

Artigos

Variações na composição das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral em território brasileiro e sua relação com anomalias hidrogeoquímicas

Variations in groundwater composition of the Serra Geral Aquifer System in Brazilian territory and its relationship with hydrogeochemical anomalies

Carolina Stager Quaggio¹; Didier Gastmans¹; Roberto Kirchheim²; Ludmila Vianna Batista¹✉¹ Centro de Estudos Ambientais (UNESP), Rio Claro, São Paulo, Brasil² CPRM-Serviço Geológico do Brasil, São Paulo, Brasil✉ carolinaquaggio@hotmail.com, gastmans@rc.unesp.br, roberto.kirchheim@cprm.gov.br, ludvbatista@yahoo.com.br**Resumo****Palavras-chave:**

Sistema Aquífero Serra Geral.
Padrões de potabilidade.
Águas subterrâneas.
Anomalias hidrogeoquímicas.

O Sistema Aquífero Serra Geral (SASG), que se estende pelos territórios brasileiro, argentino, paraguaio e uruguaio, representa um importante reservatório de águas subterrâneas, utilizado para o abastecimento público e o desenvolvimento de atividades agroindustriais nesta região. No entanto, apesar de sua qualidade, várias anomalias hidrogeoquímicas vêm sendo reportadas. Este trabalho analisou laudos hidrogeoquímicos de águas subterrâneas do SASG no território brasileiro com ênfase especial a alguns parâmetros constantes da Resolução CONAMA 396/2008 e da Portaria de Consolidação nº5/2017 do Ministério da Saúde (pH, sólidos totais dissolvidos, cloreto, nitrato, sulfato, fluoreto e sódio), buscando identificar variações na composição dessas águas e suas relações com anomalias hidrogeoquímicas e aspectos hidrogeológicos regionais. No total foram analisados 3007 laudos hidrogeoquímicos de poços tubulares que captam águas do SASG. Deste total, 96,3% indicam condições adequadas ao consumo, em relação aos parâmetros analisados. Os elementos, em ordem de importância, que apontam para restrição ao consumo foram: Flúor, Cloreto, Sódio, Sulfato, Sólidos Totais Dissolvidos, Nitrato e pH. A partir da distribuição espacial dos parâmetros, identificaram-se zonas anômalas, situadas na divisa entre SC e RS, sudeste de RS e centro de SP. A ocorrência de tais zonas está associada à interação água/rocha nesses locais, ao uso e ocupação do solo e à ascensão de águas do aquífero sotoposto ao SASG, o Sistema Aquífero Guarani (SAG).

Keywords

Serra Geral Aquifer System.
Drinking water standards.
Groundwater.
Hydrogeochemical anomalies.

Abstract

The Serra Geral Aquifer System (SASG), which extends through the territories of Brazil, Argentina, Paraguay and Uruguay, represents an important groundwater reservoir, and its water is mostly used to public supply and industrial and agriculture activities in the region. However, despite its quality, several hydrogeochemical anomalies have been reported. More than 4,000 chemical analytical reports from tubular wells drilling on the SASG were analyzed, and results were compared to the standards of CONAMA Resolution 396/2008 and Ministry of Health Consolidation Order nº5/2017 for selected parameters (pH, total dissolved solids, chloride, nitrate, sulfate, fluorine and sodium). More than 96% of the analysis attempted the selected standards for drinking water. The restrictive elements, in order of importance were: fluorine, chloride, sodium, sulfate, total dissolved solids, nitrate and pH. Based on spatial distribution of the analyzed parameters, it was possible to identify anomalous zones along the border between SC and RS states, in the southwestern portion of RS state and center of SP state. These anomalies were associated to water/rock interaction, land use and occupation and also due to groundwater upward flow from the Guarani Aquifer System (GAS) towards the basalts.

Revisado por pares.

Recebido em: 29/12/2017.

Aprovado em: 05/07/2018.

DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v32i3.29085>

1. INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas representam um recurso natural muito valioso, constituindo parte importante do ciclo hidrológico, pois além de contribuírem para a vazão dos rios, mananciais, lagos e zonas húmidas, participam em inúmeros processos geológicos e represen-

tam importante fonte para o abastecimento das populações (HERRÁIZ, 2009). Sua qualidade pode ser intrínseca e extrínseca ao aquífero, associada ao seu deslocamento lento no interior dos aquíferos possibilitando a interação água-rocha ou a fatores diversos como clima, composição da água de recarga e atividades antrópicas (SANTOS, 2008).

A composição química das águas subterrâneas é derivada de diferentes fontes de solutos, que incluem gases atmosféricos, produtos do intemperismo de rochas e derivados de atividades humanas (HEM, 1989). Nas águas subterrâneas, a ocorrência de substâncias dissolvidas é, em sua grande maioria, no estado iônico, e a presença de certos cátions e ânions como o sódio, cálcio, bicarbonato, cloreto, dentre outros deve-se à solubilidade desses compostos, geralmente associados à evolução hidrogeoquímica natural dessas águas, caracterizada pelo aumento de suas concentrações ao longo de linhas de fluxo e nas áreas confinadas dos aquíferos (SANTOS, 2008).

No caso do nitrato, substância que representa o estágio final da degradação da matéria orgânica, é comum sua ocorrência em baixas concentrações. Entretanto, a sua presença em concentrações elevadas nas águas subterrâneas (acima de 10 mg.L⁻¹ de nitrogênio em forma de nitrato) tem causado uma crescente preocupação em diversos países, uma vez que esse composto representa um importante indicador de contaminação antrópica, pois além de apresentar grande persistência e alta mobilidade, pode atingir extensas áreas e permanecer dissolvido nas águas por décadas ou mais tempo, em função das condições oxidantes que predominam na maior parte dos aquíferos. (BÖHLKE, 2002; FOSTER et al., 2006; PROCEL, 2011).

Já a presença de fluoretos pode ser benéfica ou não, dependendo da concentração desse elemento no meio. A origem do flúor pode estar relacionada a diferentes hipóteses: filiação litoquímica, controle tectônico e a contribuição antrópica (NANNI, 2008). O aumento das concentrações de fluoreto no meio é associado a seu uso em processos industriais e agroindustriais (CETESB, 2007).

Os padrões de qualidade são alguns dos instrumentos legais utilizados para avaliar a evolução da qualidade e controle da poluição das águas subterrâneas (CETESB, 2016). Dentre os instrumentos legais, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe da Resolução 396 (BRASIL, 2008), que define a classificação e as diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas, por meio da sua caracterização hidrogeoquímica comparada aos padrões de referência. Esses padrões são definidos tendo como base os componentes e suas concentrações que podem apresentar algum risco para a saúde humana e, em alguns casos, em características organolépticas da água, conforme recomendação da Organização Mundial da Saúde – OMS (CETESB, 2016).

Devido à alta capacidade de armazenamento de águas de excelente qualidade, derrames de rochas basálticas constituem aquíferos de grande importância em diversas partes do globo (DEOLANKAR, 1980; DEUTSCH et al., 1982; LOCSEY & COX, 2003; DAFNY et al., 2006; GASTMANS et al., 2016, dentre outros). O Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) constitui extenso aquífero formado predominantemente por rochas basálticas da formação homônima, a qual também estão associados em menor proporções outras litologias por vezes de composição ácida, ocupando partes dos territórios do Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai. No Brasil, o SASG abrange os estados de São Paulo, Paraná, Mato Grosso do Sul, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, apresentando águas de boa qualidade que são utilizadas para o abastecimento de diversas atividades em função das demandas locais e características do aquífero.

Apesar da boa qualidade das águas do SASG em território brasileiro,

pontualmente vêm sendo observadas anomalias hidrogeoquímicas no aquífero, com concentrações de alguns elementos superiores (Fluoreto, Cloreto, Nitrato, Sulfato, Sódio, Sólidos Totais Dissolvidos – STD e pH) às recomendadas pelas normas vigentes - Resolução CONAMA 396/2008 e Portaria de Consolidação (PRC) nº5/2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), tanto para compostos de origem natural quanto antrópica (LASTORIA, 2002; ALMEIDA, 2004; ATHAYDE et al., 2007; NANNI, 2008; REGINATO, 2009; GASTMANS et al., 2017). Nesse sentido, o trabalho tem por objetivos: (i) verificar alterações na composição química das águas subterrâneas do SASG, com base em alguns parâmetros físico-químicos (Sólidos Totais Dissolvidos – STD e pH) e químicos (Fluoreto, Cloreto, Nitrato, Sulfato e Sódio) constantes na Resolução CONAMA 396/2008 e na PRC nº5/2017 do Ministério da Saúde referentes à qualidade de águas para consumo humano, e (ii) a partir da identificação da não conformidade em relação aos parâmetros selecionados, mapear em território brasileiro esses locais com anomalias e avaliar as suas possíveis origens.

