MEYBECK, M. Concentrations des eaux fluviales en elements majeurs et apports en solution aux oceans: Revue de Geologic Dynamique et de Gtographie Physique. v. 21. p. 215-246. Paris, 1979.

MIDÕES, C.; FERNANDES, J.; COSTA, C. G. da. **Água subterrânea: conhecer para proteger e preservar**. IGM – Programa Ciência Viva. GrafiTime. 2001

MILLOT, R.; GAILLARDET, J.; DUPRÉ, B.; ALLÈGRE, C.J. Northern latitude chemical weathering rates: clues from the Mackenzie River Basin, Canada. **Geochim. Cosmochim. Acta**. v. 67. p. 1305–1329. Tolouse, 2003.

MINEROPAR. Minerais do Paraná. Atlas Geológico do Estado do Paraná. 125 f. Curitiba, 2001.

MINEROPAR. Minerais do Paraná. Mapas geológicos para download. **Folha de Curitiba. 1:250.000**. Curitiba, 2005.

MORTATTI, J.; PROBST, J.L. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations. **Chem. Geol.** v. 197. p. 177–196. São Paulo, 2003.

NORDSTROM, D.K.; BALL, J.W. Chemical models, computer programs and metal complexation in natural water. **International Symposium on Trace Metal Complexation in Natural Water**. p. 149-169. 1986.

OLIVEIRA, E.P. de. **Geologia e Recursos Minerais do Estado do Paraná**. Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil. (Monografia). 172 f. 1927.

OLIVEIRA, M. A. F.; MANIESI, V.; TEIXEIRA, M.; DAITX, E. C. Caracterização Isotópica de Metabasitos e Anfibolitos dos Grupos Açungui e Setuva na Porção Sul da Faixa Ribeira. **Revista do Instituto de Geociências – USP**. v. 2. p. 161-170. São Paulo, 2002.

PASCHKE, S.S.; van der HEIJDE, P. **Overview of chemical modeling in groundwater and listing of available geochemical models**. International Groundwater Modeling Center. Colorado School of Mines. 1996.

PIEKARZ, G. F. Reconhecimento de unidades correlacionáveis à seqüência mineralizada do Perau, Estado do Paraná. **Atas do III Simpósio Regional de Geologia**. SBG, v. 1. p. 148-154. Curitiba, 1981.

PIPER, A.M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. **Transactions American Geophysical Union**. v.25. p. 914-928. Washington, 1944.

PLUMMER, L.N.; PRESTEMON, E.C.; PARKHURST, D.L. NETPATH: An Interactive Code for interpreting NET geochemical reactions from chemical and isotopic data along a flow PATH. **Water-Rock Interaction**. p. 239-242. Rotterdam, 1992.

PONTES, J. B. **Geologia e potencialidades econômicas da Formação Água Clara - Paraná**. Relatório interno da MINEROPAR. Curitiba, 1981.

PONTES, J.B., SALAZAR, O. **Geologia e potencialidades econômicas da região de São Silvestre (PR)**. Relatório interno da MINEROPAR. Curitiba, 1982.

PRATT, P. F.; Jones, W. W.; Hunsaker, V. E. Nitrate in deep soil profiles in relation to fertilizer rates and leaching volume. **Journal of Environmental Quality**. v. 1, p. 97-102. 1972.

PRATT, P. F.; ADRIANO, D. C. Nitrate concentrations in the unsaturated zone beneath irrigated fields in southern California. **Soil Science Society of America Proceedings**. v. 37. p. 35-36. 1973.

The R Project for Statistical Computing. Download. Disponível em: r-project.org/.

RANKAMA, K.; SAHAMA, I. G. **Geochemistry**. Chicago, University of Chicago Press, 912 p. Chicago, 1950.

RIBEIRO, L.M.A.L. **Estudo geocronológico dos terrenos granito-gnáissicos e seqüências metavulcanossedimentares da região do Betara (PR)**. 149 f Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. Dissertação de mestrado. São Paulo, 2006.

