

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

**CAMILA MARCON DE CARVALHO LEITE**

**Traçadores ambientais como ferramentas de identificação da origem e  
idade das águas subterrâneas do sistema de abastecimento público no  
município de São Carlos**

**São Carlos**

**2019**



**CAMILA MARCON DE CARVALHO LEITE**

**Traçadores ambientais como ferramentas de identificação da origem e idade das águas subterrâneas do sistema de abastecimento público no município de São Carlos**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Tit. Edson Wendland

**VERSÃO CORRIGIDA**

**São Carlos**

**2019**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

M533t Marcon de Carvalho Leite, Camila  
Traçadores ambientais como ferramentas de identificação da origem e idade das águas subterrâneas do sistema de abastecimento público no município de São Carlos / Camila Marcon de Carvalho Leite; orientador Edson Cezar Wendland. São Carlos, 2019.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2019.

1. Isótopos estáveis. 2. Elementos terras raras.  
3. Nitrato. 4. Sistema Aquífero Guarani. 5. Sistema Aquífero Serra Geral. 6. Datação. 7. Radiocarbono. 8. Digrama de Piper. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

## FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **CAMILA MARCON DE CARVALHO LEITE**.

Título da tese: " Traçadores ambientais como ferramentas de identificação da origem e idade das águas subterrâneas do sistema de abastecimento público no município de São Carlos".

Data da defesa: 03/12/2019.

### Comissão Julgadora:

### Resultado:

Prof. Titular **Edson Cezar Wendland**  
**(Orientador)**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovada

Prof. Dr. **Didier Gastmans**  
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Rio Claro)

APROVADO

Prof. Titular **Jose Galízia Tundisi**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovada

Profa. Dra. **Jacinta Enzweiler**  
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADA

Profa. Dra. **Veridiana Teixeira de Souza Martins**  
(Instituto de Geociências/IGC -USP)

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Dr. **Eduardo Mario Mendiando**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**



*Aos meus pais, Maria Cristina e Levy Henrique, que me  
encorajam a seguir meus sonhos, por todos os  
ensinamentos, dedicação e amor imensuráveis.*

*Ao meu esposo, Gelton, um grande exemplo de  
pesquisador, por todo amor, companheirismo, incentivo e  
suporte.*

DEDICO





## AGRADECIMENTOS

- A Deus, por guiar minhas escolhas;
- Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento (PPGSHS) pela oportunidade da realização deste curso de Doutorado;
- Ao meu orientador, professor Dr. Edson Wendland, por todo aprendizado científico, profissional e pela confiança;
- A CAPES e ao CNPq, pela concessão das bolsas de estudo;
- Aos professores Dr. Didier Gastmans (Unesp) e Dra. Jacinta Enzweiler (Unicamp), pela atenção e importante contribuição neste trabalho;
- Ao Serviço de Saneamento de Água e Esgoto (SAAE) de São Carlos, pela parceria na realização deste projeto de pesquisa. Em especial à Leila, Carlos, Flávio, Renata e Eliana, por todo auxílio nas coletas, discussões construtivas e aquisição dos dados;
- Ao Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) de Araraquara, em especial à Paula, pela aquisição de dados quantitativos;
- Aos meus amigos Livia, Natália, Jamil, Juliana, Jaqueline, Ana Cláudia e Alice, que acompanharam e auxiliaram cada etapa do desenvolvimento dessa pesquisa. A todos os amigos do *Laboratório de Hidráulica Computacional*: Jean, David, João Guardabaxo, Gabriel, Dimaghi, Hélio, Alan, Kalyl, Érick, Julian, Yuri, André, Alex, Camilo, Davi e Roberto Bergamo, que diariamente demonstraram a importância do trabalho em equipe;
- Aos técnicos Roberto Bergamo (Laboratório de Hidráulica Computacional), Júlio Trofino, Cidinha, Sabrina e Aline (Laboratório de Saneamento), Diva (IQSC) pela disponibilidade e contribuição importantes nas coletas e análises laboratoriais;
- A toda equipe de Pós-Graduação do PPGSHS, em especial a Sá, Priscila e Rose;
- Ao *German Academic Exchange Service* (DAAD) pelo fornecimento de bolsa de estudo para participação do *11<sup>th</sup> International German Summer School on Hydrology* (IGSH 2017);
- Às Instituições parceiras deste projeto de pesquisa: Unesp Rio Claro, Unicamp, Geociências/USP, Ruhr Universität, Okayama University, que possibilitaram a realização das análises químicas propostas;
- A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho;

Muito obrigada!



*“You cannot hope to build a better world without improving the individuals. To that end, each of us must work for his own improvement and, at the same time, share a general responsibility for all humanity, our particular duty being to aid those to whom we think we can be most useful.”*

Marie Curie



## RESUMO

LEITE, Camila Marcon de Carvalho. **Traçadores ambientais como ferramentas de identificação da origem e idade das águas subterrâneas do sistema de abastecimento público no município de São Carlos.** 2019. 210 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

A utilização de águas subterrâneas para abastecimento é uma fonte imprescindível em escala mundial. Nesse contexto, tornam-se imprescindíveis estudos relativos ao uso, qualidade e, sobretudo, acerca da preservação deste recurso hídrico para que as atividades de extração ocorram de forma sustentável. O Sistema Aquífero Guarani (SAG) compreende um dos mais importantes aquíferos do mundo, entretanto, quase nenhuma região onde SAG é utilizado no abastecimento público possuem estudos detalhados acerca das origens e idades relativas de suas águas. Diante do exposto, o objetivo principal desta pesquisa foi identificar diferentes origens e estimar a idade das águas subterrâneas do SAG utilizadas no abastecimento público em São Carlos (SP), região nordeste do SAG. Primeiramente, realizou-se detalhada caracterização hidrogeoquímica e classificação das águas subterrâneas provenientes de poços de abastecimento e, em seguida, foram conduzidos estudos envolvendo múltiplos traçadores naturais. Razões isotópicas estáveis da água ( $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$ ) e elementos terras-raras (ETR) foram avaliados a fim de verificar possíveis pontos de recarga (origens meteóricas locais) e assinaturas geológicas (promovidas pela interação água-rocha), respectivamente. A estimativa da idade das águas subterrâneas foi conduzida por meio de análises do radiocarbono  $^{14}\text{C}$ . Além disso, avaliou-se possíveis origens de nitrato nas águas subterrâneas, utilizando os traçadores isotópicos  $^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  e  $^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ . Os resultados indicaram que grande parte das águas subterrâneas da área de estudo é decorrente de origem meteórica condizente com a precipitação recente local. Nessas águas, foram identificadas as idades relativas mais jovens (440 a 850 RCYBP). Essas águas apresentaram baixas concentrações de ETR, revelando menor interação com as rochas do reservatório. Entretanto, foi possível identificar assinaturas geológicas condizentes com as formações Botucatu, Piramboia e Serra Geral. Por fim, nessas águas foram identificados *inputs* antropogênicos relacionados a possíveis contaminações por efluentes sanitários. Por outro lado, duas amostras apresentaram maior empobrecimento da composição isotópica  $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$  e a idade relativa estimada (13.830 RCYBP) muito mais antiga que as demais, revelando a possibilidade de um fluxo subterrâneo restrito. O comportamento singular na distribuição dos ETR nesse grupo revelou maior interação entre água e rocha origem, ocasionada pelo maior período de residência dessas águas nos aquíferos, o que favorece os processos de intemperismo químico e maior dessorção de ETR pesados. Essas divergências reiteram a importância das estratégias de proteção e exploração sustentável das águas subterrâneas, a fim de garantir as condições de recarga do aquífero, impedir a contaminação e evitar superexploração.

**Palavras-chave:** isótopos estáveis, elementos terras raras, nitrato, Sistema Aquífero Guarani.



## ABSTRACT

LEITE, Camila Marcon de Carvalho. **Environmental tracers as tools to identify the origin and age of groundwater from the public supply system in the municipality of São Carlos.** 2019. 210 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Using groundwater for supply is an indispensable source worldwide. In this context, studies on the use, quality and, above all, the preservation of this water resource are essential for carrying out sustainable extraction. The Guarani Aquifer System (GAS) comprises one of the most important aquifers in the world, however almost no region where GAS is used for public supply has detailed studies on the relative origins and ages of its waters. Considering this, the main aim of this research was to identify different origins and estimate the age of GAS groundwater used in public water supply in São Carlos (SP) in the north-east region of GAS. First, a detailed hydrogeochemical characterization and classification of groundwater from wells was carried out, and then studies involving multiple natural tracers were conducted. Stable water isotopes ( $^2\text{H}$  and  $^{18}\text{O}$ ) and rare-earth elements (REE) were evaluated to verify possible recharge points (local meteoric origins) and geological signatures (promoted by water-rock interaction), respectively. The estimation of the groundwater age was conducted by  $^{14}\text{C}$  radiocarbon analysis. In addition, possible sources of nitrate in groundwater were evaluated using isotopic tracers  $^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  and  $^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ . The results indicated that most of the groundwater in the study area is due to meteoric origin consistent with recent local precipitation. In these waters, the youngest relative ages (440 to 850 RCYBP) were identified. These waters presented low concentrations of REE, revealing less interaction with the reservoir rocks. However, geological signatures consistent with the *Botucatu*, *Piramboia* and *Serra Geral* Formations were identified. Finally, anthropogenic inputs were identified in these waters related to possible contamination by sanitary effluents. On the other hand, two samples presented greater depletion of the isotopic composition  $^2\text{H}$  and  $^{18}\text{O}$  and the estimated relative age (13,830 RCYBP) was much older than the others, revealing the possibility of a restricted underground flow. The unique behavior of REE distribution in this group showed a greater interaction between water and source rock, caused by the longer residence period of these waters in aquifers, which favors chemical weathering processes and greater desorption of heavy REE. These divergences reiterate the importance of groundwater protection and sustainable extraction strategies in order to ensure aquifer recharge conditions, preventing contamination and overexploitation.

**Keywords:** stable isotopes, rare earth elements, nitrate, Guarani Aquifer System.





## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabela 1-1.</b> Características construtivas dos poços profundos para abastecimento público em São Carlos. _____  | 48  |
| <b>Tabela 1-2.</b> Parâmetros físico-químicos de águas subterrâneas coletadas em 27 poços de abastecimento de São Carlos. Os valores representam a média das triplicadas seguidas dos respectivos desvios padrões médios. _____  | 54  |
| <b>Tabela 1-3.</b> Coeficientes de correlação de Pearson (r) para os parâmetros físico-químicos avaliados nas águas subterrâneas. _____  | 57  |
| <b>Tabela 1-4.</b> Análise estatística descritiva e teste de Normalidade para o conjunto amostral total das concentrações e valores dos principais parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas. _____  | 58  |
| <b>Tabela 1-5.</b> Índices de Saturação (IS) das amostras de águas subterrâneas. _____   | 62  |
| <b>Tabela 1-6.</b> Autovalores da Análise de Componentes Principais. _____   | 65  |
| <b>Tabela 1-7.</b> Autovetores da Análise de Componentes Principais. _____   | 65  |
| <b>Tabela 1-8.</b> Cargas Fatoriais da Análise de Componentes Principais. _____  | 66  |
| <b>Tabela 2-1.</b> Nomes e fórmulas de alguns dos principais minerais que contém elementos terras raras em depósitos de ETR. _____   | 82  |
| <b>Tabela 2-2.</b> Reservas e produção mineral de ETR no mundo. _____  | 83  |
| <b>Tabela 2-3.</b> Diagramas composição-abundância de alguns materiais padrões utilizados como referências internacionais. Concentrações dos elementos apresentadas em escala logarítmica. _____   | 85  |
| <b>Tabela 2-4.</b> Sumário das amostras utilizadas no estudo de traçadores: razões isotópicas da água ( $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ ), elementos terras raras (ETR) e radioisótopo $^{14}\text{C}$ e datas das coletas. _____   | 90  |
| <b>Tabela 2-5.</b> Programa de digestão de amostras sólidas em micro-ondas com especificações de reagentes, condições de temperatura e pressão adotados em cada etapa. _____   | 94  |
| <b>Tabela 2-6.</b> Precipitação acumulada, razões isotópicas $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ das amostras de águas da chuva e excesso de deutério (d-exc). _____  | 100 |
| <b>Tabela 2-7.</b> Identificação dos pontos de coleta de águas superficiais, razões isotópicas $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ e excesso de deutério (d-exc) das amostras de águas superficiais. _____                                | 103 |
| <b>Tabela 2-8.</b> Identificação dos pontos de coleta de águas subterrâneas e subdivisões em grupos, razões isotópicas $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (em ‰) das amostras de águas subterrâneas e excesso de deutério (d-exc). _____ | 104 |
| <b>Tabela 2-9.</b> Compilação de dados isotópicos ( $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ ) de águas subterrâneas do SAG obtidos por outros autores. _____  | 106 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabela 2-10.</b> Percentual do radiocarbono moderno (pmC), fração de radiocarbono, idade relativa e razões isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ das águas subterrâneas. _____  | 108 |
| <b>Tabela 2-11.</b> Concentrações de elementos terras raras e elementos traços ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em amostras de rochas presentes em afloramentos das principais feições geológicas de São Carlos, amostras controle (B1 e B2) e padrão de referência (BRP-1). _____ | 113 |
| <b>Tabela 2-12.</b> Caracterização química das amostras de rochas por Fluorescência de raios-X. _____  | 124 |
| <b>Tabela 2-13.</b> Concentrações de elementos terras raras ( $\text{ng L}^{-1}$ ) e elementos traços ( $\text{ng g}^{-1}$ ) em amostras de águas subterrâneas, amostras controle e padrões de referência. _____   | 125 |
| <b>Tabela 3-1.</b> Comparação das determinações de $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ com os valores conhecidos para os padrões de referência. Os valores apresentados referem-se a média seguida pelo desvio médio padrão. _____  | 161 |
| <b>Tabela 3-2.</b> Comparação das determinações de $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ com os valores conhecidos para os padrões de referência. Os valores apresentados referem-se a média seguida pelo desvio médio padrão. _____  | 161 |
| <b>Tabela 3-3.</b> Síntese dos resultados analíticos obtidos para amostras de águas subterrâneas e superficial. _____  | 163 |
| <b>Tabela II-1.</b> Dados de entrada do mapa de superfície potenciométrica ordenados pela cota potenciométrica (cota topográfica – N.E.) e ano de perfuração dos poços utilizados para abastecimento público pelo SAAE – São Carlos _____                                  | 189 |
| <b>Tabela IV-1.</b> Caracterização físico-química das águas subterrâneas coletadas em 18 poços de abastecimento de São Carlos utilizados no estudo envolvendo traçadores. Metais medidos por Espectrômetro de Absorção Atômica. _____                                      | 197 |
| <b>Tabela IV-2.</b> Concentrações de elementos traços nas amostras de águas subterrâneas medidas por ICP-MS com detector Quadrupolo. _____   | 198 |
| <b>Tabela IV-3.</b> Concentrações de elementos traços nas amostras de rochas presentes nas principais feições geológicas de São Carlos. _____  | 200 |
| <b>Tabela VIII-1.</b> Parâmetros físico-químicos de 8 amostras de águas superficiais dos principais Córregos de São Carlos. Metais medidos por Espectrômetro de Absorção Atômica. _____  | 214 |
| <b>Tabela IX-1.</b> Monitoramento de parâmetros físico-químicos de amostras de águas subterrâneas coletadas no poço de abastecimento Azulville. Metais medidos por Espectrômetro de Absorção Atômica. _____  | 215 |
| <b>Tabela IX-2.</b> Monitoramento de parâmetros físico-químicos de amostras de águas subterrâneas coletadas no poço de abastecimento Cidade Aracy. Metais medidos por Espectrômetro de Absorção Atômica _____  | 216 |
| <b>Tabela IX-3.</b> Monitoramento de parâmetros físico-químicos de amostras de águas subterrâneas coletadas no poço de abastecimento Vila Alpes. Metais medidos por Espectrômetro de Absorção Atômica. _____   | 217 |