2. ASPECTOS GEOLÓGICOS E HIDROGEOLÓGICOS DO SISTEMA AQUIFERO SERRA GERAL EM TERRITÓRIO BRASILEIRO

Na Bacia do Paraná, os reservatórios de águas subterrâneas são caracterizados em função de seus limites em superfície e subsuperfície, condições de armazenamento e circulação de água, considerados como fatores determinantes à geologia regional e às propriedades hidráulicas. Os aquíferos podem ser divididos em duas classes: aquíferos sedimentares, de porosidade granular; e os aquíferos fraturados, pelo fraturamento das rochas. Dentre os aquíferos sedimentares, destacam-se o Sistema Aquífero Bauru (SAB), assentado sobre um substrato formado pelos derrames basálticos da Formação Serra Geral; e o Sistema Aquífero Guarani (SAG), intercalado entre as camadas permianas impermeáveis do Grupo Passa Dois, na base, e os derrames basálticos da Formação Serra Geral. Já o Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) é classificado como um aquífero fraturado da Bacia do Paraná, devido ao padrão de circulação das águas subterrâneas ao longo de descontinuidades horizontalizadas e verticalizadas, associadas à sucessão de derrames de lavas basálticas (CAMPOS, 2004).

Inserido no contexto geológico da Bacia do Paraná, o SASG está associado à Formação Serra Geral, ocupando uma área de aproximadamente 1.000.000 km² (MILANI, 2004). Essa unidade é constituída por corpos magmáticos extrusivos e intrusivos (FRANK et al., 2007), que correspondem aos derrames de lava, e por corpos de rochas básicas como diabásios e gabros, respectivamente, intercalados a arenitos intertrapeanos de idade juro-cretácica (CORDANI & VANDOROS, 1967). São reconhecidos três litotipos principais: basaltos e andesitos relacionados aos conjuntos de rochas básicas-intermediárias, riocacitos e riolitos do tipo Palmas (ATP) e os riocacitos e quartzo latitos do tipo Chapecó (ATC) (BELLIENI et al., 1986, NARDY et al., 2002). Como não foi realizada uma análise detalhada dos perfis litológicos dos poços, optou-se por utilizar a denominação genérica de rochas basálticas para denominar as litologias que constituem o Sistema Aquífero Serra Geral.

A estruturação dos derrames basálticos constituídos por uma série de unidades superpostas, que definem partes centrais e de topo e base dos derrames, condiciona a circulação de águas subterrâneas (ROSA FILHO et al., 1987). As rochas que fazem parte destas seqüências não apresentam porosidade natural e o fluxo das águas

se dá ao longo de fraturas e/ou zonas fraturadas, condicionado a presença de descontinuidades no maciço rochoso (ATHAYDE et al., 2007; REGINATO et al., 2007). Regionalmente é reconhecido um fluxo de águas subterrâneas através da conexão vertical entre o SASG, o SAB e a zona de confinamento do SAG (LASTORIA, 2002; LASTORIA et al., 2007).

Por se tratar de um aquífero livre, a recarga de águas de chuva aporta quantidades de CO₂, que é responsável pela dissolução mineral e consequente mineralização das águas do SASG, e a sua

composição reflete, principalmente, a interação dessas águas ricas em CO₂ com os minerais que compõe os basaltos. Em sua grande maioria, as águas do SASG assumem composições do tipo bicarbonatadas cálcio-magnesianas, neutras a ligeiramente alcalinas, com baixo grau de mineralização, refletindo em valores de condutividade elétrica que raramente ultrapassam valores de 250 mS.cm⁻¹ (LASTORIA, 2002; ALMEIDA, 2004; ATHAYDE et al. 2007; NANNI, 2008; REGINATO et al., 2012; GASTMANS et al., 2016; 2017a). Uma síntese da caracterização hidrogeoquímica regional do SASG é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Síntese hidrogeoquímica regional das águas subterrâneas do SASG em território brasileiro.

Estado	Concentrações de Ânions majoritários (mg.L ⁻¹)	Concentrações de Cátions majoritários (mg.L ⁻¹)	pH	CE (µs.cm ⁻¹)	Classificação tipologia das águas subterrâneas do SASG
Mato Grosso do Sul ⁽¹⁾	32 < HCO ₃ < 170 1 < SO ₄ < 13,6 1 < Cl < 26,4	0,09 < Na < 19,7 0,14 < Ca < 51,62 0,7 < Mg < 11,2	5 < pH < 10,88	6,3 < CE < 429	Bicarbonatada Cálcica e Magnésiana; e Bicarbonatada Cálcica e Sódica
Paraná* ⁽²⁾	54,01 < HCO ₃ < 99,71 0,67 < SO ₄ < 19,05 0,08 < F < 0,35 4,52 < Cl < 13,04	10,85 < Na < 90 1,41 < Ca < 25,65 0,18 < Mg < 4,7	7,32 < pH < 9,63	84,3 < CE < 347,45	Bicarbonatada Cálcica; e Bicarbonatada Sódica
Rio Grande do Sul ⁽³⁾	9,9 < HCO ₃ < 163,35 1 < SO ₄ < 64 0,47 < Cl < 18,39	7,3 < Na < 60,8 2 < Ca < 18,9 0,02 < Mg < 12,7	5,8 < pH < 9,9	44,1 < CE < 498	Bicarbonatada Cálcica ou Magnésiana
Santa Catarina ⁽⁴⁾	16 < HCO ₃ < 132 1 < SO ₄ < 130 0,02 < F < 1,63 5,67 < Cl < 126,2	6,67 < Na < 116,4 0,81 < Ca < 41,21 1,22 < Mg < 25,28	5,32 < pH < 9,97	13 < CE < 424,05	Bicarbonatada Magnésiana Cálcica; e Bicarbonatada Sódica Magnésiana
São Paulo ⁽⁵⁾	33,6 < HCO ₃ < 123,96 0,09 < SO ₄ < 34,77 0,05 < F < 2,03 0,46 < Cl < 9,04	3,31 < Na < 102,99 0,48 < Ca < 31,1 0,024 < Mg < 10,79	7,2 < pH < 10,2	102,2 < CE < 374	Cálcio-magnésio-bicarbonatada; e Cálcio-bicarbonatada

*: Foram considerados os intervalos médios de concentração. CE: valores de condutividade elétrica.

Fonte: ⁽¹⁾ LASTORIA (2002); ⁽²⁾ ATHAYDE et al. (2007) e NANNI (2008); ⁽³⁾ REGINATO et al. (2012); ⁽⁴⁾ ALMEIDA (2004); ⁽⁵⁾ GASTMANS et al. (2016, 2017a).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do estudo foi inicialmente criado um banco de dados hidrogeoquímicos das águas subterrâneas do SASG a partir de informações pré-existentes. Para tanto, foram consultadas informações disponíveis em diversas fontes de dados, como o Sistema de Informação de Águas Subterrâneas (SIAGAS) da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), dados da Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), teses (LASTORIA, 2002; NANNI, 2008) e artigos científicos (GASTMANS et al., 2013, 2016 e 2017a). As fontes de informações utilizadas na elaboração do banco de dados são apresentadas na Tabela 2.

As informações de todos os laudos foram compiladas em planilhas Excel e transformadas em arquivos, no formato *shapefile*. Para validação de seu posicionamento geográfico e posterior análise da variação espacial da composição físico-química, esse banco de dados foi confrontado ao *shapefile* do perímetro de ocorrência do SASG,

no software ArcGis 10.3 (ESRI, 2014). Todos os laudos consultados tinham por finalidade apenas a caracterização hidrogeoquímica das águas do SASG, portanto, alguns dos indicadores da potabilidade das águas subterrâneas, de acordo com a resolução CONAMA 396/2008, não constavam das análises: concentrações de Alumínio, Bário, Cobre, Mercúrio, Níquel, entre outros elementos que apresentam algum grau de toxicidade.

Nesse sentido, foram selecionados apenas alguns parâmetros, dentre aqueles constantes da resolução CONAMA 396/2008, que possibilitem a avaliação tanto da potabilidade das águas do SASG, quanto a definição de anomalias hidrogeoquímicas. A Resolução CONAMA 396/2008, no entanto, não define valores para variações de pH, utilizando-se a indicação da PRC nº5/2017 do Ministério da Saúde, de valores de pH entre 6,0 e 9,5 para águas voltadas ao consumo humano. Os parâmetros físico-químicos e elementos considerados, bem como seus Valores Máximos Permitidos (VMP), são apresentados na Tabela 3.