RIBEIRO, L. **Águas subterrâneas. Ecossistemas e Bem-Estar Humano - Avaliação para Portugal do Millenium Ecosystem Assessment**. Escolar Editora. p.381-411. Lisboa, 2009.

RICHTER, C.A.; AZEVEDO, N.J.M. Tratamento de Água: Tecnologia Atualizada. 1ª ed. Edgard Blücher LTDA. São Paulo, 1991.

ROBERSON, C.R; HEM, J.D. Solubility of aluminum in the presence of hydroxide fluoride, and sulfate. United States Geological Survey. **Water-Supply paper**. 37 p. 1969.

ROBERSON, C. E., BARNES, R. B., Stability of fluoride complex with silica and its distribution in natural-water systems. **Chemical Geology**. v. 21, p. 239-256. Menlo Park, 1978.

ROSA FILHO, E.F. da.; HINDI, E.C.; MANTOVANI, L.E.; BITTENCOURT, A.V.L. **As Águas Subterrâneas no Estado do Paraná**. Edição do autor. Curitiba, 2010.

ROSA FILHO, E.F. da.; HINDI, E.C.; MANTOVANI, L.E.; BITTENCOURT, A.V.L. **Aquíferos do Estado do Paraná**. Edição do autor. Curitiba, 2011.

ROY, S.; GAILLARDET, J.; ALLÈGRE, C.J. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. **Geochim. Cosmochim. Acta**. v.63. p.1277–1292. Paris, 1999.

RYU, J.S.; LEE, K.S.; CHANG, H.W; SHIN, H.S. Chemical weathering of carbonates and silicates in the Han River basin, South Korea. **Science Direct Chemical Geology** v. 247. p. 66-80. Seoul, 2008.

SCANLON, B.R. Physical controls on hydrochemical variability in the Inner Bluegrass karst region of central Kentucky. **Ground Water**. v. 27. p. 639-646. Kentucky, 1989.

SCHMIDT, S.; GEYER, T.; GUTTMAN, J.; MAREI, A.; RIES, F.; SAUTER, M. Characterisation and modeling of conduit restricted karst aquifers – Example of the Auja spring, Jordan Valley. **Journal of hydrogeology**. v.511. p. 750-763. 2014.

SHUSTER, T.T.; WHITE, W.B. Sources areas and climatic effects in carbonate groundwaters determined by saturation indices and carbon dioxide pressures. **Water Resour.** v. 8. p. 1067-1073. 1972.

SIGA Jr., O.; BASEI, M.A.S.; SATO, K.; PRAZERES FILHO, H.J.; CURY, L.F.; WEBER, W.; PASSARELLI, C.R.; HARARA, O.M.; REIS NETO, J.M. U-Pb (zircon) ages of metavolcanic rocks from the Itaiacoca Group: tectonic implications. **Revista Geologia IGC-USP, Série Científica**. v.3, p. 39-49. 2003.

SIGA Jr., O.; BASEI, M.A.S.; HARARA, O.M.; PASSARELLI, C.R.; CURY, L.F.; SATO, K. Lithostratigraphy and geochronology of the Itaiacoca Belt (Paraná-Brazil): Records of Mesoproterozoic and Neoproterozoic Sequences. **Journal of South American Earth Sciences**. 2006.

SIGA JR., O.; CURY, L.F.; MCREATH, I.A.L.R.; LIGIA, M.; SATO, K.; BASEI, S.M.A.; PASSARELLI, C.R. Geology and geochronology of the Betara region in south-southeastern Brazil: Evidence for possible Statherian (1.80-1.75 Ga) and Calymmian (1.50-1.45 Ga) extension events. **Gondwana research**. v. 19. n. 1. p. 260-274. 2011.

SILLÉN, L.G.; MARTELL, A.E. Stability constants of metal-ion complexes. **Chemical Society Special Publication**. v. 17. 754 p. Londres, 1964.