**Tabela IX-4.** Monitoramento de parâmetros físico-químicos de amostras de águas subterrâneas coletadas no poço de abastecimento Vital Brasil. Metais medidos por Espectrômetro de Absorção Atômica. \_\_\_\_\_ 218

**Tabela IX-5.** Monitoramento de parâmetros físico-químicos de amostras de águas subterrâneas coletadas no poço de abastecimento Tutóia do Vale. Metais medidos por Espectrômetro de Absorção Atômica. \_\_\_\_\_ 219



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** Localização da área de estudo e mapa geológico de São Carlos (SP). \_\_\_\_\_ 33
- Figura 2. a)** Distribuição da evolução da exploração da água subterrânea na cidade de São Carlos (SP). **b)** Produção anual de água subterrânea e superficial para abastecimento público pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE São Carlos). \_\_\_\_\_ 34
- Figura 3.** Representação esquemática de seções geológicas 2D da área de estudo. Nota: foram considerados somente poços de abastecimento público nesta representação gráfica. \_\_\_\_\_ 36
- Figura 4.** Seções transversais AA', BB', CC', DD' e EE'. \_\_\_\_\_ 37
- Figura 5.** Mapa hidrogeológico com superfície piezométrica e direções de fluxo do Aquífero Guarani em 2003. \_\_\_\_\_ 41
- Figuras 1-1.** Poços de abastecimento público do SAAE São Carlos, detalhes da célula de fluxo utilizada para medição dos parâmetros *in situ* durante as coletas de águas subterrâneas e sonda multiparâmetros **a)** poço Faber III e **b)** poço Cidade Aracy. \_\_\_\_\_ 47
- Figura 1-2.** Mapa de distribuição da condutividade elétrica (CE) das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri; Formação Botucatu; Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água. \_\_\_\_\_ 53
- Figura 1-3. a)** Classificação pelo Diagrama de Piper das águas subterrâneas provenientes dos poços utilizados para abastecimento público em São Carlos. Amostras indicadas pelos respectivos números dos poços profundos, de 1 a 28. **b)** Mapa de distribuição das classes de águas (Piper) na área de estudo, sendo o diâmetro dos círculos proporcional à concentração de  $Ca^{2+}$ . \_\_\_\_\_ 60
- Figura 1-4.** Representação gráfica do agrupamento e distribuição das variáveis, considerando os Componentes Principais F1 ( $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$ , COD, pH, CE,  $Na^+$ , T e  $Mg^{2+}$ ) e F2 ( $Cl^-$ ,  $N-NO_3^-$ , ORP,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  e F) da ACP. As observações estão representadas pelas cores azul, verde ou preta e as variáveis (parâmetros físico-químicos avaliados), em vermelho. \_\_\_\_\_ 64
- Figura 2-1.** Faixa de idade de diferentes tipos de traçadores ambientais para datação de águas subterrâneas. \_\_\_\_\_ 77
- Figura 2-2.** Caminho e fracionamento das razões isotópicas  $^{14}C$  e  $^{13}C$  no  $CO_2$  durante processos de fotossíntese, respiração no solo e dissolução de carbonatos nas águas subterrâneas. Padrão  $\alpha^{14}C$  considerado = 100 pmC – percentagem de carbono moderno – calibrado para o cultivo de árvores em 1980. \_\_\_\_\_ 79
- Figura 2-3.** Diagramas composição-abundância de alguns materiais padrões utilizados como referências. Concentrações dos elementos apresentadas em escala logarítmica. \_\_\_\_\_ 81
- Figura 2-4.** Principais feições geológicas da área de estudo e os pontos de amostragem de águas subterrâneas (poços profundos), águas superficiais, águas pluviais e amostras de rochas. \_\_\_\_\_ 89

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura 2-5.</b> Variação sazonal de $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ e quantidade de precipitação em uma estação localizada em região de clima tropical de altitude, São Carlos (SP). A escala de cores identifica períodos hidrológicos distintos. _____                        | 101 |
| <b>Figura 2-6.</b> $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^2\text{H}$ plotados para águas subterrâneas do SAG (divididas em grupos 1, 2 e 3), águas de precipitação e águas superficiais da área de estudo. _____  | 102 |
| <b>Figura 2-7.</b> $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^2\text{H}$ plotados para águas subterrâneas do SAG para o grupo 1, em destaque. _____   | 105 |
| <b>Figura 2-8.</b> Mapa de distribuição da idade relativa de amostras de águas subterrâneas. O diâmetro dos círculos são proporcionais à idade relativa das águas. _____  | 109 |
| <b>Figura 2-9.</b> Perfil construtivo dos poços de abastecimento de São Carlos amostrados para análise de datação. _____  | 110 |
| <b>Figura 2-10.</b> Perfil construtivo dos poços de abastecimento de São Carlos, cujo SAG encontra-se aflorante e confinado em profundidade. _____  | 111 |
| <b>Figura 2-11.</b> Distribuição dos ETR nas amostras sedimentares da Formação Botucatu. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS. _____   | 115 |
| <b>Figura 2-12.</b> Distribuição dos ETR nas amostras de basalto da Formação Serra Geral. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS. _____  | 115 |
| <b>Figura 2-13.</b> Distribuição dos ETR nas camadas (C1 a C6) da Formação Piramboia. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS. _____  | 116 |
| <b>Figura 2-14.</b> Distribuição dos ETR nas amostras de solo e sedimentos Cenozoicos. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS. _____   | 116 |
| <b>Figura 2-15.</b> Difratoograma de amostra total – R1 (pastilha prensada, basalto da Formação Serra Geral). Os principais componentes são plagioclásio (labradorita/bytownita) e piroxênio (augita), seguidos por traços de titanita e início de alteração para montmorilonita. _____ | 117 |
| <b>Figura 2-16.</b> Difratoograma de amostra total – R10 (pastilha prensada, basalto da Formação Serra Geral). A amostra é composta predominantemente por plagioclásio (labradorita/bytownita) e piroxênio (augita), com pequenas proporções de clorita e montmorillonita. _____        | 117 |
| <b>Figura 2-17.</b> Difratoograma de amostra total – R11 (pastilha prensada, basalto da Formação Serra Geral). A amostra é composta predominantemente por plagioclásio (labradorita/bytownita) e piroxênio (augita), com pequenas proporções de clorita e montmorillonita. _____        | 118 |
| <b>Figura 2-18.</b> Difratoograma de amostra total – R12 (pastilha prensada, basalto da Formação Serra Geral). A amostra é composta predominantemente por plagioclásio (labradorita/bytownita) e piroxênio (pigeonita), com pequenas proporções de clorita. ____                        | 118 |

- Figura 2-19.** Difratoograma de amostra total – R5-C3 (pastilha prensada). A amostra é composta predominantemente por quartzo e microclínio, com certa proporção de caulinita, provavelmente derivada da alteração de feldspatos, e montmorilonita em pequena proporção. \_\_\_\_\_ 119
- Figura 2-20.** Difratoograma de amostra total – R5-C5 (pastilha prensada). A amostra é composta essencialmente por quartzo, traços de microclínio e anatásio, e pequenas proporções de mineral do grupo da caulinita (nacrita) e gibbsita, este último indicador de estágio mais avançado de pedogênese. \_\_\_\_\_ 120
- Figura 2-21.** Difratoograma de amostra total – R2 (pastilha prensada, arenito silicificado Formação Botucatu). O principal mineral presente é o quartzo, com pequena proporção de plagioclásio sódico (albita). \_\_\_\_\_ 120
- Figura 2-22.** Difratoograma de amostra total – R3 (pastilha prensada, arenito Formação Botucatu). O principal componente é o quartzo, com traços de feldspato potássico (microclínio) em início de processo de alteração, resultando na formação do mineral do grupo caulinita (nacrita). \_\_\_\_\_ 121
- Figura 2-23.** Difratoograma de amostra total – R4 (pastilha prensada, arenito Formação Botucatu). A amostra é composta predominantemente de quartzo, com pequena proporção de albita e montmorilonita. \_\_\_\_\_ 121
- Figura 2-24.** Difratoograma de amostra total – R8 (pastilha prensada, solo). A amostra é composta essencialmente por quartzo, e pequenas proporções de mineral do grupo da caulinita (nacrita) e gibbsita, este último indicador de estágio mais avançado de pedogênese. \_\_\_\_\_ 123
- Figura 2-25.** Difratoograma de amostra total – R6 (pastilha prensada, Formação Itaqueri). A amostra é composta essencialmente por quartzo, e pequenas proporções de caulinita e gibbsita, este último indicador de estágio mais avançado de pedogênese. \_\_\_\_\_ 123
- Figura 2-26.** Distribuição dos ETR nas águas subterrâneas do grupo I. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS. \_\_\_\_\_ 128
- Figura 2-27.** Distribuição dos ETR nas águas subterrâneas do grupo II. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS. \_\_\_\_\_ 128
- Figura 2-28.** Distribuição dos ETR nas águas subterrâneas do grupo III. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS. \_\_\_\_\_ 129
- Figura 2-29.** Distribuição dos ETR nas águas subterrâneas do grupo IV. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS. \_\_\_\_\_ 129
- Figura 2-30.** Padrões de distribuição de ETR em normalizações água subterrânea/rocha do reservatório para o grupo I. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS. \_\_\_\_\_ 135
- Figura 2-31.** Padrões de distribuição de ETR em normalizações água subterrânea/rocha do reservatório para o grupo II. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS. \_\_\_\_\_ 135

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura 2-32.</b> Padrões de distribuição de ETR em normalizações água subterrânea/rocha do reservatório para o grupo III. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS. _____   | 137 |
| <b>Figura 2-33.</b> Padrões de distribuição de ETR em normalizações água subterrânea/rocha do reservatório para o grupo IV. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS. _____  | 138 |
| <b>Figura 3-1.</b> Valores característicos de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$ de nitrato derivados ou nitrificados de várias fontes de N. _____   | 156 |
| <b>Figura 3-2.</b> Área de estudo, identificação dos pontos de coleta considerados no estudo e distribuição das concentrações de nitrato. _____   | 158 |
| <b>Figuras 3-3.</b> a) Ilustração do perfil topográfico contendo os poços profundos. b) Feições geológicas e perfis construtivos de poços profundos de alta capacidade utilizados para abastecimento público e São Carlos (SP). _____   | 158 |
| <b>Figura 3-4.</b> a) Monitoramento dos parâmetros pH e b) ORP nas águas subterrâneas, plotados em conjunto com a precipitação acumulada mensal local. _____  | 166 |
| <b>Figura 3-5.</b> a) Monitoramento das concentrações de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ); b) potássio ( $\text{K}^+$ ) e c) nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) nas águas subterrâneas, plotados em conjunto com a precipitação acumulada mensal local. _____   | 167 |
| <b>Figuras 3-6.</b> a) Composições isotópicas $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ (‰) (VSMOW) e $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ (‰) (Air) na forma de nitrato em amostras de águas e b) $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ (‰) (VSMOW) e $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ (‰) (Air) plotados no gráfico de composições características de várias fontes de nitrato. _____ | 169 |
| <b>Figura I-1.</b> Perfis construtivos dos poços de abastecimento público de São Carlos. _____  | 184 |
| <b>Figura III-1.</b> Mapa de distribuição da concentração de cálcio das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri, Formação Botucatu e Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água. _____   | 190 |
| <b>Figura III-2.</b> Mapa de distribuição da concentração de bicarbonato das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri, Formação Botucatu e Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água. _____  | 191 |
| <b>Figura III-3.</b> Mapa de distribuição da concentração de potássio das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri, Formação Botucatu e Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água. _____   | 192 |
| <b>Figura III-4.</b> Mapa de distribuição da concentração de nitrato das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri, Formação Botucatu e Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água. _____  | 193 |