Tabela 2 - Fontes de dados utilizados na análise e indicação do número de amostras que não atendem aos padrões de potabilidade selecionados segundo a resolução CONAMA 396/2008.

Estado	Autor e Ano	Total de Análises	CONAMA 396/2008	
			Atende	Não atende
Mato Grosso do Sul	Lastoria (2002)	65	60	5
Paraná	SANEPAR (200-?)	405	394	11
Rio Grande do Sul	Nanni (2008) e CPRM (2016)	2202	2125	77
Santa Catarina	CPRM (2016)	215	199	16
São Paulo	Gastmans et al. (2013, 2016 e 2017a)	120	118	2
Total		3007	2890	117

Os anos de origem que apresentam o símbolo (?) na última dezena indicam a década provável de geração dos dados.
CPRM: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. SANEPAR: Companhia de Saneamento do Paraná.

Tabela 3 - Parâmetros selecionados e seus valores máximos permitidos (VMP) de acordo com a Resolução CONAMA 396/2008 e a PRC nº5/2017 do Ministério da Saúde.

	Fluoreto	Cloreto	Nitrato	Sulfato	Sódio	STD	pH
VMP	1,5	250	10	250	200	1000	6 a 9,5
Unidade	mg.L ⁻¹ de F	mg.L ⁻¹ de Cl	mg.L ⁻¹ de N	mg.L ⁻¹ de SO ₄	mg.L ⁻¹ de Na	mg.L ⁻¹	--

VMP: Valor Máximo Permitido. STD: Sólidos Totais Dissolvidos.

Fonte: Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (BRASIL, 2008); Ministério da Saúde (BRASIL, 2017).

No caso do VMP indicado pela Resolução CONAMA 396/2008 para o parâmetro nitrato, observa-se que este é analisado em função da concentração de nitrogênio. Visando facilitar a análise e identificação de anomalias, as concentrações de nitrato são expressas como mg.L⁻¹ de NO₃⁻.

4. RESULTADOS

No total, foram avaliados 3007 laudos hidrogeoquímicos de amostras coletadas em poços perfurados na área de abrangência do SASG em território brasileiro (Tabela 2). Em função do extenso levantamento realizado pela CPRM, o Estado do Rio Grande do Sul foi o que apresentou a maior quantidade de dados (2202 laudos), seguido pelos estados do Paraná (405 laudos), Santa Catarina (215 laudos), São Paulo (120 laudos) e Mato Grosso do Sul (65 laudos).

A partir da avaliação dos parâmetros selecionados para o presente estudo (Tabela 3), foi possível estabelecer quais amostras não aten-

diam aos critérios de potabilidade selecionados, definidos pela resolução CONAMA 396/2008. Do total de laudos levantados, 2896 atendiam aos padrões de qualidade para o consumo humano, enquanto 111 laudos não estavam em conformidade em pelo menos um dos parâmetros avaliados. A distribuição espacial é apresentada na Figura 1.

Em relação às amostras cujas concentrações dos parâmetros excediam os padrões de potabilidade, foram observadas diferenças para cada estado. Tais variações se devem às distintas condições de uso da terra (agricultura, indústria, urbanização e abastecimento público), bem como às características hidrogeoquímicas do SASG, associadas à sua evolução natural ou à interação com o Sistema Aquífero Guarani (SAG). A variação dos parâmetros selecionados nas amostras analisadas é observada na tabela 4.

Figura 1 - Localização das amostras analisadas. O mapa da esquerda mostra as amostras que ultrapassam os Valores Máximos Permitidos (VMP) para pelo menos um dos parâmetros selecionados da Resolução CONAMA 396/2008. O mapa da direita mostra as amostras que atendem aos VMP para os parâmetros selecionados.

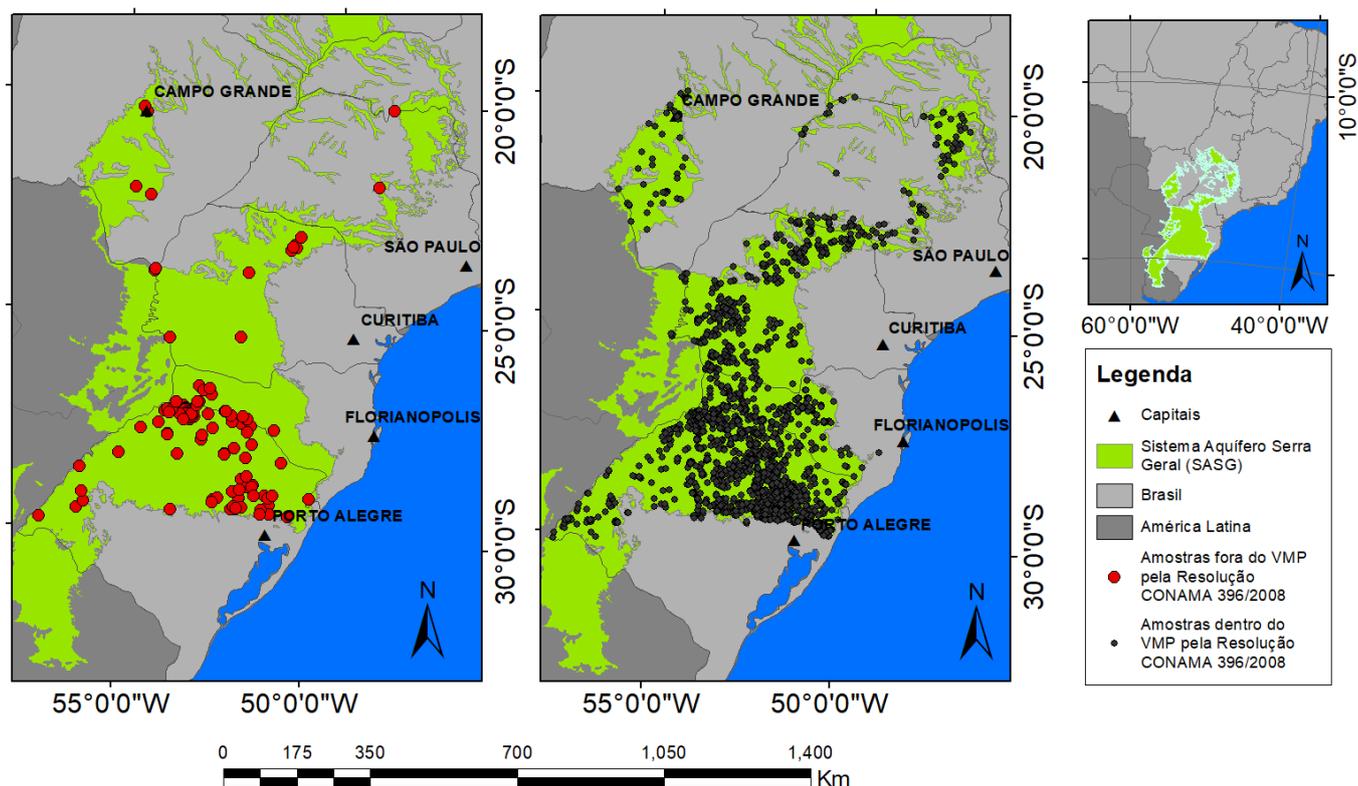


Tabela 4 - Variação estatística dos parâmetros selecionados nas amostras analisadas. Nas colunas, da esquerda para direita: parâmetro, mínima, máxima, mediana, primeiro quartil, terceiro quartil e desvio padrão.

Parâmetro	Mínima	Máxima	Mediana	Primeiro Quartil	Terceiro Quartil	Desvio Padrão
Nitrato (mg.L ⁻¹ NO ₃ ⁻)	0,001	91,8	1,02	0,37	2,7	7,43
Fluoreto (mg.L ⁻¹)	0,0007	22,0	0,24	0,13	0,4	3,07
Cloreto (mg.L ⁻¹)	0,0024	2481,5	3,9	2,0	8,5	73,18
Sódio (mg.L ⁻¹)	0,004	987,0	12,0	7,0	26,15	53,25
Sulfato (mg.L ⁻¹)	0,02	1650,0	2,6	1,0	6,53	73,21
pH	0,9	13,5	7,4	6,9	8,0	0,96
STD (mg.L ⁻¹)	0,03	4481,25	119,65	77,46	175,5	210,67

STD: Sólidos Totais Dissolvidos.