SIMLER, R. DIAGRAMMES: Logiciel d'hydrochimie. Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon. Avignon, 2015.

SORENSEN, S. Enzymstudien II: Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen. p. 134. 1902. In: JENSEN, W.B. **The Symbol for pH**. University of Cincinnati. Cincinnati, 2004.

STEVENSON, F.J. Nitrogen: element and geochemistry. In: **Encyclopedia of geochemistry and environmental sciences**. p. 795-801. New York, 1972.

STEWART, B.A.; VIETS Jr., F.G.; Hutchinson, G.L.; Kemper, W.D. Nitrate and other water pollutants under fields and feed lots. **Environmental Science and Technology**. v. 1. p. 736-739. 1967.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry**. Interscience. 583 p. New York, 1970.

SUDERHSA. Instituto das Águas do Paraná. Sistema de Informações Hidrológicas. **Relatório de Alturas de Precipitação (2014)**. Colombo, PR. Disponível em: <http://goo.gl/2t7LYz>. Acesso em: 11 de outubro de 2015.

SUDERHSA. Instituto das Águas do Paraná. Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Karst (2007)**. Disponível em: <http://goo.gl/hfRr3Y>. Acesso em: 10 de outubro de 2015.

THEIS, T.L.; SINGER, P.C. Complexation of iron (II) by organic matter and its effect on iron (II) oxygenation. **Environmental Science and Technology**. v. 8. p. 569-573. 1974.

THODE, H.G. **Sulfur isotopes in nature and the environment**: an overview. In: Stable isotopes: NATURAL and anthropogenic Sulphur in the Environment. **SCOPE**. V. 43. p. 1-26. 1991.

VALYASHKO, M.G.; VLASOVA, N.K. On the processes of formation of calcium chloride brines. **Geokhimiya**. v.1965. p. 43-55. 1965.

WEBER, W.; SIGA Jr., O.; SATO, K.; BASEI, M.A.S.; REIS NETO, J.M. U-Pb (zircon) ages of metabasic rocks of the Água Clara Formation in the Araçáiba region – SP, Brazil. In: **IV SSAGI**. p. 706-709. Salvador, 2003.

WEBER, W.; SIGA JÚNIOR, O.; SATO, K.; REIS NETO, J.M.; BASEI, M.A.S.; NUTMAN, A.P. A Formação Água Clara na Região de Araçáiba-SP: Registro U-Pb de uma Bacia Mesoproterozóica. *Geologia USP. Série Científica*. v. 4. p. 101-110. 2004.

WHITE, D.E.; WARING, G.A. Volcanic emanations. In: **Data of geochemistry**. 6th ed: U.S. Geological Survey. p. k1-k29. 1963.