|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura III-5.</b> Mapa de distribuição da concentração de magnésio das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri, Formação Botucatu e Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água. _____ | 194 |
| <b>Figura III-6.</b> Mapa de distribuição da concentração de sódio das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri, Formação Botucatu e Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água. _____    | 195 |
| <b>Figura III-7.</b> Mapa de distribuição da concentração de sódio das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri, Formação Botucatu e Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água. _____    | 196 |
| <b>Figura V-1.</b> Procedimentos de coletas de amostras de águas subterrâneas em poços de abastecimento. _____  | 201 |
| <b>Figura V-2.</b> Coletor de chuvas (Palmex®) para estudo envolvendo isótopos estáveis da água. _____  | 201 |
| <b>Figura V-3.</b> Pluviógrafo e coletor de chuvas instalados na Escola de Engenharia de São Carlos (identificação: EESC). _____  | 202 |
| <b>Figura V-4.</b> Correlação entre os pluviógrafos instalados no campus Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) e em outro ponto do município de São Carlos (identificação: SAAE Cogeb; coordenadas geográficas: -22.01289, -47.882672). _____   | 202 |
| <b>Figura VI-1.</b> Afloramento de um perfil de basalto da Formação Serra Geral (amostra R1). _____   | 203 |
| <b>Figura VI-2.</b> Matacões de arenito silicificado da Formação Botucatu (amostra R2). _____   | 203 |
| <b>Figura VI-3.</b> Afloramento de um perfil de arenito Formação Botucatu (amostra R3). _____   | 204 |
| <b>Figura VI-4.</b> Afloramento de um perfil de arenito Formação Botucatu (amostra R4). _____   | 204 |
| <b>Figura VI-5.</b> Afloramento de um perfil de sedimentos da Formação Piramboia (amostras subdivididas em R5-C1, R5-C2, R5-C3, R5-C4, R5-C5 e R5-C6). _____  | 205 |
| <b>Figura VI-6.</b> Afloramento de um perfil de sedimentos da Formação Itaqueri (amostra R6). _____   | 206 |
| <b>Figura VI-7.</b> Perfil de solo (amostra R8). _____  | 206 |
| <b>Figura VI-8.</b> Coleta de solo utilizando trado (amostra R9). _____   | 207 |
| <b>Figura VI-9.</b> Amostra de basalto (R10). _____   | 207 |
| <b>Figura VI-10.</b> Amostra de basalto (R11). _____  | 208 |
| <b>Figura VI-11.</b> Amostra de basalto (R11). _____  | 208 |
| <b>Figura VI-12.</b> Amostra de sedimentos Cenozoicos (R13). _____  | 209 |
| <b>Figura VII-1.</b> Etapas do preparo amostral. _____  | 210 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura VII-2.</b> Amostras de rochas moídas após primeiras etapas do preparo amostral. ____  | 211 |
| <b>Figura VII-3.</b> Preparo amostral após a moagem. _____  | 211 |
| <b>Figura VII-4.</b> Procedimento de fusão das amostras. _____  | 212 |
| <b>Figura VII-5.</b> Pastilhas de vidro. _____  | 212 |
| <b>Figura VII-6.</b> Equipamentos utilizados nas análises de amostras de água e rocha. _____  | 213 |
| <b>Figura I-1.</b> Seção geológica vertical na direção SW-NE, cuja localização está indicada na Figura 5, com a indicação dos perfis dos poços, nível piezométrico, área de recarga e seção estrangulada do Aquífero Guarani. _____ | 222 |
| <b>Figura II-1.</b> Representação do comportamento do nível piezométrico do aquífero Guarani (Formação Botucatu). _____   | 223 |

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| <b>RESUMO</b>   | 13 |
| <b>ABSTRACT</b>   | 15 |
| <b>INTRODUÇÃO GERAL E JUSTIFICATIVA</b>   | 29 |
| Hipóteses   | 31 |
| Objetivos gerais  | 32 |
| Objetivos específicos   | 32 |
| Área de estudo  | 32 |
| Referências Bibliográficas  | 42 |
| <b>CAPÍTULO 1: CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA E CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO SISTEMA AQUÍFERO GUARANI UTILIZADAS PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO EM SÃO CARLOS</b> | 45 |
| 1. Revisão Bibliográfica  | 45 |
| 2. Materiais e Métodos  | 46 |
| 2.1. Amostragem e caracterização de águas subterrâneas  | 46 |
| 2.2. Classificação hidroquímica das águas subterrâneas de São Carlos  | 51 |
| 2.3. Índice de Saturação e Especificação química  | 51 |
| 2.4. Análises Estatísticas  | 51 |
| 3. Resultados e Discussão   | 52 |
| 3.1. Caracterização hidroquímica e classificação das águas subterrâneas   | 52 |
| 3.2. Processos hidrogeoquímicos e mistura das águas subterrâneas de São Carlos  | 61 |
| 3.3. Análise de Componentes Principais (ACP)  | 63 |
| 4. Conclusão  | 66 |
| Referências Bibliográficas  | 67 |
| <b>CAPÍTULO 2: TRAÇADORES NATURAIS – ELEMENTOS TERRAS RARAS E ISÓTOPOS ESTÁVEIS DA ÁGUA – UTILIZADOS PARA AVALIAR A ORIGEM DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE SÃO CARLOS</b>     | 71 |
| 1. Revisão Bibliográfica  | 71 |
| 1.1. Traçadores naturais em estudos hidrogeológicos   | 71 |
| 1.2. Isótopos estáveis da água ( $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ )   | 71 |
| 1.3. Tempo de residência das águas subterrâneas   | 75 |
| 1.4. Elementos terras raras   | 79 |
| <i>Características gerais, distribuição na crosta terrestre e mineralogia</i>   | 79 |
| <i>Interação água-rocha e assinaturas geológicas dos elementos terras-raras</i>   | 83 |
| 2. Materiais e Métodos  | 88 |

|  |     |
|--|-----|
| 2.1. Amostragem e caracterização química e física de amostras de águas (subterrâneas, superficiais e de precipitação) _____  | 88  |
| 2.1. Amostragem e caracterização química de testemunhos rochosos _____   | 92  |
| 2.2. Análise das razões isotópicas ( $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ ), elementos terras-raras (ETR) e elementos traços nas amostras de água _____                                      | 94  |
| 2.3. Métodos de validação e controle de qualidade das análises químicas _____  | 95  |
| 2.4. Datação de amostras de águas subterrâneas por radiocarbono ( $^{14}\text{C}$ ) _____  | 97  |
| 3. Resultados e Discussão _____  | 99  |
| 3.1. Traçadores meteóricos: assinaturas isotópicas ( $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ ) das amostras de águas subterrâneas _____   | 99  |
| 3.2. Assinatura isotópica e idade relativa das águas subterrâneas _____  | 108 |
| 3.3. Traçadores geológicos: assinaturas de elementos terras raras (ETR) _____  | 112 |
| <i>ETR nas principais feições litológicas que compõem os aquíferos da área de estudo</i> _____   | 112 |
| <i>ETR nas águas subterrâneas de abastecimento público de São Carlos</i> _____   | 124 |
| <i>Relação entre a interação água-rocha e os padrões de distribuição dos ETR</i> _____   | 134 |
| 4. Conclusão _____   | 138 |
| Referências Bibliográficas _____   | 141 |
| <b>CAPÍTULO 3: TRAÇADORES AMBIENTAIS COMO FERRAMENTA PARA AVALIAÇÃO E MONITORAMENTO DA INTERFERÊNCIA ANTRÓPICA EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS UTILIZADAS PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO DE SÃO CARLOS</b> _____ | 153 |
| 1. Revisão Bibliográfica _____   | 153 |
| 2. Materiais e Métodos _____   | 157 |
| 2.1. Métodos de coletas de águas subterrâneas e superficiais _____   | 157 |
| 2.2. Análises químicas das amostras de água _____  | 157 |
| 2.3. Traçadores ambientais associados às atividades antrópicas _____   | 159 |
| 2.4. Monitoramento das concentrações de nitrato _____  | 162 |
| 3. Resultados e Discussão _____  | 162 |
| 4. Conclusão _____   | 170 |
| Referências Bibliográficas _____   | 171 |
| <b>CONCLUSÃO FINAL</b> _____   | 176 |
| <b>RECOMENDAÇÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> _____   | 179 |
| <b>APÊNDICES</b> _____   | 183 |
| APÊNDICE I _____   | 184 |
| APÊNDICE II _____  | 189 |
| APÊNDICE III _____   | 190 |
| APÊNDICE IV _____  | 197 |

|               |            |
|---------------|------------|
| APÊNDICE V    | 201        |
| APÊNDICE VI   | 203        |
| APÊNDICE VII  | 210        |
| APÊNDICE VIII | 214        |
| APÊNDICE IX   | 215        |
| <b>ANEXOS</b> | <b>221</b> |
| ANEXO I       | 222        |
| ANEXO II      | 223        |



## INTRODUÇÃO GERAL E JUSTIFICATIVA

Frente ao crescimento populacional e à industrialização, evidenciados a partir do século XIX, a demanda por água tornou-se cada vez maior, sendo exigida em quantidade e qualidade específicas para manutenção de seus múltiplos usos. A utilização de águas subterrâneas para abastecimento público é verificada mundialmente, sendo caracterizada pelas condições climatológicas e características de consumo da população.

A exploração de água subterrânea está condicionada aos fatores quantidade (condutividade hidráulica e coeficiente de armazenamento dos terrenos, o que torna variável a recarga dos aquíferos), qualidade (função da composição das rochas, condições climáticas e de renovação das águas) e econômico (relacionado à profundidade do aquífero e condições de bombeamento) (Leal *et al.*, 1999). Dentre as vantagens em se utilizar águas subterrâneas para o abastecimento público, destaca-se sua qualidade, pois ao infiltrar em um extenso perfil de solo e posteriormente rochoso, verifica-se um processo de filtração natural, tornando-a, em muitos casos, adequada ao consumo humano (Silva, 2003).

A distribuição das águas subterrâneas é heterogênea, uma vez que se inter-relacionam com as águas superficiais no ciclo hidrológico e dependem das condições climáticas, topográficas e geomorfológicas do meio. Em relação ao volume disponível, as águas subterrâneas correspondem a 10.360.230 km<sup>3</sup>, cerca de 100 vezes maior que o de rios e lagos – 92.168 km<sup>3</sup> (Shiklomanov, 1998). Em âmbito nacional, as reservas de águas subterrâneas correspondem a aproximadamente 112.000 km<sup>3</sup> e a contribuição média à descarga dos rios é de 2.400 km<sup>3</sup>/ano (MMA, 2003). Além disso, a disponibilidade hídrica subterrânea total representa 20% das reservas renováveis (42.289,2 m<sup>3</sup>/s ou 1.333,6 km<sup>3</sup>/ano), que refere-se ao volume de água armazenada no aquífero acima do nível freático mínimo, totalizando 8.457,8 m<sup>3</sup>/s (ANA, 2007).

Vários núcleos populacionais dependem exclusiva ou complementarmente da utilização de águas subterrâneas, sendo o maior volume destinado ao abastecimento público doméstico. No âmbito nacional, anualmente mais de 17.580 Mm<sup>3</sup> (557 m<sup>3</sup>/s) de águas subterrâneas são extraídas por 2,5 milhões de poços tubulares (Hirata *et al.*, 2019) para diversas finalidades, dos quais 30% é voltado ao abastecimento doméstico e 18% para o abastecimento público urbano (CPRM, 2018). Segundo a ANA (2010), 52% dos 5.570 municípios brasileiros são abastecidos total (36%) ou parcialmente (16%) por águas subterrâneas. A exploração desse recurso hídrico é inversamente proporcional ao tamanho das cidades. As águas subterrâneas são utilizadas para fins de abastecimento de forma exclusiva em 48% dos municípios com população menor que

10 mil habitantes e em 30% daqueles com 10 a 50 mil habitantes (Hirata *et al.*, 2019). Nesse sentido, estudos acerca da qualidade e quantidade dos recursos hídricos subterrâneos são fundamentais para o planejamento da exploração sustentável e garantia de ações de proteção efetivas, de forma a minimizar os possíveis impactos ambientais relacionados a este recurso.

Devido à complexidade e dinâmica dos processos hidrogeológicos, o entendimento completo de um determinado sistema aquífero, incluindo a caracterização dos mecanismos de recarga e o período de residência das águas subterrâneas exploradas, é necessário para o reconhecimento da causa e extensão dos problemas associados (como contaminação e/ou superexploração). Entretanto, essa avaliação é impossível através de métodos tradicionais utilizados no monitoramento das águas subterrâneas. Portanto, a aplicação de traçadores naturais como ferramenta nos estudos hidrogeológicos visa a uma exploração complementar dos mecanismos de um sistema aquífero, como recarga de aquíferos, condições de fluxo, origem, possibilidade de mistura e período de residência das águas subterrâneas. Nesse contexto, este trabalho envolve a aplicação de razões isotópicas estáveis da molécula de água ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ), elementos terras raras (ETR) e elementos traços como ferramentas para avaliação da origem das águas subterrâneas utilizadas para abastecimento público no município de São Carlos.

A conexão entre a composição isotópica das águas meteóricas (precipitação) e águas subterrâneas em escala regional (Clark; Fritz, 1997) permite a identificação de águas subterrâneas provenientes de recarga local. Algumas características como topografia local, proximidade aos corpos d'água e variações sazonais podem interferir nos sinais isotópicos durante a recarga dos aquíferos (Clark; Fritz, 1997) que são mantidas como “assinaturas meteóricas” das águas subterrâneas.

Os elementos terras raras (série dos lantanídeos + Y) também permitem outra abordagem da aplicação de traçadores naturais, em estudos voltados à interação água-rocha. Assim, a comparação entre a composição dos ETR nas rochas dos aquíferos e nas águas subterrâneas caracteriza as chamadas “assinaturas geológicas”. Tais assinaturas fornecem subsídios para a compreensão de mecanismos de dissolução mineral no sistema durante o período de residência das águas subterrâneas ou fluxo subterrâneo através do aquífero. Com isso, torna-se possível identificar águas de origens distintas (aquíferos diferentes) e inferir sobre as possibilidades de misturas.

Tendo em vista a importância de se estimar o período de residência das águas subterrâneas para interpretar informações obtidas através dos traçadores ambientais, define-se a “idade das águas subterrâneas”. O método de datação de águas subterrâneas utilizando o



radiocarbono  $^{14}\text{C}$  baseia-se na incorporação do  $^{14}\text{C}$  derivado da atmosfera (na forma de  $^{14}\text{CO}_2$ ) a partir do decaimento do carbono fixado no solo pelo processo de fotossíntese da biomassa e sua mistura com águas meteóricas (Clark; Fritz, 1997). A associação das razões isotópicas da água ( $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$ ) com  $^{14}\text{C}$  pode trazer informações desde águas mais jovens (100 a 1.000 anos *before present*) a águas subterrâneas antigas (1.000 a milhões de anos) (Bakari *et al.* 2012; Gleeson *et al.*, 2016; Stewart, 2012).