Ao analisar individualmente cada um dos parâmetros selecionados, observou-se que no Mato Grosso do Sul e na fronteira oeste do estado do Rio Grande do Sul há uma predominância de amostras com concentrações de nitrato que superaram os VMP, podendo estar associado à intensa atividade agrícola na região.

A avaliação da distribuição espacial somente das amostras com concentrações acima dos VMP definidos pela Resolução CONAMA 396/2008, em pelo menos um parâmetro selecionado, é apresentada a seguir.

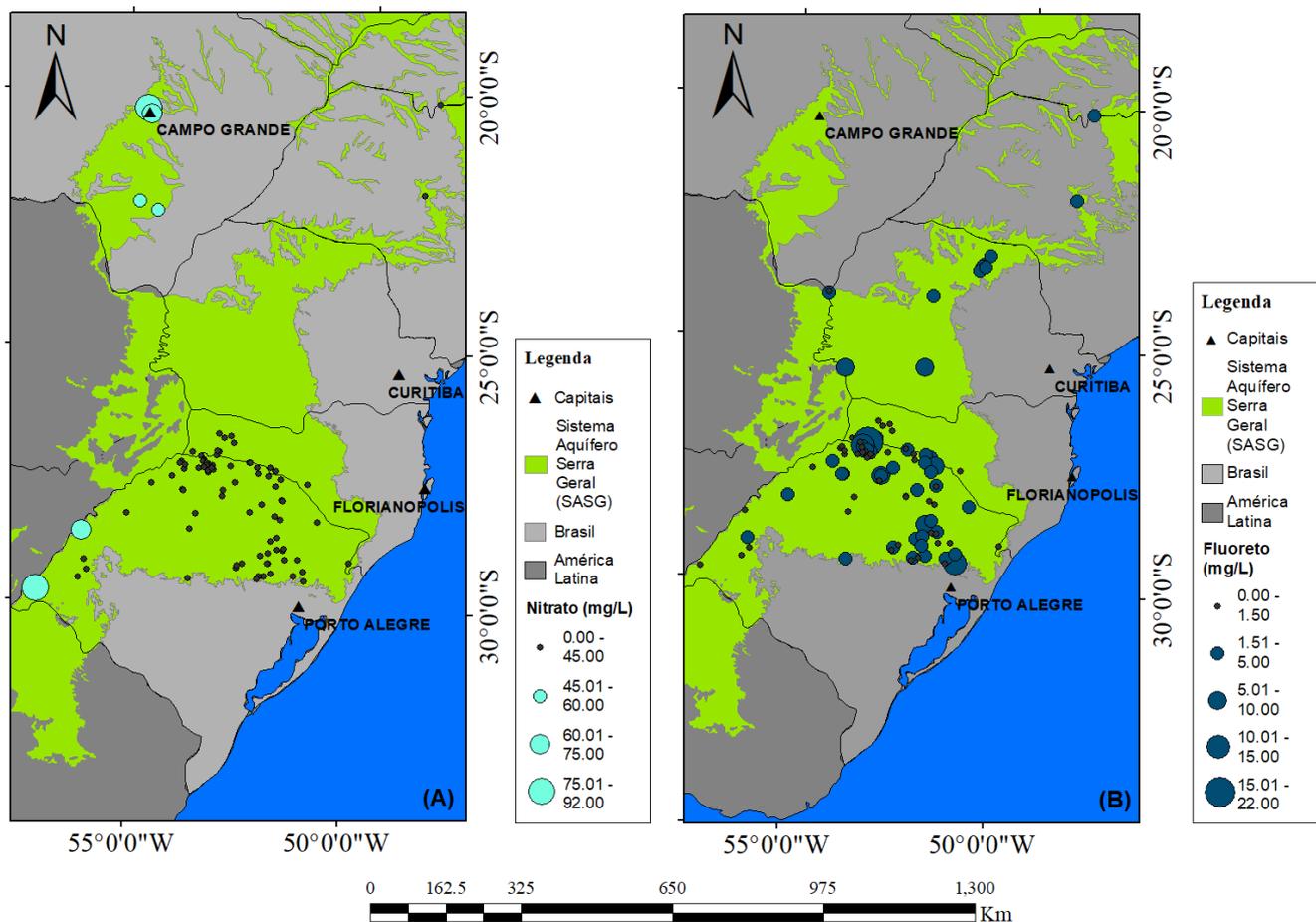
4.1. Nitrato

Em relação à presença de nitrato nas águas subterrâneas do SASG, foram observadas concentrações acima do VMP (45 mg.L⁻¹ de NO₃)

nos estados de Mato Grosso do Sul e Rio Grande do Sul. No Estado de Mato Grosso do Sul todas as amostras apresentam concentrações acima do VMP, com valores desde 51,2 até 91,8 mg.L⁻¹ NO₃⁻. No Rio Grande do Sul duas amostras excedem o VMP, com concentrações de 56,3 e 81,6 mg.L⁻¹ NO₃⁻, respectivamente.

Para os estados de São Paulo e Santa Catarina, não foram observadas concentrações acima do VMP estabelecido, enquanto que para o estado do Paraná os laudos analíticos analisados não disponibilizaram informações das concentrações de nitrato. O mapa da Figura 2a mostra a distribuição espacial dessas amostras.

Figura 2 - Distribuição espacial das amostras com concentrações de (a) nitrato e (b) fluoreto no SASG em território brasileiro. As amostras em cinza representam aquelas que atendem ao VMP para o parâmetro analisado. No caso do nitrato, utilizou-se os valores equivalentes a concentração de nitrogênio sugerido pelas normativas.



4.2. Fluoreto

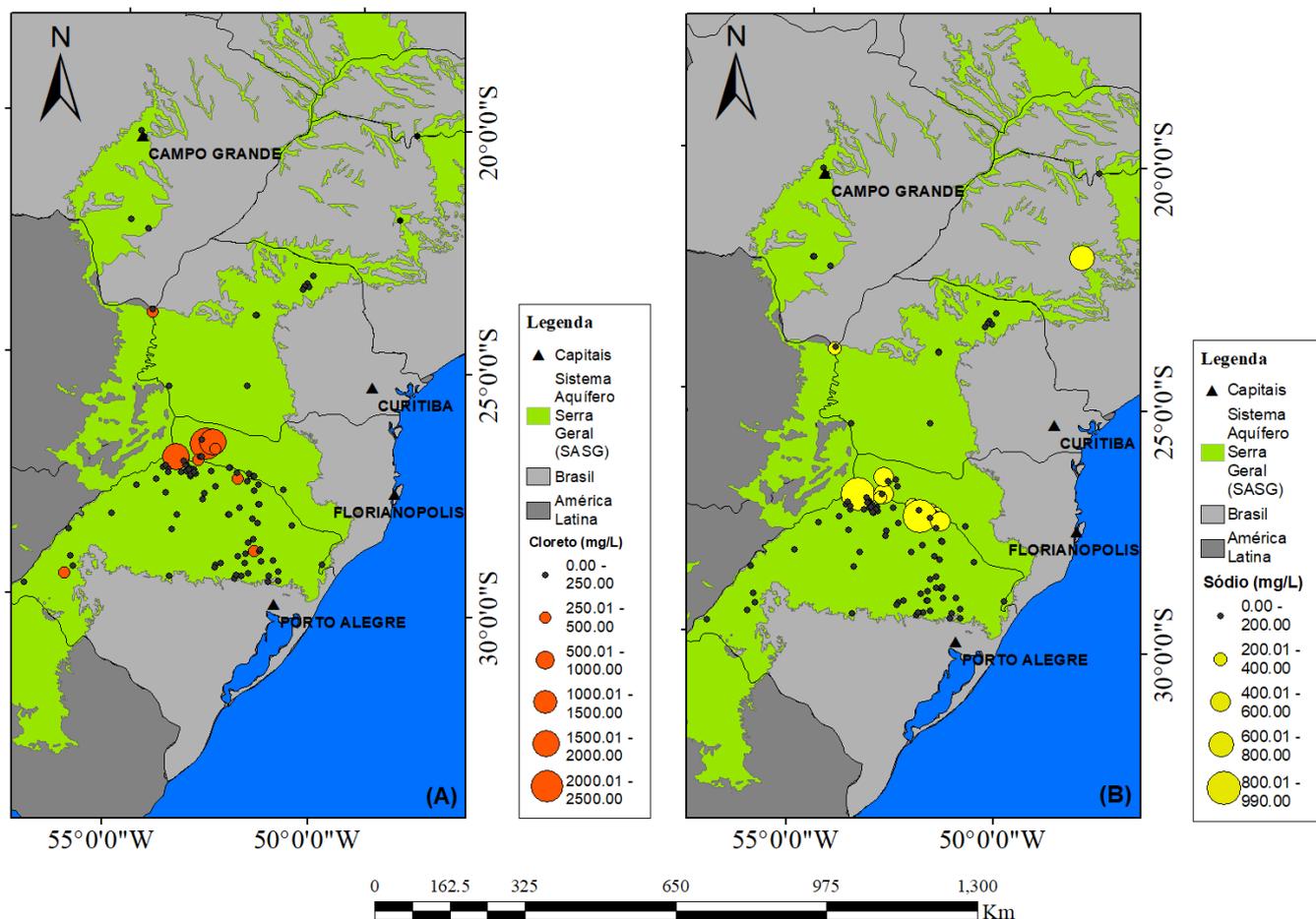
O flúor possui mobilidade química moderada entre os pHs entre 5 e 8,5 (CETESB, 2007), e em águas naturais, as concentrações de fluoretos resultam do equilíbrio entre estas e os minerais das rochas em que se encontram inseridas (NANNI, 2008). Observou-se que algumas amostras apresentam concentrações acima dos padrões de potabilidade. A distribuição espacial das amostras pode ser observada na Figura 2b.