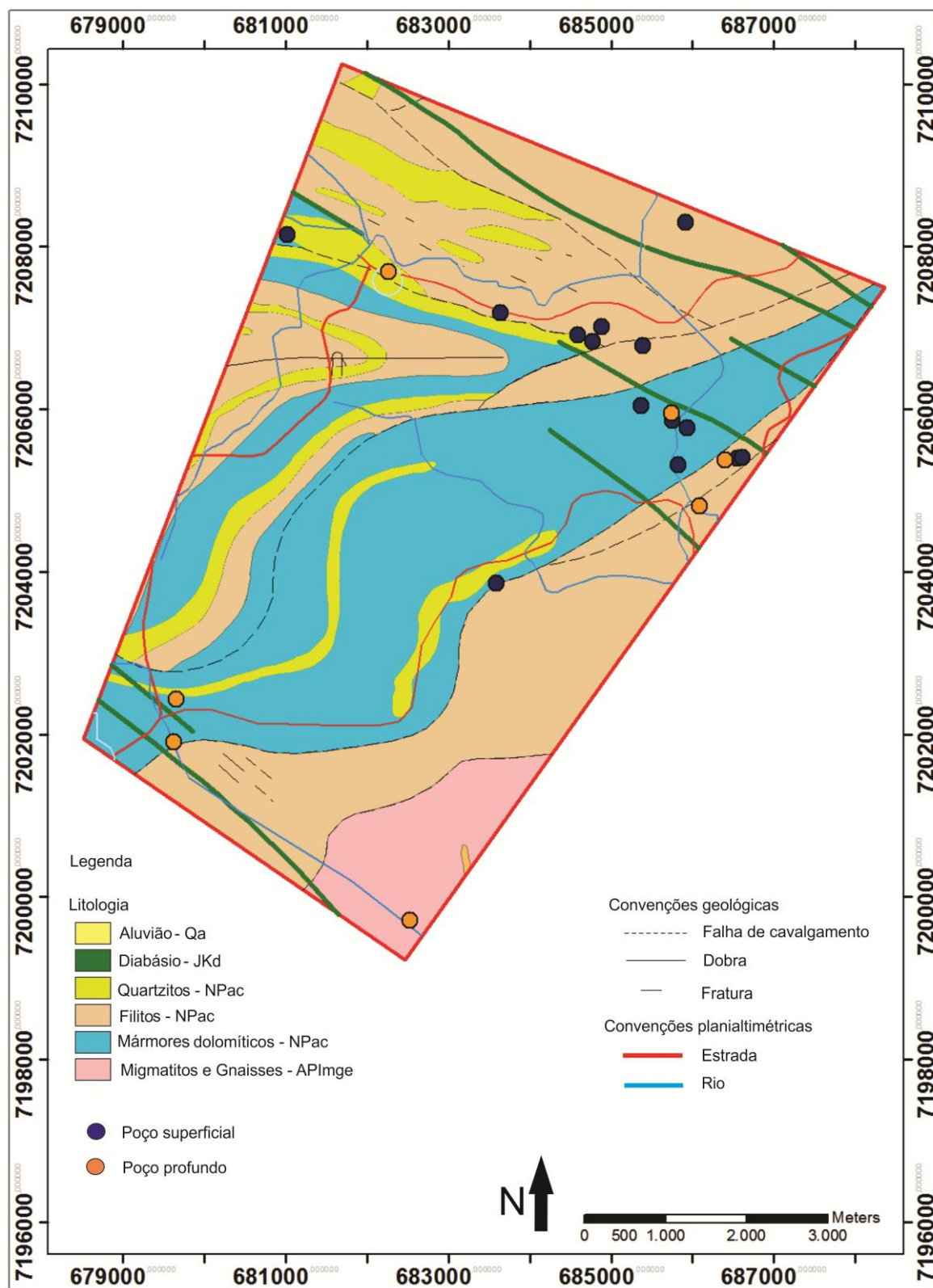
WHITE, D.E.; HEM, J.D.; WARING, G.A. Chemical composition of subsurface waters. In: **Data of geochemistry**. 6th ed. U.S. Geological Survey Professional Paper 440-f. p. F1-F67. 1963.

WLOTZKA, F. **Nitrogen-Biogeochemistry**, in Wedepohl, K. H., ed., **Handbook of geochemistry**. v. 11. p. 7L1. Berlin, 1972

WU, L.; HUH, Y.; QIN, J.; DU, G.; van der LEE, S., Chemical weathering in the Upper Huang He (Yellow River) draining the eastern Qinghai–Tibet Plateau. **Geochim. Cosmochim. Acta** v.69. p. 5279–5294. 2005.

YANATEVA, O.K. Solubility of dolomite in water in the presence of carbon dioxide. In: **Izvestiya Akademiyi Nauk SSSR Otdeliniye Khimiyi Nauk**. v. 6. p. 1119-1120. 1954.