Por fim, certos compostos indicam a possibilidade de interferência de atividades antrópicas nas águas subterrâneas. Como exemplo, o ânion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) pode ser considerado um indicador de poluição, uma vez que sua origem nas águas, geralmente, é decorrente de atividades antrópicas.

Nesse contexto, o conjunto de informações obtidas com o emprego de traçadores possibilita uma caracterização detalhada sobre a origem e a trajetória e de diversos recursos ambientais, como as águas subterrâneas. Considerando a grande relevância deste assunto para a gestão dos recursos hídricos subterrâneos, estes estudos justificam-se por ainda estarem defasados em abordagem no âmbito nacional.

Neste trabalho foram empregados múltiplos traçadores (isótopos estáveis da água, ETR,  $^{14}\text{C}$  e  $^{15}\text{N-NO}_3^-$ ) com o objetivo de avaliar a origem e idade das águas subterrâneas utilizadas para abastecimento público no município de São Carlos-SP e verificar as possíveis entradas de contaminantes nos sistemas aquíferos.

## **HIPÓTESES**

A seguir estão apresentadas as principais hipóteses que nortearam o desenvolvimento do presente trabalho.

As águas subterrâneas de abastecimento público do município de São Carlos, majoritariamente provenientes do SAG, apresentam heterogeneidade na composição hidroquímica, ocasionada pela interação água-rocha entre diferentes camadas de aquíferos sobrepostas;

As variações da composição iônica das águas subterrâneas do SAG podem ser decorrentes de diferentes fluxos subterrâneos e interações com águas de outros aquíferos;

Técnicas envolvendo a aplicação de múltiplos traçadores ambientais podem fornecer informações complementares para identificação de diferentes origens de águas subterrâneas e identificar possíveis fontes de contaminação por atividades antrópicas;

A integração de diferentes ferramentas envolvendo traçadores ambientais auxilia na estimativa de níveis de interferência antrópica no meio ambiente;

As águas subterrâneas de São Carlos podem apresentar diferentes idades relativas (períodos de residência) devido às condições de confinamento do SAG.

### **OBJETIVOS GERAIS**

O objetivo principal deste trabalho foi identificar diferentes origens das águas subterrâneas, majoritariamente exploradas do Sistema Aquífero Guarani, utilizadas para o abastecimento público de São Carlos (SP). Outros propósitos foram: estimar o período de residência dessas águas subterrâneas e identificar possíveis pontos de interferência antrópica.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

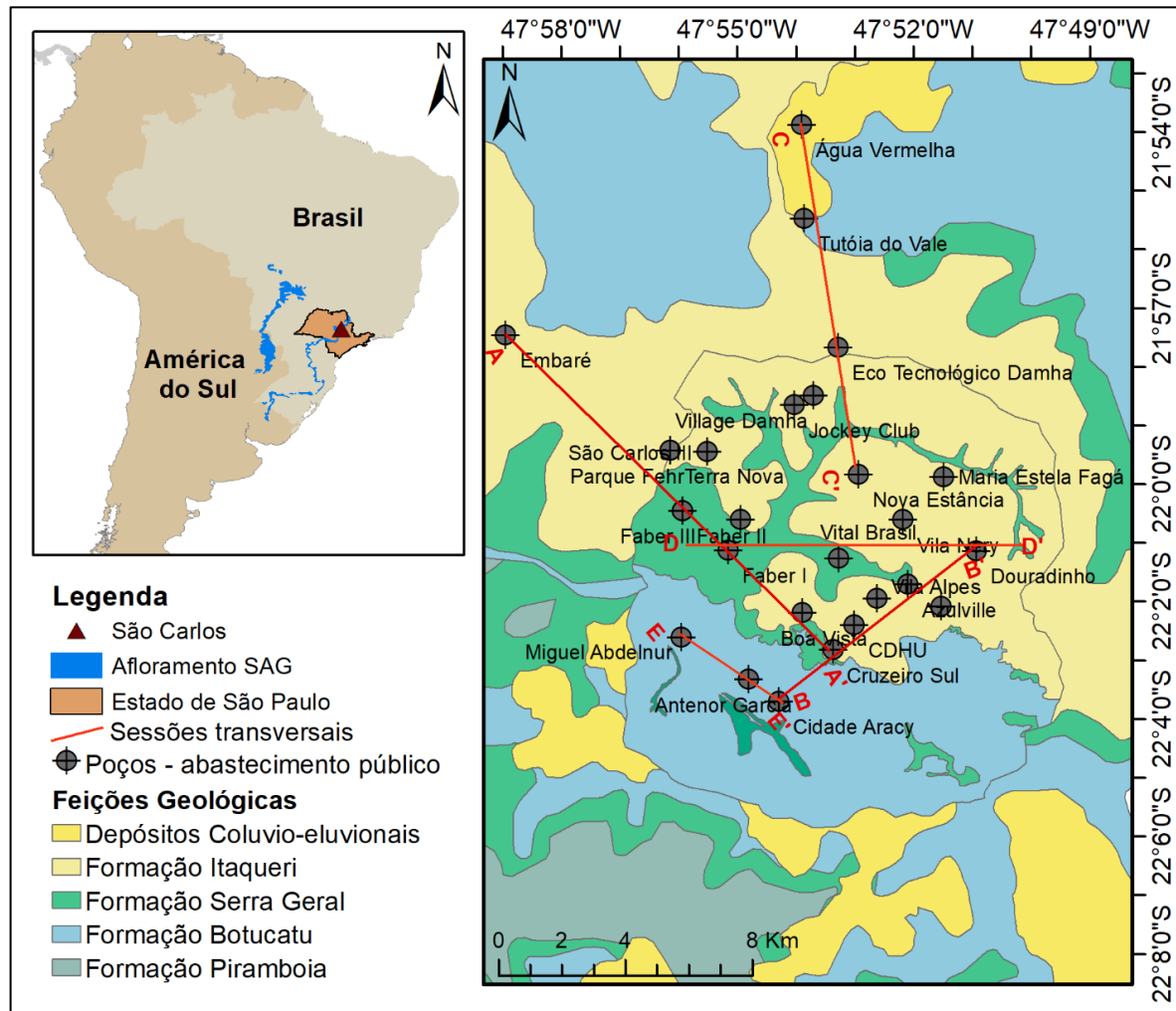
Dentre os objetivos específicos, foi conduzida a caracterização hidroquímica e classificação das águas subterrâneas dos poços de abastecimento; foram distinguidos os *inputs* meteóricos e geológicos nas origens das águas subterrâneas; estimou-se a idade das águas subterrâneas e executou-se o monitoramento das concentrações de nitrato nos pontos de ocorrência desse ânion.

### **ÁREA DE ESTUDO**

O município São Carlos (SP) (latitude 22° 21' S, longitude 47° 54' W e altitude de 885 m) está inserido na Unidade de Gestão de Recursos Hídricos (UGRHI) número 13, administrada pelo Comitê da Bacia Hidrográfica Tietê Jacaré – CBH-TJ (IPT, 2004) (Figura 1). Verifica-se que de 1950 a 2010 o abastecimento público urbano de água em São Carlos era realizado, majoritariamente, a partir de águas superficiais (Figura 2.b). No período de 1994 a 2004, 47% do volume total de água produzida, utilizada para abastecimento público de São Carlos pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE), eram provenientes de águas subterrâneas (Perroni, 2005 e Figura 2), sendo verificada tendência crescente, associada ao aumento da demanda em resposta ao crescimento populacional. A partir de 2010 a produção de água subterrânea ultrapassou a de água superficial (Figura 2.b) e, atualmente, 60% do total de água distribuída pelo SAAE corresponde à água subterrânea (SAAE São Carlos, 2017). Utilizando-se informações de Pfeiffer (1993), Perroni (2005) e dados atuais fornecidos pelo SAAE São Carlos, verifica-se que a produção de água subterrânea de 1950 até 2018 foi crescente e apresenta uma distribuição ajustável à curva exponencial (Figura 2.a). Frente ao acentuado

crescimento da exploração de água subterrânea, destaca-se a necessidade de planejamento para a utilização deste recurso, a fim de que se mantenha em níveis sustentáveis, evitando a superexploração.

**Figura 1.** Localização da área de estudo e mapa geológico de São Carlos (SP).

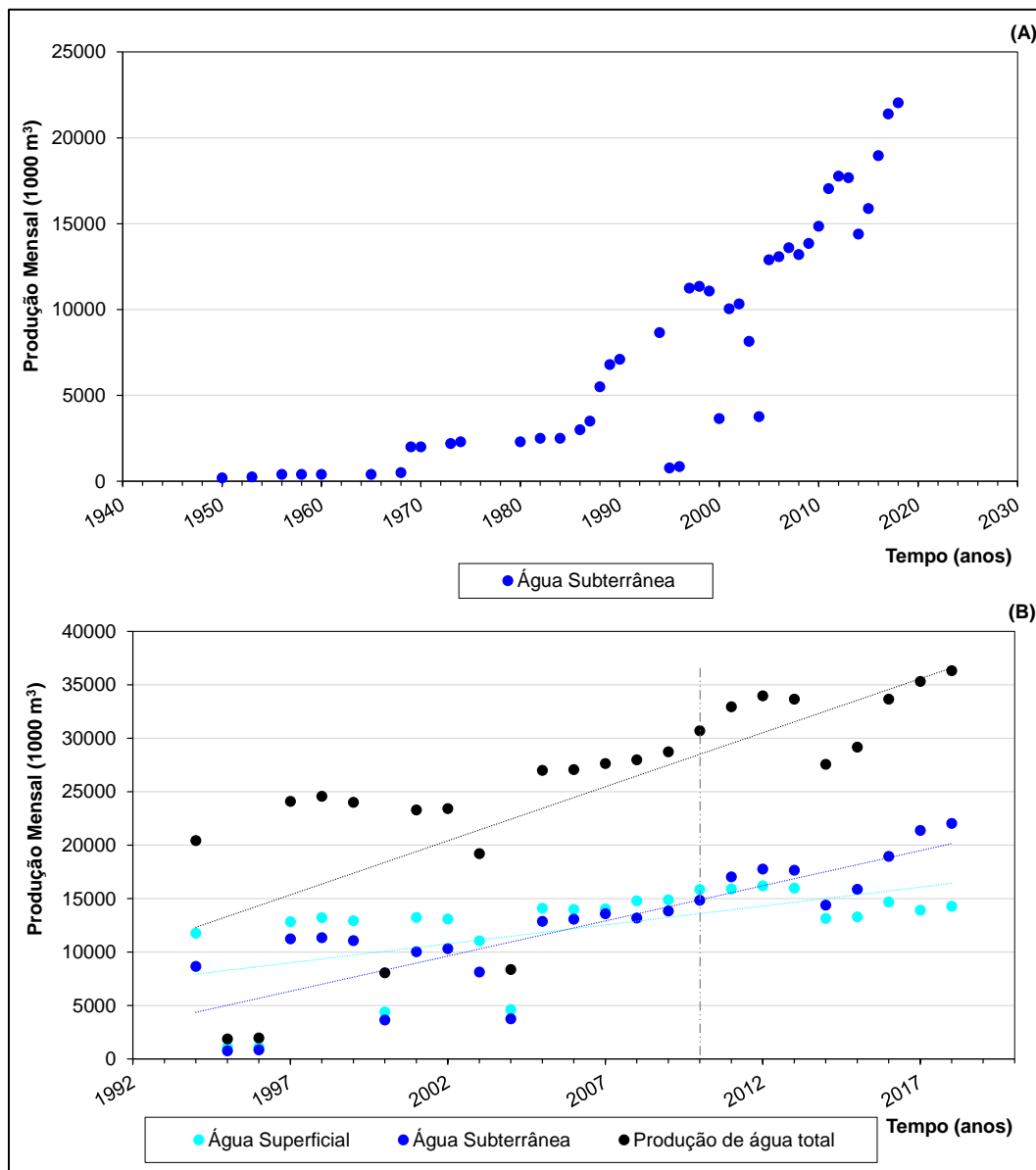


Fonte: Autor (2019).

O crescimento da produção de água subterrânea e superficial na cidade de São Carlos (SP), reflete o processo de expansão urbana, evidenciado, principalmente, a partir da década de 70. A expansão do núcleo urbano inicial ocorreu na direção norte-sul, sendo a cidade inicialmente adensada por meio de loteamentos espontâneos (Oliveira, 1998), que até 1970, possuía uma ocupação rarefeita. A partir da década de 1970, a cidade se expandiu descontinuamente, de forma a ocupar áreas inadequadas como mananciais e planícies de inundação, segundo o relatório do Plano Municipal de Saneamento de São Carlos de 2010,

ocasionando conflitos entre a expansão urbana e as áreas ambientalmente frágeis (Lima; Amorim, 2015).

**Figura 2. a)** Distribuição da evolução da exploração da água subterrânea na cidade de São Carlos (SP). **b)** Produção anual de água subterrânea e superficial para abastecimento público pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE São Carlos).



Fonte: Autor (2019). Os gráficos foram elaborados a partir de arquivos internos SAAE São Carlos. Dados de 1950 – 1994 foram compilados do trabalho de Pfeiffer (1993), em que se utilizou como fonte de dados o SAAE São Carlos e o DAEE e dados de 1994 – 2013 foram compilados de Perroni (2003).

Entre 1991 e 2000, o crescimento da população do município cresceu a uma taxa média anual de 2,23% e a taxa de urbanização passou de 93,80% para 95,04%. Entre 2000 e 2010, a taxa de crescimento da população de São Carlos apresentou-se a uma taxa média anual de 1,41%, e a taxa de urbanização evoluiu de 95,04% para 96,00% (PNUD, Ipea e FJP, 2019 –

Atlas do Desenvolvimento Humano no Brasil – 2019). A intensa urbanização, que ocorreu de forma descontrolada a partir da década de 1970, promoveu a ocupação de áreas ambientalmente frágeis, sendo este um dos fatores que resultaram nos impactos ambientais verificados atualmente, como recorrentes inundações e alagamentos e problemas associados a contaminação das águas subterrâneas por efluentes sanitários.