No estado do Mato Grosso do Sul não foram disponibilizadas informações a respeito das concentrações de fluoreto nos laudos hidrogeoquímicos, enquanto nos outros estados apresentam-se, no mínimo, uma amostra com concentrações superior ao VMP estabelecido pela normativa. No estado de São Paulo duas amostras apresentaram concentrações de 2,4 e 3,0 mg.L⁻¹ de F, respectivamente; enquanto no Paraná a maior concentração foi de 8,1 mg.L⁻¹ de F; em Santa Catarina as concentrações variaram de 2,1 a 4,1 mg.L⁻¹ de F e no estado do Rio Grande do Sul, as concentrações de fluoreto, variaram de 1,6 até 22 mg.L⁻¹ de F.

4.3. Cloreto

Em relação às concentrações de cloreto (Figura 3a), observa-se que as amostras coletadas nos estados de São Paulo e Mato Grosso do Sul estão dentro do padrão de potabilidade definido pela normativa. No Paraná, apenas uma amostra se encontra fora do padrão definido, com concentração de 292 mg.L⁻¹. Já em Santa Catarina, diversos poços, concentrados ao longo do Rio Uruguai na divisa com o Rio Grande do Sul, apresentam águas com elevadas concentrações de cloreto, com valores que variaram de 292 até 2481,5 mg.L⁻¹. No Rio Grande do Sul, apenas algumas amostras apresentaram valores superiores à normativa, variando de 256,6 até 550 mg.L⁻¹. Nesse cenário regional, foram observadas amostras com altas concentrações de cloreto na região oeste de Santa Catarina e sudeste do Rio Grande do Sul, acompanhando o Rio Uruguai. Nos demais estados analisados, as concentrações de nitrato se mantiveram a valores que atendem a normativa.

Figura 3 - Distribuição espacial das concentrações de (a) cloreto e (b) sódio no Sistema Aquífero Serra Geral em território brasileiro. As amostras em cinza representam aquelas que atendem ao VMP para o parâmetro analisado.



4.4. Sódio

A distribuição espacial das amostras com valores acima do VMP estabelecido para as concentrações de sódio é apresentada na Figura 3b. Observa-se que o Estado do Mato Grosso do Sul é o único estado que apresenta todas as amostras em conformidade aos padrões de potabilidade em relação ao elemento sódio. Nos estados do Paraná e São Paulo, apenas uma amostra em cada estado apresentou concentrações acima do VMP, respectivamente 240 e 790 mg.L⁻¹. Ao longo da fronteira entre os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, são observadas inúmeras amostras com concentrações acima do VMP para o parâmetro sódio. As concentrações variam de 218 a 771 mg.L⁻¹ no Rio Grande do Sul e entre 204 e 987 mg.L⁻¹, em Santa Catarina.

4.5. Sulfato

O VMP definido pela Resolução CONAMA 396/2008 para concentrações de sulfato em águas subterrâneas para consumo humano é de 250 mg.L⁻¹ de SO₄²⁻. A distribuição espacial das amostras com concentrações de sulfato no SASG é apresentada na figura 4a.

Nos estados de Mato Grosso do Sul e Santa Catarina nenhuma amostra apresentou concentrações acima do VMP definido pela normativa. No estado de São Paulo, apenas uma amostra encontra-se acima do VMP com 1650 mg.L⁻¹. No Paraná, os laudos superiores

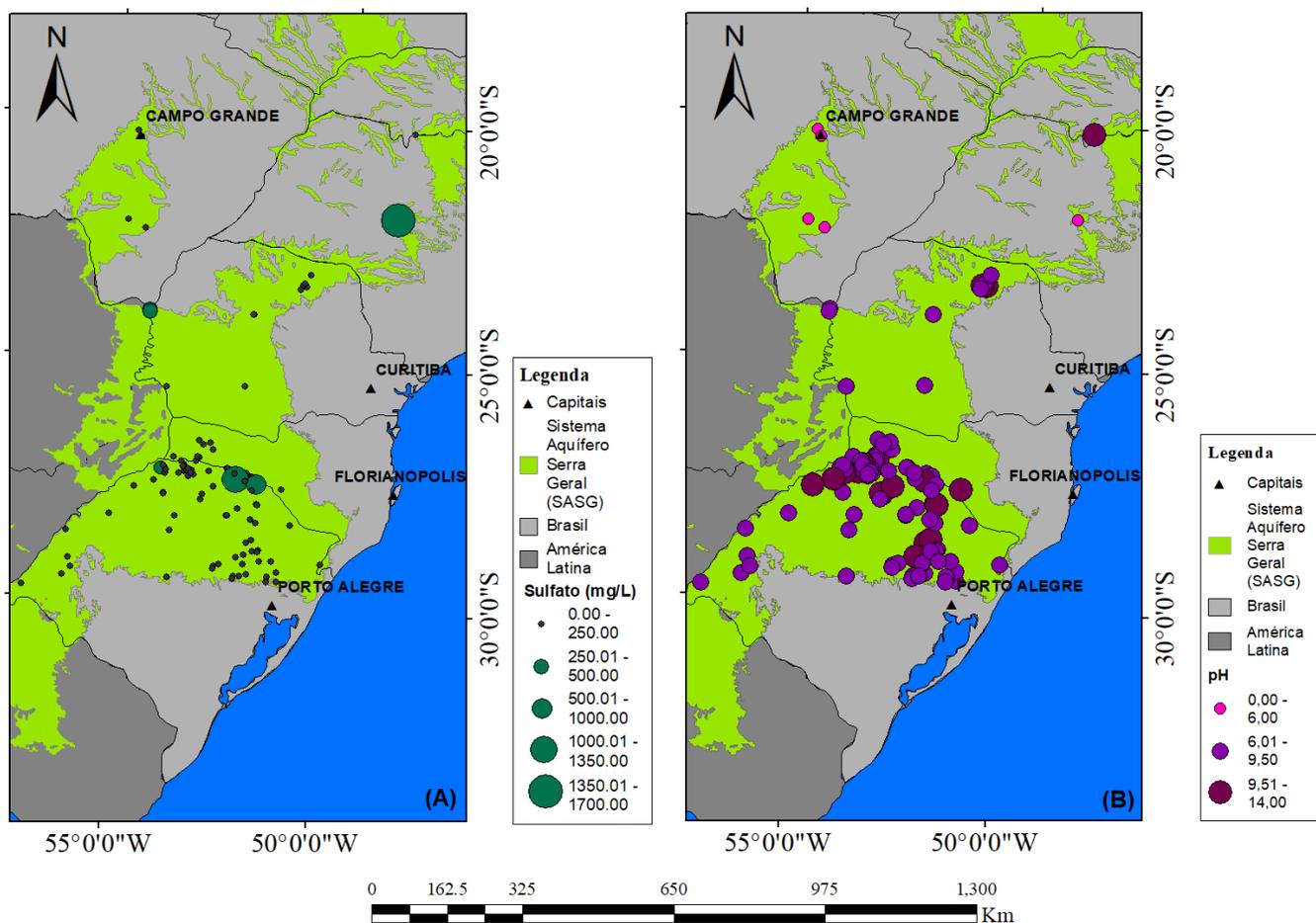
à normativa apresentam valores de 378 e 481 mg.L⁻¹. As maiores concentrações de sulfato foram observadas na divisa entre Santa Catarina e Rio Grande do Sul, especialmente em poços localizados no Rio Grande do Sul. As concentrações que excedem o VMP variaram 291 até 937 mg.L⁻¹ de sulfato.