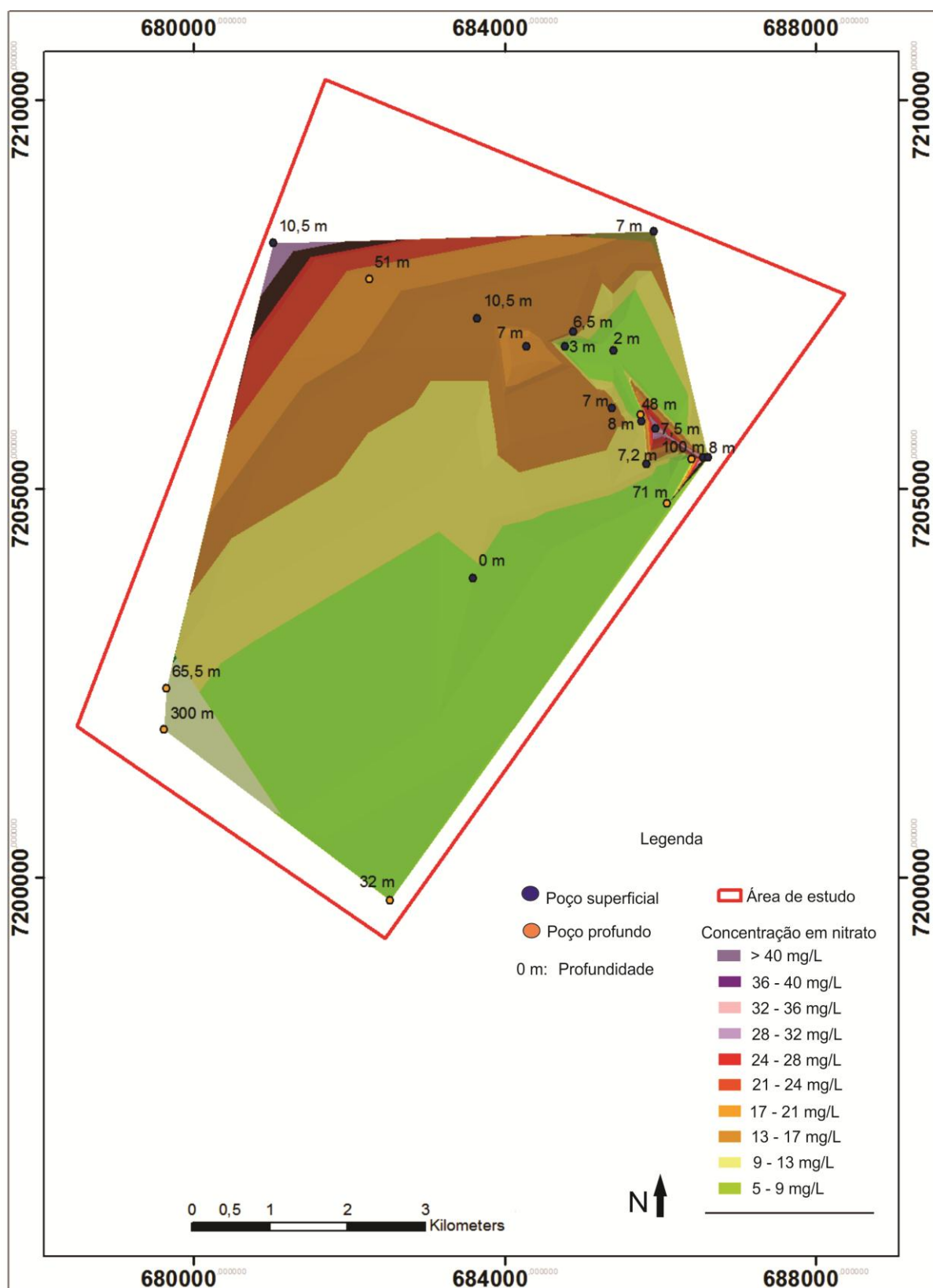
ANEXO 1



Mapa geológico da região de estudo. Coordenadas UTM em metros.

FONTE: MINEROPAR (2006)

ANEXO 2



Distribuição das concentrações de nitrato na área pesquisada. Coordenadas UTM em metros.