As águas subterrâneas exploradas na área de estudo são provenientes, principalmente, do Sistema Aquífero Guarani (SAG) e, em menores proporções, dos Sistemas Aquíferos Bauru (SAB) e Serra Geral (SASG). A composição química das águas subterrâneas reflete as diferentes condições de confinamento e sobreposição de aquíferos, assim como a possibilidade de mistura das águas provenientes dos sistemas de aquíferos em subsuperfície (Figuras 3 e 4).

A representação esquemática 2D (Figura 3), construído a partir da interpolação pelo método da Ponderação do Inverso da Distância (IDW) com raio de busca variável das cotas de topo e de base das formações geológicas e gerado na interface ArcScene, demonstra que a água subterrânea é explorada, majoritariamente do SAG (Formação Botucatu) confinado por uma camada da Formação Serra Geral e sobreposto a Formação Piramboia.

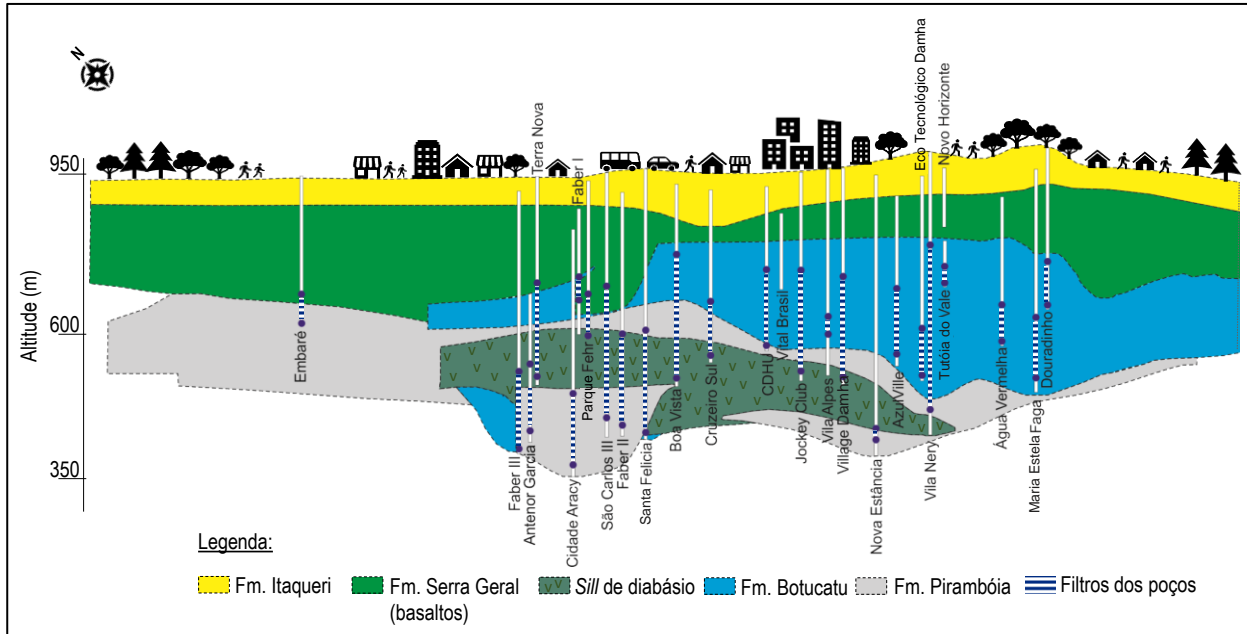
As seções transversais (linhas AA', BB', CC', DD', EE' representadas na Figura 1) foram elaboradas utilizando interpolações de topo e de base, descontadas das cotas topográficas, das formações geológicas por meio do software RockWorks® (Figura 4). É possível observar que o SAG (Formação Botucatu) sobrepõe uma camada de *sill* de diabásio de diferentes espessuras. O *sill* de diabásio, assim como a Formação Serra Geral, também exerce influência no confinamento das águas subterrâneas exploradas do SAG, principalmente, na seção EE' (poços Cidade Aracy, Antenor Garcia e Miguel Abdelnur), pois os filtros do poço localizam-se abaixo da profundidade dessa camada confinante. Em alguns perfis verificou-se descontinuidades das formações geológicas (linhas BB' e EE' – Figura 4).

A distribuição dos poços no heterogêneo arcabouço geológico observada nas interpolações corrobora com a seção geológica na direção SW-NE representada por Perroni (2005) (Anexo I). Tendo em vista a heterogeneidade geológica da área de estudo, torna-se necessário o conhecimento de cada sistema de aquífero que compõe os perfis construtivos dos poços de captação, buscando a compreensão da composição química das águas subterrâneas exploradas e sua relação com as rochas das formações geológicas.

O SAG é um dos sistemas aquíferos mais importantes do continente devido a elevada capacidade de armazenamento e fornecimento de água de ótima qualidade. Isso o torna um dos principais reservatórios de águas subterrâneas do mundo, compreendendo 1.088.000 km<sup>2</sup>

(Kirchheim *et al.*, 2019), sendo 70% localizado no território brasileiro (Campos, 2013; Borghetti *et al.*, 2004).

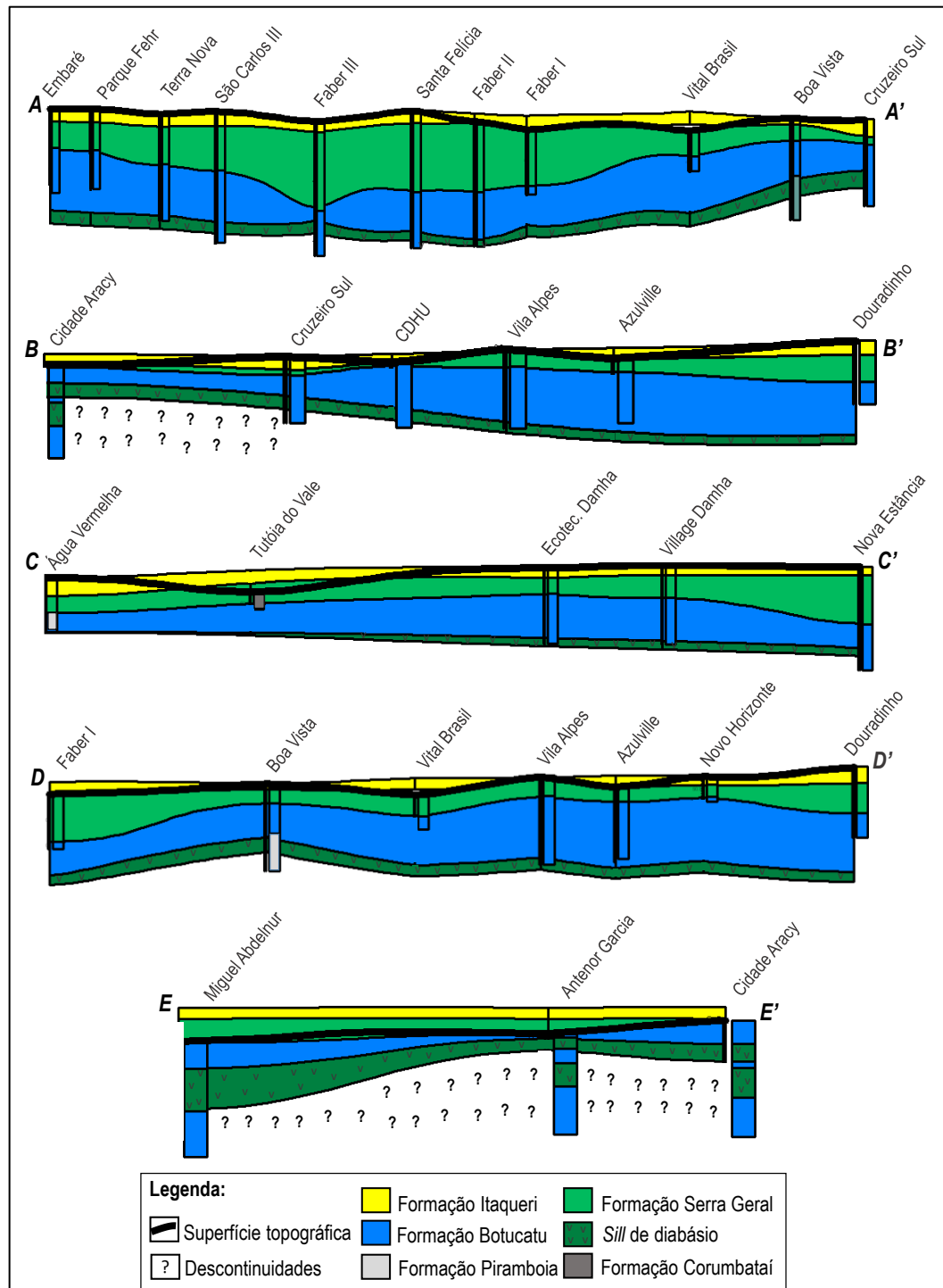
**Figura 3.** Representação esquemática de seções geológicas 2D da área de estudo. Nota: foram considerados somente poços de abastecimento público nesta representação gráfica.



Fonte: Autor (2019).

O SAG recobre áreas consideráveis de vários países da zona leste da América do Sul (8% do Brasil, 8% da Argentina, 21% do Paraguai e 21% do Uruguai) (Kirchheim *et al.*, 2019). Dentre os sistemas aquíferos localizados no Brasil, o sistema aquífero Guarani destaca-se por sua importância socioeconômica, sendo que estima-se que 15 milhões de habitantes na sua área de ocorrência (ABAS, 2005). O SAG caracteriza-se por um sistema homogêneo com uma grande rede de poros, composto por sedimentos arenosos de textura média a fina depositados pelo vento, em um ambiente desértico há 130 milhões de anos (Iritani; Ezaki, 2009). As rochas desse sistema são descritas como um empilhamento de sequências sedimentares detríticas clásticas da idade Mesozoica, cuja geometria e conjunto estrutural são controlados, principalmente, por zonas de arcos e falhas que estabeleceram limites físicos e áreas de fonte de sedimentos e foram responsáveis pela erosão de sedimentos previamente depositados (Gastmans *et al.*, 2012). Devido à alta produtividade de água de boa qualidade, o SAG livre ou confinado é responsável pelo abastecimento público de muitas cidades no Brasil (Iritani; Ezaki, 2012).

**Figura 4.** Seções transversais AA', BB', CC', DD' e EE'.



Fonte: Autor (2019). Nota: A localização das linhas AA', BB', CC', DD' e EE' utilizadas para a representação das seções transversais estão identificadas na Figura 1.

Como exemplo, a população de mais 600 mil habitantes do município de Ribeirão Preto, localizado próximo da área de estudo na região Nordeste do Estado de São Paulo, é suprido inteiramente pelas águas do SAG (Campos, 2013). Na área de afloramento, a espessura média do sistema aquífero é de aproximadamente 100 m (Iritani; Ezaki, 2012) a 400 m (Campos,

2013), atingindo até 400 m de espessura ao longo da calha do rio Tietê, em zonas confinadas de ocorrência no estado de São Paulo (Iritani; Ezaki, 2012). Duas principais feições geológicas compõem o SAG: sedimentos arenosos da Formação Piramboia, que foi primeiramente formada sob clima ainda úmido no período Triássico e arenitos eólicos da Formação Botucatu, do período Cretáceo Neo-Jurássico (DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005; Iritani; Ezaki, 2012; Kirchheim *et al.*, 2019), ambas presentes na área de estudo (Figura 4).

A Formação Botucatu corresponde a arenitos finos a muito finos, bem selecionados, grãos arredondados de quartzo, caracterizada pela ocorrência de área de afloramento predominantemente em áreas planas na região sul e em uma faixa do extremo noroeste do município de São Carlos (Perroni, 2005). Esta unidade é composta de arenitos eólicos de origem desértica com estratificações de espessura média a grande (Iritani; Ezaki, 2012; Kirchheim *et al.*, 2019). A Formação Piramboia não aflora na área de estudo, sendo verificada em subsuperfície. Esta unidade é representada principalmente por arenitos finos de regular a bem selecionados, sendo os grãos subarredondados intercalados com camadas de matriz argilo-siltosa, que foram depositadas em ambiente desértico (Gastmans *et al.*, 2012; Kirchheim *et al.*, 2019;).

O SAG é limitado, majoritariamente, pelo aquitarde constituído pelas rochas do Grupo Passa Dois em sua base e sobreposto por lavas basálticas do SASG e sua recarga ocorre em áreas elevadas de afloramento nas fronteiras leste, norte e sul (Kirchheim *et al.*, 2019). O SAG é reconhecido como um sistema heterogêneo, que possui fluxos de características regionais controlados por sua estrutura geológica (Araújo *et al.*, 1995).

O Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) é classificado como fraturado e foi formado entre 138 e 127 milhões de anos. Essa unidade constituiu-se de uma sequência de derramamentos de lavas vulcânicas, originando as rochas basálticas, que foram amplamente recobertas, posteriormente, pelas rochas do sistema aquífero Bauru (Iritani; Ezaki, 2012). Os basaltos apresentam espessura de 300 m em áreas de afloramento, sendo verificadas espessuras maiores que 1.500 m em subsuperfície, na região oeste do estado de São Paulo (Almeida, 1964). Fraturas de origem tectônica e outras descontinuidades (como fraturas de resfriamento verticais e subhorizontais) nos basaltos favorecem o armazenamento e fluxo das águas subterrâneas. Outras características geológicas influenciam no armazenamento de água nesse tipo de rochas, como as cavidades de vesículas e/ou amígdalas (Iritani; Ezaki, 2012; DAEE/IG/IPT/CPRM 2005). Em São Carlos (SP) o SASG está localizado em cotas intermediárias e em áreas de fundo de vales, confinando as rochas do SAG, e apresenta-se em áreas de afloramento ou sobreposto por rochas do Sistema Aquífero Bauru (SAB) (Figuras 1 e 4).



O SAB é um sistema aquífero sedimentar formado há 65 milhões de anos (Iritani; Ezaki, 2012), que cobre 42% do estado de São Paulo, com área total de 104.000 km<sup>2</sup> (Tavares *et al.*, 2015). Rochas sedimentares arenosas, areno-argilosas e siltosas dos Grupos Bauru e Caiuá compõem o SAB (Fernandes; Coimbra, 1992) e foram depositadas em condições desérticas e fluviais, sob climas áridos e semi-áridos (Iritani; Ezaki, 2012).