4.6. pH

A análise do pH foi feita com os valores sugeridos pela PRC nº5/2017. Na Figura 4b, observa-se a distribuição espacial desse parâmetro, caracterizando a variação do pH nos laudos como condições ácidas de (2 a 6), neutras de (6 a 9,5) e alcalinas de (9,5 a 14) (BRASIL, 2011).

No estado de Mato Grosso do Sul, todas as amostras possuem valores de pH menores que 6, caracterizando uma condição ácida. No Rio Grande do Sul, a amostra com o menor valor de pH encontrado foi de 6,3 e a com o valor máximo foi de 10,8 caracterizando uma situação predominantemente alcalina neste estado. As duas amostras do estado de São Paulo apresentam valores de pH uma em condição ácida com 5,9 e outra em condições alcalinas com 9,6. No Estado do Paraná, as amostras que não atendiam ao padrão se caracterizam como alcalinas, com valores desde 9,5 até 10,5. Em Santa Catarina, somente uma amostra não se encaixa no padrão, com 9,9 de pH, todas as outras amostras dentro do padrão seguem uma tendência alcalina com valores acima de 7,3.

Figura 4 - Distribuição espacial dos valores de (a) sulfato e (b) pH no Sistema Aquífero Serra Geral em território brasileiro. As amostras em cinza representam aquelas que atendem ao VMP para o parâmetro analisado.

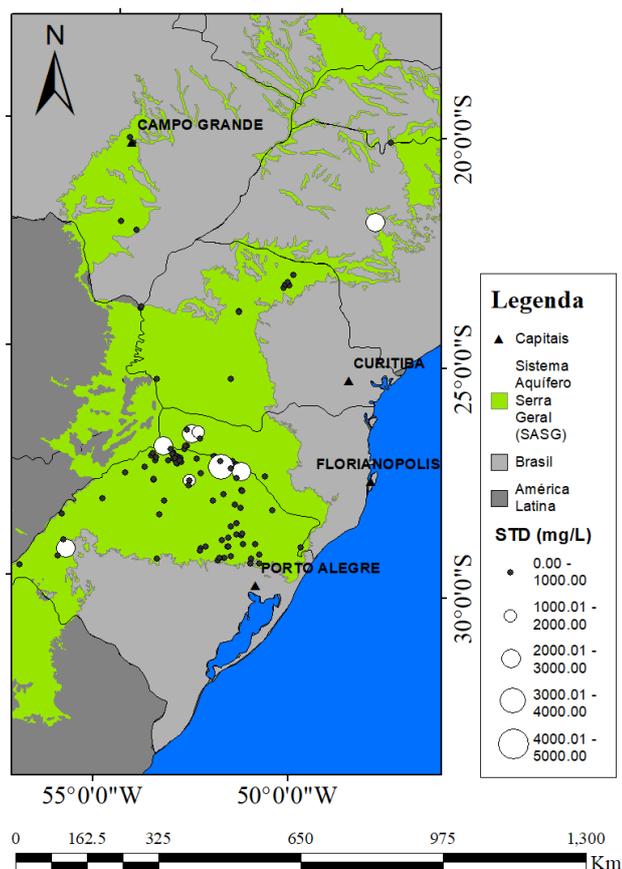


4.6. Sólidos Totais Dissolvidos (STD)

O VMP para a concentração de Sólidos Totais Dissolvidos (STD) definido pela Resolução CONAMA 396/2008 é de 1000 mg.L⁻¹. Os estados do Paraná e Mato Grosso do Sul não apresentaram laudos com concentrações de STD acima do VMP. A distribuição espacial das amostras para esse parâmetro no SASG é apresentada na Figura 5.

No Estado de São Paulo apenas uma amostra ultrapassou o VMP, com concentração de 2781 mg.L⁻¹. As demais amostras acima do VMP, encontram-se predominantemente na divisa dos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. No Rio Grande do Sul as amostras com valores superiores ao VMP possuem concentrações entre 1195 e 4481 mg.L⁻¹. Já em Santa Catarina, as amostras possuem uma variação de 1814,1 a 2875,5 mg.L⁻¹.

Figura 5 - Distribuição espacial dos valores de Sólidos Totais Dissolvidos (STD) no Sistema Aquífero Serra Geral em território brasileiro. As amostras em cinza representam aquelas que atendem ao VMP para o parâmetro analisado.



(SANTOS, 2008). No SASG no Estado de São Paulo, Gastmans et al. (2017a) reconhecem que águas com maior tempo de residência apresentam características bicarbonatadas sódicas, devido aos processos naturais de troca iônica, sem relação com possível ação antrópica. De maneira geral, para as amostras analisadas nesse estudo, a origem antrópica pode ser descartada, uma vez que para as amostras com concentrações superiores ao VMP de sódio, as razões Na/Cl, que deveriam ser próximas a 1, se a origem dos elementos fosse associada à dissolução de cloreto, são geralmente superiores a 1. A razão Na/Cl varia de 0,8 a 4,3 no Estado de Mato Grosso do Sul; de 0,6 a 169,35 no Estado do Paraná; de 2,1 a 500 no Estado do Rio Grande do Sul; de 0,6 a 517,5 no Estado de Santa Catarina; e de 5,48 a 22,5 no Estado de São Paulo. Esses valores indicam, portanto, que a origem do sódio esteja associada à dissolução de feldspatos e/ou a processos de troca iônica, como proposto por Gastmans et al. (2017a, 2017b).

Os pontos com concentrações de nitrato superiores ao VMP, por ser um componente de origem antrópica, possivelmente relacionadas à atividade agrícola e aos problemas relativos ao saneamento básico (vazamento das redes de esgoto) e manejo de resíduos sólidos em áreas urbanas e rurais.

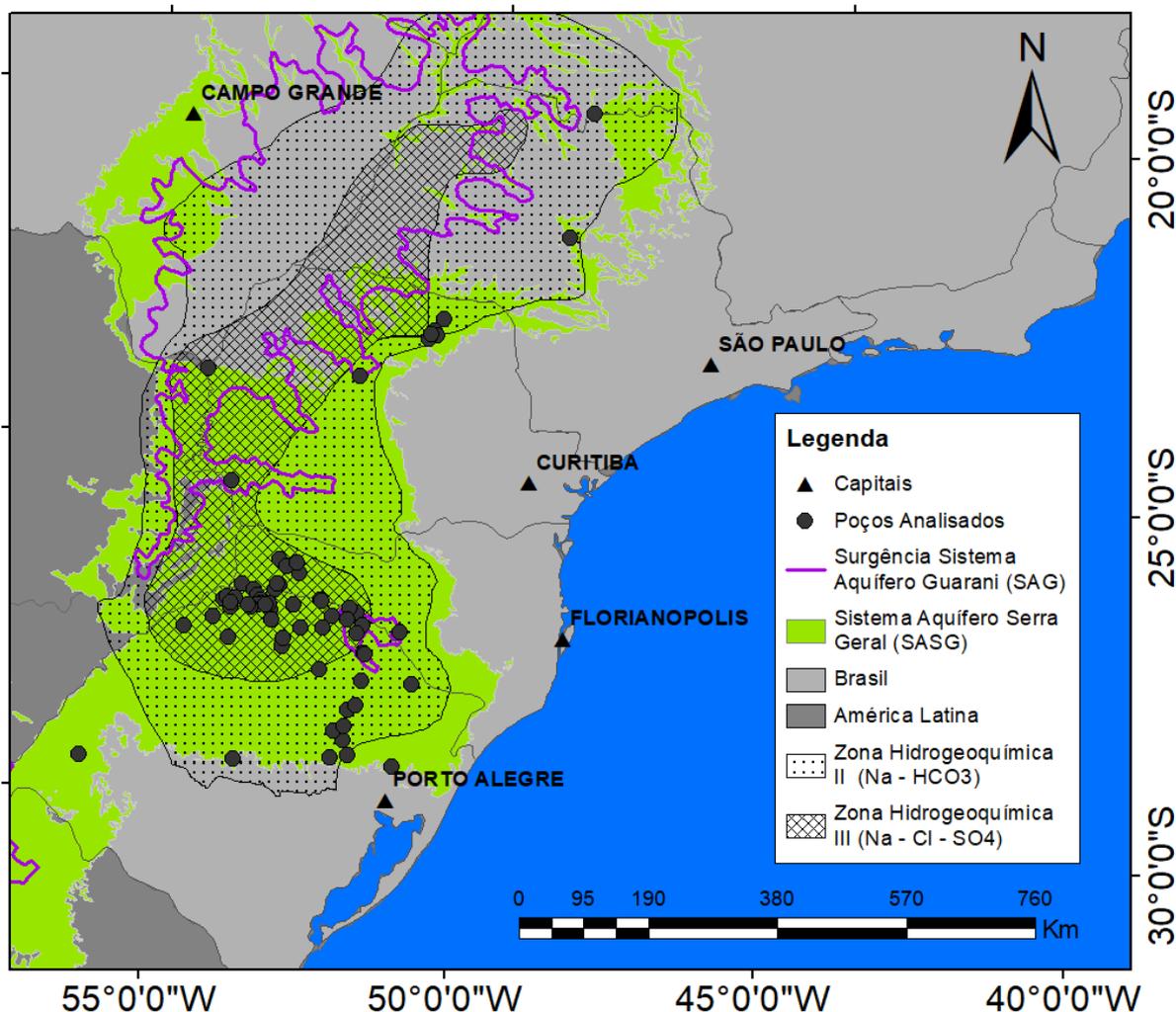
Já as amostras com concentrações que ultrapassam os VMP dos parâmetros de origem natural (sódio, sulfato, cloreto, fluoreto e sólidos totais dissolvidos em condições alcalinas) apresentam uma distribuição espacial específica (Figura 6), correlacionada às zonas hidrogeoquímicas predominantes nos estados e à surgência do Sistema Aquífero Guarani (SAG), Zonas Hidrogeoquímicas II e III, proposto por OEA (2009). A Zona Hidrogeoquímica II, localizada em áreas intermediárias de confinamento do SAG, apresentam grau de mineralização médio com predominância do processo de intercâmbio iônico; enquanto que a Zona Hidrogeoquímica III representa os locais de maior confinamento do SAG, com águas mais salinas e de média a alta mineralização (OEA, 2009). Tal distribuição está possivelmente associada a padrões regionais de circulação de águas subterrâneas do SASG e SAG na Bacia do Paraná, com a interação entre águas de diferentes aquíferos ou a interação água-rocha dentro do aquífero fraturado, que devido a diferenças na composição química das rochas e/ou diferenciação magmática pode provocar a ocorrência de concentrações anômalas de alguns dos elementos avaliados no estudo.

5. DISCUSSÃO

Em relação aos parâmetros analisados, observa-se que a grande maioria das águas do SASG apresentam concentrações que habilitam seu consumo humano. Entretanto, os resultados mostram que algumas amostras apresentam concentrações de alguns parâmetros físico-químicos em desacordo com as normativas.

As concentrações de sódio nas águas subterrâneas apresentam um aumento gradativo a partir da zona de recarga em direção as porções mais confinadas, em função de sua evolução geoquímica

Figura 6 - Localização dos poços que apresentavam concentrações acima dos VMP da Resolução CONAMA 396/2008, para pelo menos um parâmetro de origem natural (Na e/ou SO₄ e/ou Cl e/ou F e/ou Sólidos Totais Dissolvidos). Observa-se, para a maior parte das amostras, a relação direta entre essas amostras com a surgência e o zoneamento hidrogeoquímico das águas subterrâneas do SAG. A Zona Hidrogeoquímica II do SAG corresponde a águas bicarbonatadas sódicas, enquanto a Zona Hidrogeoquímica III, a águas cloretadas-sulfatadas sódicas.



É notória a quantidade de poços que apresentam concentrações elevadas de sódio, sulfato, cloreto, fluoreto além de valores alcalinos de pH ao longo da fronteira entre os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, seguindo o leito do Rio Uruguai, onde uma região de artesianismo do Sistema Aquífero Guarani (SAG) é reconhecida (LEBAC, 2008). Nessa região, LEBAC (2008), OEA (2009) e Manzano & Guimaraens (2012) apontam que as águas subterrâneas do SAG possuem composição que as caracteriza como águas cloretadas-sulfatadas sódicas, com valores de pH entre 8 a 13,5 e concentrações de STD entre 1147 e 4481,5 mg.L⁻¹ (Zona Hidrogeoquímica III). Tal composição estaria relacionada à evolução hidrogeoquímica dessas águas e à interação com águas subterrâneas de aquíferos mais profundos.

A influência da Dorsal Assunção-Rio Grande nas condições de fluxo e continuidade física do SAG, apontada por Gastmans et al. (2017b), pode ser responsável pela ascensão dessas águas ricas em cloreto, sulfato, sódio, fluoreto e com altos valores de pH através de sistemas de fraturas característicos do SASG nessa área específica. Situação semelhante é apontada por Rosa Filho et al. (1987) nas regiões próximas ao Arco de Ponta Grossa, no estado do Para-

ná, tanto ao norte quanto ao sul da estrutura, alterando sobremaneira a qualidade das águas do SASG nesse estado.

Na porção sudeste do Estado do Rio Grande do Sul, fora da zona de possível ascensão de águas mais salinizadas do SAG, as águas contidas nos basaltos apresentam altas concentrações de flúor e sódio, que segundo Nanni (2008) estão associados ao intenso fraturamento observado nas rochas basálticas, e que condiciona as condições de recarga. Situação também é apontada por Fraga (1986), no Estado do Paraná, que sugere a presença de fácies bicarbonatadas sódicas devido à mistura das águas dos sistemas de fraturas dos basaltos com águas de unidades sotopostas.

6. CONCLUSÕES

A avaliação da qualidade das amostras de águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral, a partir de um conjunto de 3007 laudos hidrogeoquímicos provenientes de diversos estudos, indicou que para alguns parâmetros da Resolução CONAMA 396/2008 e da PRC n°5/2017 do Ministério da Saúde (fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato, sódio, STD e pH), a maior parte das amostras apresenta boas

condições de potabilidade para o consumo humano, sendo que apenas em 117 delas os VMP foram ultrapassados.

A distribuição espacial das amostras que não atendem a pelo menos um dos parâmetros analisados, indica que para os elementos fluoreto, cloreto, sódio, sulfato e pH, as amostras estão concentradas em pontos geográficos específicos. A maioria dessas amostras foi coletada em poços que se situam próximos à divisa entre os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, acompanhando o curso do Rio Uruguai, além de ocorrências de flúor na porção sudeste do Rio Grande do Sul. Outros pontos isolados com as mesmas características foram reconhecidos na divisa entre o estado do Paraná e o Paraguai; e na porção central do estado de São Paulo. A origem dessas anomalias está associada à interação das águas do Sistema Aquífero Serra Geral com o aquífero sotoposto, o Sistema Aquífero Guarani.

No caso do nitrato, por ser um componente de origem antrópica, as altas concentrações são relacionadas à atividade econômica predominante nas regiões, principalmente a agricultura, sendo encontradas acima do VMP apenas nos estados do Rio Grande do Sul e Mato Grosso do Sul. No Rio Grande do Sul, as amostras fora dos valores máximos permitidos pela normativa encontram-se somente na divisa com a Argentina, onde todas as outras amostras no interior do estado não apresentam esse elemento restritivo. Já no estado do Mato Grosso do Sul, a economia predominantemente rural cria a suspeita da origem das elevadas concentrações de nitrato devido a insumos agrícolas.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão de auxílio à pesquisa (Processos nºs 2012/00241-5 e 2015/15749-2) e pela concessão da bolsa de estudos à primeira autora (Processo nº 2017/05609-4). Nossos agradecimentos especiais aos três revisores anônimos, que com suas sugestões e comentários contribuíram para a melhoria deste artigo.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. A. S. *Hidrogeoquímica e vulnerabilidade dos Aquífero Serra Geral e Guarani na área de influência dos reservatórios de Itá e Machadinho, SC-RS*. 2004, 309 f. Dissertação (Mestrado em geografia). Centro de Filosofia e Ciências Humanas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

ATHAYDE, G. B.; MÜLLER, C. V.; ROSA FILHO, E. F.; HINDI, E. C. Estudo sobre os tipos das águas do Aquífero Serra Geral, no município de Marechal Cândido Rondon - PR. 2007. *Revista Brasileira de Águas Subterrâneas*, v. 21, n. 1, p. 111-122, 2007.