As águas subterrâneas do SAB ocorrem, regionalmente, como unidade hidrogeológica aflorante estendida sobre o SASG ou, localmente, sob condição de confinamento ou semi-confinamento (DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005). O SAB é caracterizado por espessuras irregulares, com média de 75 metros e apresentam produtividade de águas subterrâneas média a alta, com boa qualidade para consumo humano, o que explica sua utilização frequente no abastecimento público (Iritani; Ezaki, 2012). Na área de estudo, o SAB corresponde a arenitos mal selecionados, de granulometria média a grosseira, incluindo conglomerados basais presentes em áreas de altitudes mais elevadas e é representado por depósitos de rochas sedimentares ou Formação Adamantina (IPT, 2004).

Devido à similaridade dos sedimentos cenozoicos da Formação Itaqueri com as feições geológicas que compreendem o SAB, neste trabalho esta Formação foi classificada como pertencente ao SAB, pois, operacionalmente, a unificação tornou-se mais apropriada nos estudos hidrogeoquímicos desenvolvidos em nosso contexto geológico. O englobamento das ocorrências da Formação Itaqueri e outros sedimentos da Serra de São Carlos e Santana na área de ocorrência do Grupo Bauru também foi verificado em outros trabalhos na mesma área de estudo, como os de Aguiar (1989) e Perroni (2005).

Os poços de captação de água subterrânea em São Carlos apresentam vazão específica média de 5,1 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup> (Perroni, 2005) e perfuram todas as unidades litoestratigráficas apresentadas (Figuras 3 e 4). A grande maioria dos poços atinge o SAG (Formação Botucatu ou Piramboia) em profundidade, onde se localizam os filtros dos poços, caracterizando o maior volume de água subterrânea explorada (*vide* perfis construtivos dos poços presentes no Apêndice I).

Entretanto, as águas exploradas podem ser compostas por uma mistura de águas dos sistemas aquíferos em subsuperfície, devido à existência de regiões de confinamento e sobreposição de sistemas aquíferos (Figuras 3 e 4). Duas principais condições de confinamento das águas subterrâneas exploradas do SAG são verificadas: a primeira agrega grande parte dos poços (ex. Azulville, Água Vermelha, Boa Vista, CDHU, Cruzeiro do Sul, Douradinho, Eco Tecnológico Damha, Faber I, Jockey Club, Maria Estela Fagá, Nova Estância, Terra Nova,

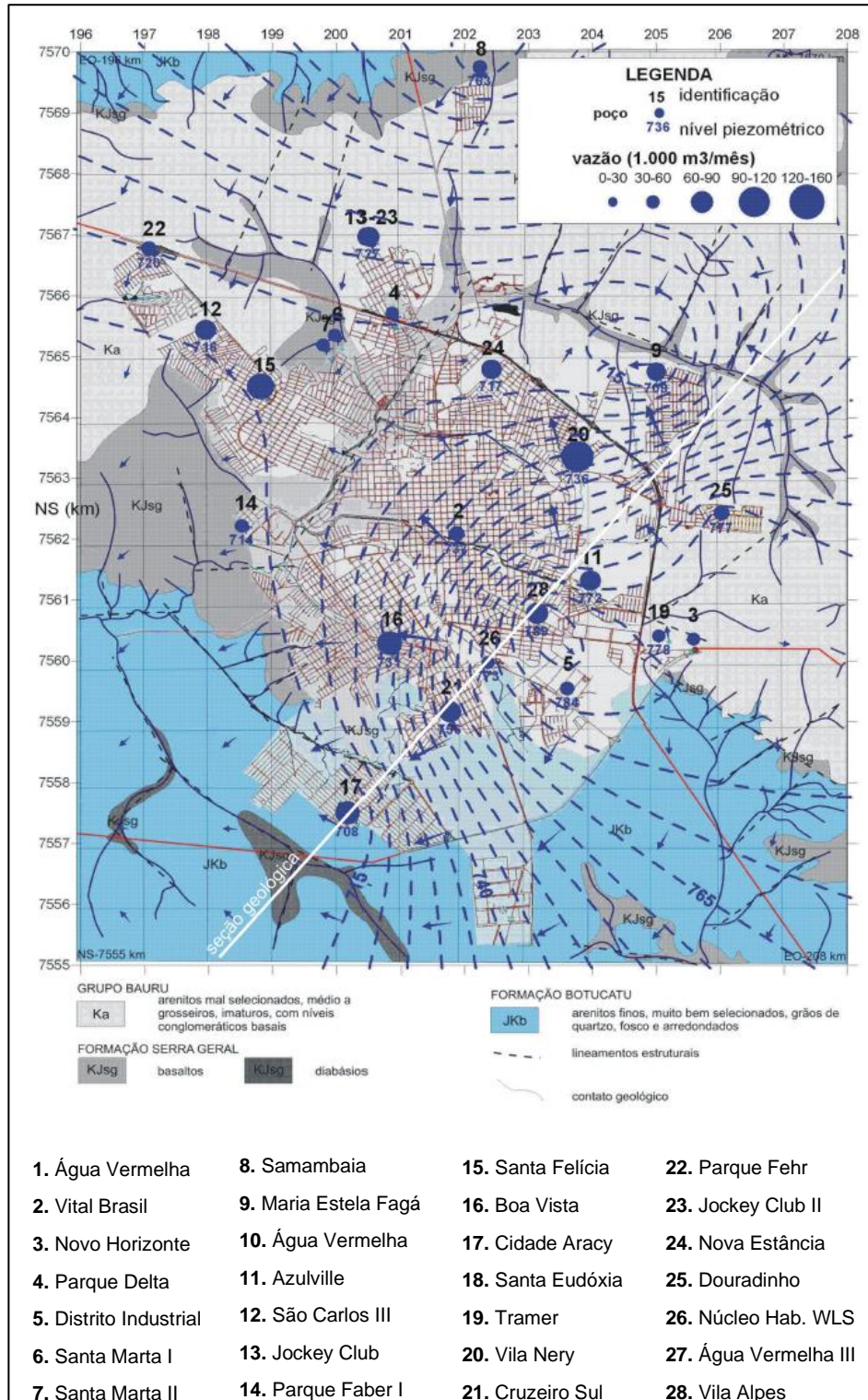
Vital Brasil, Vila Alpes e Village Damha) e encontra-se confinada por uma camada de rochas do SASG e, em alguns casos, por rochas do SAB (*vide* Figuras 1 e 4). Já o outro grupo de poços (ex. Cidade Aracy, Antenor Garcia, Miguel Abdelnur, Faber II) está confinado, por mais uma camada impermeável, um *sill* de diabásio, o que os diferencia dos demais. As duas porções do SAG, sob condições de confinamento distintas, podem estar conectadas hidraulicamente, permitindo a interação e mistura das águas subterrâneas.

Apesar da exploração de praticamente todos os poços ocorrer no SAG, no mapa da superfície potenciométrica elaborado por Perroni (2005) (Figura 5), verifica-se uma variabilidade na direção do fluxo subterrâneo, indicada pelo intervalo de valores das superfícies equipotenciais na área de estudo.

No entanto, considera-se que as superfícies originais vêm sendo constantemente deformadas pela exploração das águas subterrâneas ao longo dos anos, resultando no rebaixamento dos níveis piezométricos e distintas condições de fluxo subterrâneo. Tendo isso em vista, tornou-se fundamental considerar as seguintes ressalvas para interpretação dos dados potenciométricos atuais da área de estudo (Apêndice II – Tabela II-1):

- O bombeamento de água subterrânea do SAG pelo SAAE acarreta influências nas cotas potenciométricas dos poços e, conseqüentemente, na superfície potenciométrica. A variação das vazões exploradas e do tempo de funcionamento, desde a perfuração de cada poço, ocasiona o rebaixamento do nível dinâmico (cone de rebaixamento) de maneira heterogênea. Essa influência também é verificada nos valores de nível estático (N.E.), pois agrega o tempo de funcionamento da exploração, aumentando o período necessário para estabilização do N.E.;
- Pelo menos duas condições principais de fluxo subterrâneo são verificadas e devem ser avaliadas separadamente: SE/NW, onde localizam-se a maioria dos poços da área de estudo, em cotas potenciométricas maiores que 715 m e região SW, onde existem 4 poços (Cidade Aracy, Antenor Garcia, Miguel Abdelnur e Faber II), que apresentam cotas potenciométricas menores que 665 m, possivelmente indicando uma região de gradiente hidráulico mais suave;
- As cotas potenciométricas mais altas (maiores que 750 m) são observadas nos poços Azulville, Vila Alpes e Douradinho, localizados na porção SE do perímetro urbano da cidade. Essa região está relacionada a uma importante área de recarga, onde há o contato direto das formações Bauru e Botucatu, conforme previamente evidenciado por Perroni (2005);

**Figura 5.** Mapa hidrogeológico com superfície piezométrica e direções de fluxo do Aquífero Guarani em 2003.



Fonte: Perroni (2005).

- A variabilidade das cotas potenciométricas pode ser atribuída à existência de estruturas geológicas que se comportam como barreiras hidráulicas, interrompendo a conexão do

sistema aquífero ou criando seções estranguladas, conforme verificado por Perroni (2005). Outro aspecto a ser considerado é a variação nos parâmetros hidráulicos dos aquíferos da área de estudo, como a condutividade hidráulica e a velocidade do fluxo subterrâneo;

- Os poços Cidade Aracy, Antenor Garcia e Miguel Abdelnur localizam-se na porção SW da área de estudo, região onde se verifica alguns pontos de afloramento da Formação Botucatu. Nessa região, é possível que ocorra recarga do SAG na porção sobreposta ao SASG, entretanto, não é possível afirmar que atinge o nível da camada mais profunda explorada do aquífero, confinada pelo SASG e por um *sill* de diabásio. Provavelmente, essa situação pode ser explicada pela ausência de conexão hidráulica entre estas camadas litoestratigráficas. Aparentemente, os poços Cidade Aracy, Antenor Garcia e Miguel Abdelnur participam de outra condição de fluxo subterrâneo, proporcionada pelo confinamento por uma camada de basalto da Formação Serra Geral e outra de *sill* de diabásio. Essa condição de isolamento hidráulico parece influenciar também o poço Faber II, já que também está localizado na região SW e apresenta cota potenciométrica da ordem de grandeza semelhante aos demais deste grupo.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, R. L. **Mapeamento geotécnico da área de expansão urbana de São Carlos - SP: contribuição ao planejamento**. 1989. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1989. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18132/tde-09052018-102056/en.php>>. Acesso em: 03 set. 2019.
- ALMEIDA, F. F. M. de. Geologia do Estado: Grupo São Bento. **Boletim do Instituto Geográfico e Geológico**, São Paulo, v. 41, p. 85-101, 1964.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS (ABAS); FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (FIESP); DEPARTAMENTO DO MEIO AMBIENTE (DMA). **Orientações para Utilização de Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2005.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Atlas Brasil: abastecimento urbano de água: panorama nacional**. Agência Nacional de Águas; Engecorps/Cobrape, Brasília, 2010.
- ARAÚJO, L. M.; FRANÇA, A. B.; POTER, P. E. Mercosul giant aquifer on Brazil, Argentine, Uruguay and Paraguay; hydrogeological maps of Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Missiones and Tacuarembó formations. Maps, 4 maps, scale 1:5,000,000, UFPR-Petrobrás, Curitiba, Brasil, 1995.
- BAKARI, S. S.; AAGAARD, P.; VOGT, R. D.; RUDEN, F.; BRENNWALD, M. S.; JOHANSEN, I.; GULLIKSEN, S. Groundwater residence time and paleorecharge conditions in the deep confined aquifers of the coastal watershed, southeast Tanzania.

- Journal of Hydrology**, v. 466-467, n. 12, p. 127–140, 2012.
- BORGHETTI, N. R. B.; BORGHETTI, J. R.; ROSA FILHO, E. F. Aquífero Guarani. A verdadeira integração dos países do Mercosul. **Fundação Roberto Marinho**, Curitiba, 2004.
- CAMPOS, H. C. N. S. Metodologia para estudos da qualidade das águas subterrâneas e sua aplicação para caracterização hidrogeoquímica do Aquífero Guarani. **Terrae Didática**, v. 9, n. 2, p. 114-131, 2013.
- CLARK, I. D.; FRITZ, P. **Environmental Isotopes in Hydrogeology**. New York: CRC Press, 1997.
- DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (DAAE); INSTITUTO GEOLÓGICO (IG); INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT); SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (CPRM). Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo: escala 1:1.000.000: Nota explicativa. São Paulo, 2005. Disponível em: <<https://www.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/233/2012/03/Nota%20Explicativa%20Mapa%20Aguas%20Subterraneas.pdf>>. Acesso em: 02/09/2019.
- FERNANDES, L. A.; COIMBRA, A. M. Revisão estratigráfica da parte oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, n. 4, p. 717–728, 2000.
- GASTMANS, D.; VEROSLAVSKY, G.; KIANG CHANG, H.; CAETANO-CHANG, M. R.; NOGUEIRA PRESSINOTTI, M. Modelo hidrogeológico conceptual del Sistema Acuífero Guarani (SAG): Una herramienta para la gestión. **Boletín Geológico y Minero**, v. 123, n. 3, p. 249–265, 2012.
- GLEESON, T.; BEFUS, K. M.; JASECHKO, S.; LUIJENDIJK, E.; CARDENAS, M. B. The global volume and distribution of modern groundwater. **Nature Geosciences**, v. 9, p. 161–167, 2016.
- HIRATA, R.; SUHOGUSOFF, A. V.; MARCELLINI, S. S.; VILLAR, P. C.; MARCELLINI, L. **A revolução silenciosa das águas subterrâneas no Brasil: uma análise da importância do recurso e os riscos pela falta de saneamento**. Instituto Trata Brasil; 2019. Disponível em: <[http://www.tratabrasil.org.br/images/estudos/itb/aguas-subterraneas-e-saneamento-basico/Estudo\\_aguas\\_subterraneas\\_FINAL.pdf](http://www.tratabrasil.org.br/images/estudos/itb/aguas-subterraneas-e-saneamento-basico/Estudo_aguas_subterraneas_FINAL.pdf)>. Acesso em: 03 set. 2019.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). **Diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos e estabelecimento de diretrizes técnicas para a elaboração do Plano da Bacia Hidrográfica do Tietê/Jacaré, UGRHI 13**, 2004. Minuta disponível em: <<http://www.sigrh.sp.gov.br>>. Acesso em: 20 de outubro de 2015.
- IRITANI, A.; EZAKI, S. Cadernos de Educação Ambiental: **As águas subterrâneas do estado de São Paulo**. Secretaria do Meio Ambiente (SMA), Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). 3ª ed. 2012, 106 p. Disponível em: <[www.igeologico.sp.gov.br](http://www.igeologico.sp.gov.br)>. Acesso em: 02 set. 2019.
- KIRCHHEIM, R. E. GASTMANS, D.; CHANG, H. K.; GILMORE, T. E. The use of isotopes in evolving groundwater circulation models of regional continental aquifers: The case of the Guarani Aquifer System. **Hydrological Processes**, v. 33, p. 2266–2278, 2019.
- LEAL, A. S. As águas subterrâneas no Brasil. Ocorrências, disponibilidades e usos. O Estado das Águas no Brasil. Brasília: ANEEL. CD-ROM. (Série Estudos e Informações Hidrológicas e Energéticas. ÁGUA), 1999.

- LIMA, A. P.; AMORIM, M. C. C. T. Análise de episódios de alagamentos e inundações urbanas na cidade de São Carlos a partir de notícias de jornal. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 15, p. 182-204, 2014.
- MINISTÉRIO DE MEIO AMBIENTE (MMA). Plano Nacional de Recursos Hídricos. Documento base de referência – minuta. Revisão. Secretaria Nacional dos Recursos Hídricos e Agência Nacional das Águas. Brasília, DF, 2003.
- OLIVEIRA, R. C. de. **Medidas não estruturais na prevenção e controle de enchentes em área urbanas, como subsídios para o planejamento de uso e ocupação do solo: estudo de caso: bacia do córrego do Gregório – São Carlos (SP)**. 1998. Dissertação (Mestrado). – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1998.
- PERRONI, J. C. A. **Avaliação do consumo de energia elétrica para produção de água subterrânea: o caso do abastecimento público da cidade de São Carlos - SP**. 2005. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-29042005-121527/pt-br.php>>. Acesso em: 03 set. 2019.
- PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO (PNUD); FUNDAÇÃO JOÃO PINHEIRO (FJP); INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA (IPEA). Atlas do Desenvolvimento Humano no Brasil – São Carlos, 2019. Disponível em: <[http://www.atlasbrasil.org.br/2013/pt/perfil\\_m/sao-carlos\\_sp](http://www.atlasbrasil.org.br/2013/pt/perfil_m/sao-carlos_sp)>. Acesso em: 15/12/2019.
- REBOUÇAS, A.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação. Águas subterrâneas. São Paulo, 2ª ed., 119-151, 2002.
- SERVIÇO AUTÔNOMO DE ÁGUA E ESGOTO DE SÃO CARLOS (SAAE SÃO CARLOS). Produção de água e esgoto tratado, 2017. Disponível em: <<https://www.saaesaocarlos.com.br/joomla4/index.php/dadossaneamentomenutop/producaoaguaeesgotomenu>>. Acesso em: 27 fev. 2019.
- SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (CPRM). SIAGAS: Sistema de Informações de Águas Subterrâneas. 2018. Disponível em: <<http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/>>. Acesso em: 01 ago. 2019.
- STEWART, M. K. A 40-year record of carbon-14 and tritium in the Christchurch groundwater system, New Zealand: dating of young samples with carbon-14. *Journal of Hydrology*, v. 430, p. 50–68, 2012.
- SHIKLOMANOV, I. A. World water resources: a news appraisal and assessment for the 21<sup>o</sup> century. Paris: UNESCO, 1998.
- SILVA, C. Análise estatística das características de vazão do córrego Capetinga. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 7, n. 2, p. 311–317, 2003.
- SILVA, R. B. G. **Estudo hidrogeoquímico e isotópico de águas subterrâneas do Aquífero Botucatu, no estado de São Paulo**. 1983. Tese (Doutorado em Geologia Geral e de Aplicação) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1983. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44131/tde-28082015-135247/pt-br.php>>. Acesso em: 03 set. 2019.
- TAVARES, T.; BERTOLO, R.; FIÚME, B.; CRESPI, A.; MARTINS, V.; HIRATA, R. Hydrochemical investigation of barium in the public water supply wells of Sao Paulo state, southern Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 74, n. 9, p. 6599–6612, 2015.

## **CAPÍTULO 1: CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA E CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO SISTEMA AQUÍFERO GUARANI UTILIZADAS PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO EM SÃO CARLOS**

### **1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

A composição química das águas subterrâneas é resultado da mistura das espécies iônicas provenientes da evolução geoquímica, proporcionada pela interação da água com as rochas que compõe os aquíferos e da água infiltrada pelo solo (Drever, 1997). A dissolução mineral promove a mobilização de íons nas águas subterrâneas, possibilitando a interação com outras espécies iônicas e precipitação, regidos pelos equilíbrios termodinâmicos e pela Lei de Conservação de Massas do sistema aquoso (Hem, 1985). O aumento das pesquisas relacionadas à hidroquímica de águas subterrâneas é justificado pela sua intensa utilização para o abastecimento público, que se difundiu em escala mundial a partir de 1950 (Hutson *et al.*, 2005).

A liberação de cátions e ânions nas águas subterrâneas, e consequentemente a sua caracterização química, geralmente está associada ao intemperismo produzido pelo CO<sub>2</sub> dissolvido proveniente da recarga das águas subterrâneas, possibilitando evoluções distintas em função do tipo litológico e dos minerais constituintes da rocha (Bonotto, 2016; Gastmans *et al.*, 2016; Varnier; Hirata; Aravena, 2017).

Estudos a respeito da hidroquímica das águas do Sistema Aquífero Guarani (SAG) vêm sendo realizados desde a década de 80 (Gallo; Sinelli, 1980; Silva, 1983), entretanto a possibilidade de sua conexão com outros sistemas aquíferos apenas começou a ser estudada mais recentemente (Sracek; Hirata, 2002; Gastmans; Chang e Hutcheon, 2010; Gómez; Rodríguez e Vives, 2010; Hirata *et al.*, 2011; Bonotto, 2012; Gastmans *et al.*, 2012; Tavares; Bertolo, 2015; Iwashita; Friedel; Ferreira, 2018; Molina-Kercher *et al.*, 2018; Quaggio *et al.*, 2018). Com essa linha de pesquisa, os pesquisadores têm buscado o entendimento sobre a evolução geoquímica; as anomalias químicas das águas subterrâneas e a interação com diferentes aquíferos.

O SAG destaca-se por sua grande importância socioeconômica, sendo a população brasileira em sua área de ocorrência estimada em 15 milhões de habitantes (OEA, 2009). O SAG é composto por duas unidades litoestratigráficas sedimentares, a Formação Piramboia basal e a Formação Botucatu sobreposta, sendo caracterizado pelo excelente padrão de qualidade das águas subterrâneas utilizadas para abastecimento público (CETESB, 2004).

Gastmans, Chang e Hutcheon (2010) classificaram as águas pouco mineralizadas da porção norte do SAG como os tipos: Ca ou Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>, Na-HCO<sub>3</sub> e Na-HCO<sub>3</sub>/Cl/SO<sub>4</sub>, sendo um processo de evolução hidrogeoquímica ao longo das principais vias de fluxo das áreas de recarga em direção à zona confinada. As interações água-rocha proporcionam a dissolução dos feldspatos presentes no arcabouço geológico dos aquíferos e dos agentes cimentantes como os carbonatos, resultando na composição química das águas da região norte do SAG.

As águas do SAG no estado de São Paulo apresentam tendência de evolução geoquímica do tipo bicarbonatadas cálcicas para bicarbonatadas sódicas, de acordo com Sracek e Hirata (2002), que se basearam no modelo de fluxo desenvolvido por Silva (1983). Além disso, destacaram a presença de concentrações de cloreto e sulfato em profundidade (zona confinada do SAG) que foram atribuídas à diminuição da pressão parcial de CO<sub>2</sub> e dissolução de minerais presentes nos evaporitos (exemplo: halita e gipso).

Este trabalho tem como objetivos principais, a caracterização hidrogeoquímica e a classificação hidroquímica das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Guarani utilizadas no abastecimento público do município de São Carlos (SP). Essas informações poderão auxiliar na gestão do uso das águas subterrâneas na cidade, assim como identificar possíveis conexões existentes entre os diferentes sistemas aquíferos explorados na cidade (SAG, SASG e SAB).

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Amostragem e caracterização de águas subterrâneas**

Amostras de água subterrânea bruta foram coletadas em 27 poços tubulares (perfis construtivos no Apêndice I) utilizados no abastecimento público pelo Serviço de Abastecimento de Água e Esgoto (SAAE) de São Carlos (Tabela 1-1). Foram realizadas campanhas entre 19/09/2016 e 26/10/2016, nas quais coletou-se 1 L de águas dos poços, em triplicatas, que foram armazenadas em garrafas plásticas de mesmo volume e acondicionadas em recipientes isolantes térmicos contendo gelo para serem transportadas. Apenas um poço (Miguel Abdelnur) não foi amostrado nesta etapa do projeto, visto sua data de construção (janeiro 2016) e início de funcionamento, sendo posteriormente caracterizada, nas fases subsequentes.

Para a realização das coletas, foi utilizada uma célula de fluxo retangular com dimensões de 43 x 34 x 22 cm<sup>3</sup>. Uma mangueira foi conectada diretamente no registro de água bruta dos poços e o fluxo de água dentro da célula foi estabilizado utilizando uma válvula de escape (Figuras 1-1 a e b). Na parede superior da caixa foi adaptada uma abertura para encaixe de uma sonda multiparâmetros YSI 6920 V2-2. No momento da coleta, os parâmetros potencial



hidrogeniônico (pH), potencial de oxidação-redução (ORP), temperatura (T) e condutividade elétrica (CE) foram medidos *in situ*, medidos após a estabilização do fluxo de água e verificação de estabilização dos parâmetros. Após esse processo, a célula foi desconectada e as amostras de água subterrânea bruta foram coletadas diretamente do registro. A seguir, as amostras foram levadas para o Laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (Acreditação ISO/IEC 17025/2005).

**Figuras 1-1.** Poços de abastecimento público do SAAE São Carlos, detalhes da célula de fluxo utilizada para medição dos parâmetros *in situ* durante as coletas de águas subterrâneas e sonda multiparâmetros a) poço Faber III e b) poço Cidade Aracy.



Autor (2019).

As amostras foram filtradas por membranas de nitrato de celulose com porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$  utilizando bomba a vácuo e, a seguir, foram caracterizadas quimicamente (APHA, 2012; HACH, 1992). A lavagem prévia das membranas com água destilada e a utilização de amostras controle (água Milli-Q) foram empregadas a fim de impedir a contaminação cruzada das amostras por nitrato e garantir a confiabilidade analítica. Para tanto, foram realizadas análises das concentrações iônicas de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{N-NO}_2^-$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), fluoreto ( $\text{F}^-$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) pelo método colorimétrico, utilizando comprimentos de onda e metodologia especificados em Hach (1992); turbidez, pelo método nefelométrico; alcalinidade total ( $\text{HCO}_3^-$ ) pelo método titulométrico, carbono orgânico dissolvido (COD) utilizando um analisador de carbono orgânico, após método de combustão; sílica ( $\text{SiO}_2$ ) por colorimetria (HACH, 1992). As determinações dos metais cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), chumbo (Pb), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), bário (Ba) e

alumínio (Al) foram realizadas utilizando um Espectrômetro de Absorção Atômica, após acidificação.

Por se tratar de amostras de água subterrânea com baixas concentrações iônicas, todas as determinações foram realizadas em triplicatas, relativas às três amostras coletadas para cada poço tubular, utilizando soluções de reagentes de alta pureza e água Milli-Q 18,2 MΩ.cm no preparo de padrões, a fim de se obter maior precisão nas análises.

**Tabela 1-1.** Características construtivas dos poços profundos para abastecimento público em São Carlos.

| <b>Id.<sup>(1)</sup></b> | <b>Poço</b>    | <b>Ano de perfuração</b> | <b>Prof. contatos geológicos (m)<sup>(2)</sup></b>                           | <b>Prof. filtros (m)<sup>(3)</sup></b> | <b>Prof. da perf. (m)<sup>(4)</sup></b> |
|--------------------------|----------------|--------------------------|--|--|---|
| 1                        | Vital Brasil   | 1969                     | 5-80 SASG<br>80-130 SAG  | n/c <sup>(5)</sup>                     | 130                                     |
| 2                        | Azulville      | 1994                     | 14-52 SASG<br>52-276 SAG<br>276-290 C  | 157 – 269                              | 290                                     |
| 3                        | Vila Alpes     | 2001                     | 0-50 SAB<br>50-80 SASG<br>80-350 SAG   | 250 – 340                              | 350                                     |
| 4                        | CDHU           | 2002                     | 20-277 SAG   | 140 – 269                              | 277                                     |
| 5                        | Vila Nery      | 1996                     | 0-66 SAB<br>66-252 SASG<br>252-452 SAG<br>452-484 <i>sill</i>                | 259 – 441                              | 484                                     |
| 6                        | Douradinho     | 2005                     | 64-136 SASG<br>136-144 SAG<br>144-182 SASG<br>182-278 SAG                    | 198 – 271                              | 278                                     |
| 7                        | Novo Horizonte | 1979                     | 0-35 SAB<br>35-83 SASG<br>83-100 SAG   | n/c                                    | 100                                     |
| 8                        | Cidade Aracy   | 2011                     | 0-82 SAG<br>82-145 SASG<br>145-168 SAG<br>168-270 <i>sill</i><br>270-408 SAG | 280 – 402                              | 422                                     |
| 9                        | Antenor Garcia | 2010                     | 10-50 SASG<br>50-100 SAG<br>100-180 <i>sill</i><br>180-350 SAG               | 216 – 330                              | 350                                     |