BELLIENI, G., COMIN-CHIAROMONTI, P., MARQUES, L.S., MELFI, A.J., NARDY, A.J., PAPTRECHAS, C., PICCIRILO, E.M., ROISEMBERG, A.. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationships. *Journal of Petrology*, n.27, p.915-944, 1986.

BÖHLKE, J. K. Groundwater recharge and agricultural contamination. *Hydrological Journal, Heidelberg*, v. 10, n. 1, p. 153- 179, 2002. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10040-001-0183-3>>. Acesso em: 3 set. 2017.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 396, de 3 de abril de 2008. *Diário Oficial da União*, Poder Executivo, Brasília, DF. 7 abr. 2008. Seção 1, p. 64-68.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº5, de 28 de setembro de 2017. *Diário oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, n.190, 03 out. 2017.

CAMPOS, H. C. N. S. Águas subterrâneas na Bacia do Paraná. *Geosul*, Florianópolis, v. 19, n. 37, p. 47-64, 2004.

CORDANI, U. G.; VANDOROS, P. Basaltic rocks of the Paraná basin. *Problems in Brazilian Gondwana Geology*. [S.l.: s.n.], 1967.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). *Relatório de Qualidade de Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*: Período 2004 – 2006. São Paulo: Cetesb, 2007. 199 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). *Relatório de Qualidade de Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*: Período 2013 – 2015. São Paulo: Cetesb, 2016. 308 p.

DAFNY, E.; BURG, A.; GVIRTZMAN, H. Deduction of groundwater flow regime in a basaltic aquifer using geochemical and isotopic data: The Golan Heights, Israel case study. *Journal of Hydrology*, v.330, p.506-524, 2006.

DEOLANKAR, S.B. The basalts of Maharashtra, India – Their potential as aquifers. *Ground Water*, v.18, n. 5, p.434-437, 1980.

DEUTSCH, W.J.; JENNE, E.A.; KRUPKA, K.M. Solubility equilibria in basalt aquifers: The Columbia Plateau, Eastern Washington, USA. *Chemical Geology*, n.36, p. 15-34, 1982.

ESRI. *Environmental Systems Research Institute*. ArcGis, versão 10.3: Html help control version 10.3.0.4322, 2014.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; GOMES, D.; D'ELIA, M.; PARIS, M. *Proteção da Qualidade da Água Subterrânea: um guia para empresas de abastecimento de água, órgãos municipais e agências ambientais*. São Paulo: Servmar. p. 63-67, 2006.

FRAGA, C. G. *Introdução ao Zoneamento do Sistema Aquífero Serra Geral no Estado do Paraná*. Dissertação (Mestrado em Geologia Geral). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986. 133p.

FRANK, H.T.; GOMES, M. E. B.; FORMOSO, M. L. L.; GARCIA, G. G. Contaminação de fluor dos aquíferos da bacia do Paraná derivada da desgaseificação de intrusiva da formação Serra Geral: nova hipótese. In: ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS E I SIMPÓSIO DE HIDROGEOLOGIA DO SUL-SUDESTE, 15., 2007. *Anais...* Natal, 2007. 12p.

GASTMANS, D.; MENEGÁRIO, A. A.; MOURA, C.C. Hidrogeoquímica das águas subterrâneas do Aquífero Serra Geral na porção centro-sul do estado de São Paulo. *Águas Subterrâneas*, v. 27, n. 3, p. 27-44, 2013.

GASTMANS, D.; HUTCHEON, I.; MENEGÁRIO, A. A.; CHANG, H.K. Geochemical evolution of groundwater in a basaltic aquifer based on chemical and stable isotopic data: Case study from the Northeastern portion of Serra Geral Aquifer, São Paulo state (Brazil). *Journal of Hydrology*, v. 535, p. 598-611, 2016.

GASTMANS, D.; MENEGÁRIO, A. A.; HUTCHEON, I. Stable isotopes, carbon-14 and hydrochemical composition from a basaltic aquifer in São Paulo State, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, v.76, n.150, 2017a.16p.

GASTMANS, D.; MIRA, A.; KIRCHHEIM, R.; VIVES, L.; RODRÍGUEZ, L.; VEROSLAVSKY, G. Hypothesis of groundwater flow through geological structures in Guarani Aquifer System (GAS) using chemical and isotopic data. *Procedia Earth and Planetary Science*, v.17, p. 136-139, 2017b.

HEM, J.D. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. Third Edition. Alexandria: U.S Geological Survey Water-Supply, 1989. 272p.

HERRÁIZ, A. S. 2009. La importancia de las aguas subterráneas. *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, v. 103, n. 1, p. 97-114.

LASTORIA, G. *Hidrogeologia da Formação Serra Geral no Estado de Mato Grosso do Sul*. Tese (Doutorado em Geociências). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2002. 150p.

LASTORIA, G.; GASTMANS, D.; CHANG, H.K.; SINELLI, O.; HUTCHEON, I. Evidências da Conectividade Hidráulica entre os Sistemas Aquíferos Serra Ge-

- ral e Guarani no Estado do Mato Grosso do Sul e Aspectos Ambientais Correlacionados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 15., 2007. *Anais...* Bonito, 2007..
- LABORATÓRIO DE ESTUDOS DE BACIAS (LEBAC). Mapa Hidrogeológico do Sistema Aquífero Guarani. Coord.: SINELLI, O. Equipe: CHANG, H.K.; GASTMANS, D.; PAULA e SILVA, F.; CORREA, S.F.; PRESSINOTTI, M.M.N. *Informe Técnico – Consórcio Guarani*. Rio Claro, 54p. e 8 mapas. 2008.
- LOCSEY, K.L.; COX, M.E. Statistical and hydrochemical methods to compare basalt and basement rock hosted groundwaters: Atherton Tablelands, North-eastern Australia. *Environmental Geology*. v. 43, p. 698-713, 2003.
- MANZANO, M.; GUIMARAENS, M. Hidroquímica del Sistema Aquífero Guarani e implicaciones para la gestión. *Boletín Geológico Minero*, v. 123, n. 3, p.281-295, 2012.
- MILANI, E. J. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.; BRITO-NEVES, B. B. *Geologia do Continente Sul-americano: Evolução da Obra de Fernando Flavio Marques de Almeida*. Rio de Janeiro, 2004. p. 239-265.
- NANNI, A. S. *O flúor em águas do Sistema Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul: origem e condicionamento geológico*. 127f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- NARDY, A.J.R., OLIVEIRA, M.A.F., BETANCOURT, R.H.S., VERDUGO, D.R.H., MACHADO, F.B. Geologia e Estratigrafia da Formação Serra Geral. *Revista Geociências*, v.21, n.2, p.15-32, 2002.
- ORGANIZAÇÃO DOS ESTADOS AMERICANOS, *Aquífero Guarani: programa estratégico de ações [Guarani Aquifer: strategic program of actions]*. OEA, Washington, DC. 2009, 424 p.
- PROCEL, S. *Contaminação por nitrato e sua relação com o crescimento urbano no Sistema Aquífero Bauru em Presidente Prudente (SP)*. 132 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- REGINATO, P.A.R.; FINOTTI, A.R.; MICHELON, C. Comportamento hidrogeológico de poços tubulares associados às estruturas primárias das rochas vulcânicas da Formação Serra Geral. In: ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS, XV.; SIMPÓSIO DE HIDROGEOLOGIA DO SUL-SUDESTE, 1., 2007. *Anais...* Natal, 2007. 9p.
- REGINATO, P. A. R. As águas subterrâneas associadas aos aquíferos da Formação Serra Geral e sua caracterização hidroquímica. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, 1., 2009.. *Anais...* São Paulo, 2009. 11p.
- REGINATO, P. A. R.; AHLERT, S.; GILIOLI, K. C.; CEMIN, G. 2012. Caracterização hidrogeológica e hidroquímica do aquífero livre do manto de alteração da Formação Serra Geral, na bacia hidrográfica Taquari-Antas, região nordeste do estado do Rio Grande do Sul. *Ambi-Água*, Taubaté, v. 7, n. 2, p. 143-162, 2012.
- ROSA FILHO, E. F.; SALAMUNI, R.; BITTENCOURT, A. V. L. Contribuição ao estudo das águas subterrâneas nos basaltos do Estado do Paraná. *Boletim Paranaense de Geociências*, n.37, p.22-52, 1987.
- SANTOS, A. C. Noções de hidroquímica. In: FEITOSA, F. A. C.; FILHO, J. M.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. *Hidrogeologia: conceitos e aplicações*. 3 ed. Rio de Janeiro: CPRM: LABHID, 2008. p. 323-357.