**Tabela 1-1. Continuação.** Características construtivas dos poços profundos para abastecimento público em São Carlos.

| <b>Id.<sup>(1)</sup></b> | <b>Poço</b>    | <b>Ano de perfuração</b> | <b>Prof. contatos geológicos (m)<sup>(2)</sup></b> | <b>Prof. filtros (m)<sup>(3)</sup></b> | <b>Prof. da perf. (m)<sup>(4)</sup></b> |
|--------------------------|----------------|--------------------------|--|--|---|
| 10                       | Boa Vista      | 1992                     | 0-23 SAB   | 119 – 334                              | 344                                     |
|                          |                |                          | 23-59 SASG   |  |   |
|                          |                |                          | 59-66 SAG  |  |   |
|                          |                |                          | 66-78 SASG   |  |   |
|                          |                |                          | 78-259 SAG   |  |   |
|                          |                |                          | 259-261 <i>sill</i>                                |  |   |
| 261-344 SAG              |                |                          |  |  |   |
| 11                       | Cruzeiro Sul   | 1997                     | 0-60 SAB   | 118 – 279                              | 292                                     |
|                          |                |                          | 60-86 SASG   |  |   |
|                          |                |                          | 86-292 SAG   |  |   |
| 12                       | Faber I        | 1991                     | 0-185 SASG   | 114 – 208                              | 213                                     |
|                          |                |                          | 185-213 SAG  |  |   |
| 13                       | Faber III      | 2014                     | 0-36 SAB   | 308 – 440                              | 450                                     |
|                          |                |                          | 36-299 SASG  |  |   |
|                          |                |                          | 299-450 SAG  |  |   |
| 14                       | Faber II       | 2005                     | 18-236 SASG  | 243 – 399                              | 418                                     |
|                          |                |                          | 236-395 SAG  |  |   |
|                          |                |                          | 395-418 <i>sill</i>                                |  |   |
| 15                       | Santa Felícia  | 1992                     | 8-45 SAB   | 277 – 453                              | 465                                     |
|                          |                |                          | 45-275 SASG  |  |   |
|                          |                |                          | 275-465 SAG  |  |   |
| 16                       | São Carlos III | 1988                     | 50-199 SASG  | 199 – 425                              | 457                                     |
|                          |                |                          | 199-442 SAG  |  |   |
|                          |                |                          | 442-444 <i>sill</i>                                |  |   |
|                          |                |                          | 444-457 SAG  |  |   |
| 17                       | Terra Nova     | 2008                     | 0-42 SAB   | 183 – 152                              | 358                                     |
|                          |                |                          | 42-168 SASG  |  |   |
|                          |                |                          | 168-358 SAG  |  |   |
| 18                       | Parque Fehr    | 1998                     | 46-140 SASG  | 192 - 263                              | 270                                     |
|                          |                |                          | 140-272 SAG  |  |   |

**Tabela 1-1. Continuação.** Características construtivas dos poços profundos para abastecimento público em São Carlos.

| Id. <sup>(1)</sup> | Poço              | Ano de perfuração | Prof. contatos geológicos (m) <sup>(2)</sup>                          | Prof. filtros (m) <sup>(3)</sup> | Prof. da perf. (m) <sup>(4)</sup> |
|--------------------|-------------------|-------------------|---|----------------------------------|-----------------------------------|
| 19                 | Embaré            | 2005              | 0-42 SAB<br>42-128 SASG<br>128-254 SAG                                | 201 – 250                        | 254                               |
| 20                 | Nova Estância     | 2000              | 0-40 SAB<br>45-267 SASG<br>267-479 SAG                                | 278 – 471                        | 479                               |
| 21                 | Jockey Club       | n/c               | 0-36 SAB<br>36-146 SASG<br>146-356 SAG                                | 166 – 338                        | 356                               |
| 22                 | Village Damha     | 2010              | 12-48 Qa<br>48-153 SASG<br>153-370 SAG                                | 183 – 357                        | 370                               |
| 23                 | Santa Eudóxia     | 1994              | 0-46 SAG<br>46-112 SASG<br>112-207 SAG<br>207-208 <i>sill</i>         | 118 – 194                        | 208                               |
| 24                 | Água Vermelha     | 2002              | 0-86 Qa<br>86-165 SASG<br>165-253 SAG<br>253-254 <i>sill</i>          | 186 – 248                        | 254                               |
| 25                 | Tutóia do Vale    | n/c               | 0-80 SAB  | 44 – 72                          | 80                                |
| 26                 | Eco Tecn. Damha   | 2008              | 45-120 SASG<br>120-350 SAG  | 260 – 340                        | 350                               |
| 27                 | Maria Estela Fagá | 1986              | 0-31 SAB<br>31-262 SASG<br>262-387 SAG                                | 264 – 368                        | 387                               |
| 28                 | Miguel Abdelnur   | 2016              | 0-92 SAG<br>92-240 SASG ( <i>sill</i> )<br>240-400 SAG<br>400-400,5 C | 258-389                          | 400,5                             |

Fonte: Manuais construtivos dos poços profundos, pesquisa realizada nos arquivos do SAAE – São Carlos. Notas: Legenda: <sup>(1)</sup> Identificação; <sup>(2)</sup> Profundidade do contato geológico nos perfis dos poços, em que: SAG: Sistema Aquífero Guarani; SASG: Sistema Aquífero Serra Geral; *sill*: *sill* de diabásio; SAB: Sistema Aquífero Bauru; Qa: Sedimentos Cenozoicos; C: Corumbataí; <sup>(3)</sup> Profundidade de instalação dos filtros para captação da água subterrânea. Obs.: profundidades indicadas correspondem a primeira e a última profundidade de filtros instalados; <sup>(4)</sup> Profundidade da perfuração <sup>(6)</sup> n/c: nada consta – informação incompleta ou inexistente. As camadas de solo não foram identificadas nesta tabela.

Para verificar a confiabilidade das análises químicas, foi calculado o erro do balanço iônico (EBI) através do software PHREEQC versão 2 (Parkhurst; Appelo, 1999) considerando todos os cátions e ânions analisados, sendo:

$$\text{EBI (\%)} = \frac{\sum z x m_c - \sum z x m_a}{\sum z x m_c + \sum z x m_a} \quad \text{Equação 1-1}$$

Em que:  $z$  é a carga iônica (valência do íon),  $m_c$  é a molaridade catiônica ( $\text{mol L}^{-1}$ ) e  $m_a$  é a molaridade aniônica ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

Considerando a baixa concentração iônica das águas na área de estudo, amostras com  $\text{EBI} < 10\%$  foram aceitas e consideradas suficientes para aceitação da confiabilidade analítica do presente estudo.

## **2.2. Classificação hidroquímica das águas subterrâneas de São Carlos**

Foi utilizado o diagrama trilinear proposto por Piper (1944) para realizar a classificação das amostras, em que as concentrações de cátions e ânions são dispostas em agrupamentos de íons pré-estabelecidos, o que permite a identificação das fácies hidroquímicas (Fetter, 2001). Essas descrevem as amostras de água presentes nos aquíferos de acordo com a variação da composição química em função da litologia, cinética da solução e padrões de fluxo do aquífero (Back, 1960).

Para a realização das análises exploratórias dos resultados hidroquímicos, foi utilizado o software Diagrammes® (desenvolvido pelo *Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon*). As informações de CE e demais parâmetros químicos foram apresentados em mapas de distribuição da área de estudo, utilizando o software de Sistema de Informações Geográficas ArcMap (ArcGIS®), a fim de correlacionar a distribuição dos parâmetros com as feições geológicas.

## **2.3. Índice de Saturação e Especiação química**

Para verificar a origem de determinados íons presentes na água em função dos minerais, os Índices de Saturação (IS) e a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  ( $\text{IS}_{\text{CO}_2(\text{g})}$ ) das amostras de água subterrânea foram avaliados conforme metodologia descrita por Parkhurst e Appelo (1999), utilizando o software geoquímico PHREEQC versão 2. Para tanto, os IS das águas subterrâneas foram avaliados considerando os minerais: calcita, calcedônia, dolomita, quartzo e sílica aquosa, que predominantemente compõem as feições mineralógicas dos sistemas aquíferos na área de estudo.

## **2.4. Análises Estatísticas**

O conjunto de dados proveniente das análises de parâmetros químicos das águas subterrâneas foram submetidos a análise estatística descritiva (valores máximos, valores mínimos, média aritmética e desvio padrão) e verificação de distribuição normal. A normalidade do conjunto amostral é premissa para utilização de análises de correlação, também aplicada no presente estudo. Foram aplicados os testes de Shapiro Wilk (Shapiro; Wilk, 1965),

Kolmogorov-Smirnov (Kolmogorov, 1933; Smirnov, 1939) e D'agostino (D'Agostino, 1970), de forma a não rejeitar a hipótese nula a 95% de probabilidade ( $p > 0,05$ ), utilizando-se o software Origin®. Para o conjunto de variáveis que não apresentaram normalidade, foram realizadas transformações matemáticas (logarítmica na base 10, inversa e quadrada) e, a seguir, aplicados os testes novamente. As variáveis mais relevantes para a discussão do estudo foram identificadas e correlacionadas, interpretando coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ) (Pearson, 1895) considerando significância a 95% de probabilidade ( $p < 0,05$ ). Após a primeira análise exploratória, todos dados das variáveis foram submetidos a uma análise multivariada – Análise de Componentes Principais (ACP), utilizando-se o software XLSTAT®, para o agrupamento das informações obtidas. Na ACP as variáveis foram recalculadas, sendo denominadas componentes, considerando todas o conjunto amostral dos dados e foram representadas por vetores em um gráfico 2D. Com a análise da dimensão e direção dos vetores tornou-se possível agrupar e identificar as principais variáveis em relação aos conjuntos de amostras.

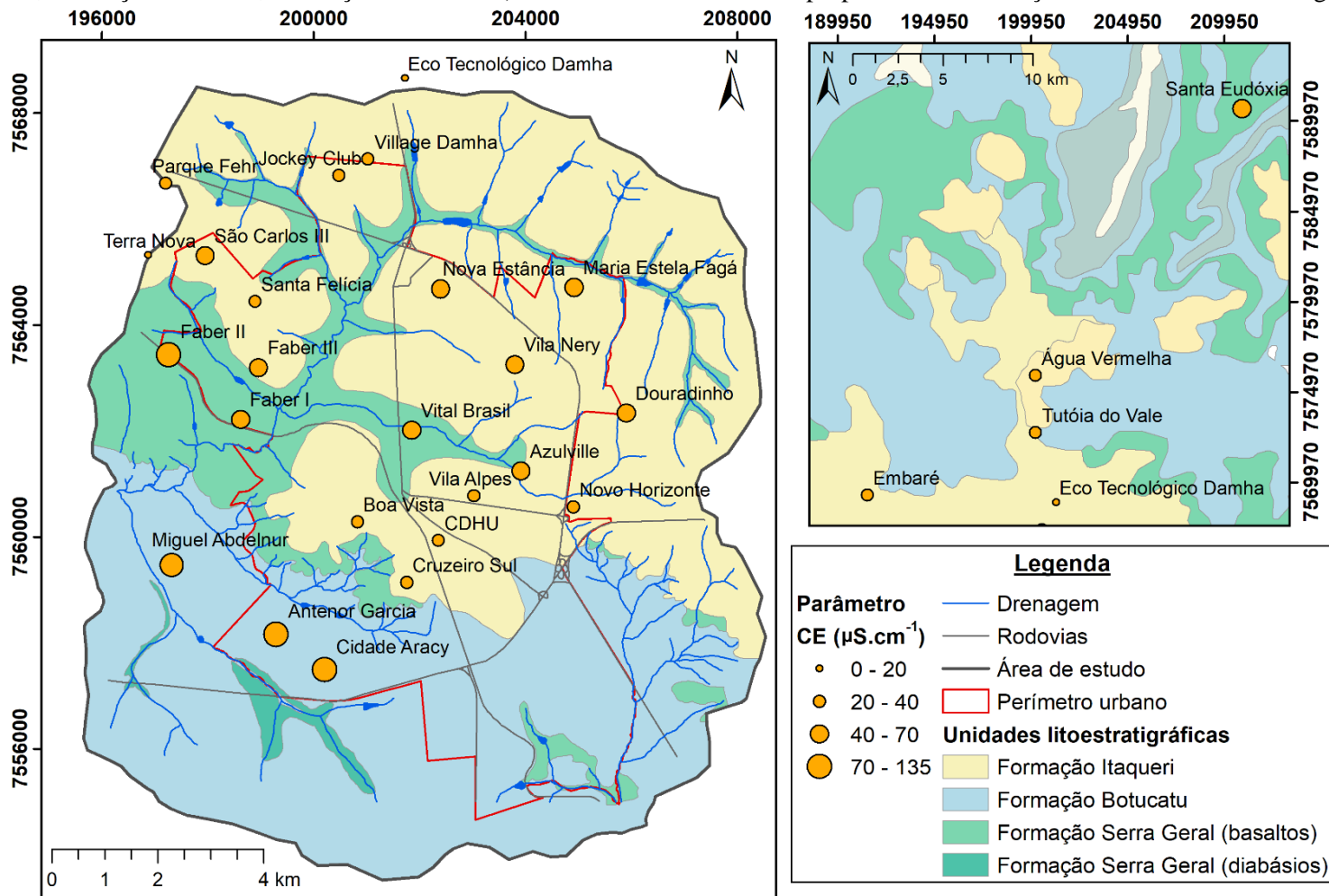
Após a primeira análise exploratória dos dados, foi realizada uma análise multivariada e análise de componentes principais (ACP) entre todas as variáveis, de forma a agrupar as informações obtidas (variáveis), considerando os pontos de amostragem (observações). Foi utilizado o aplicativo XLSTAT, instalado no software Excel®. Para a redução do número de componentes do estudo, foi utilizado o critério de Kaiser (Kaiser, 1960) ou critério *autovalor*, em que se considerou que apenas os componentes com autovalor  $\geq 1$  contribuíram efetivamente para a variância dos dados. Analisando cada autovalor separadamente, é possível verificar sua contribuição na variância total do conjunto de dados, em porcentagem.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1. Caracterização hidroquímica e classificação das águas subterrâneas**

Aproximadamente 70% das amostras apresentaram valores de erro de balanço iônico (EBI), em módulo, inferiores a 10% (Tabela 1-2). As águas subterrâneas mais diluídas correspondem a 30% do conjunto amostral, sendo caracterizadas por  $EBI > 10\%$ . O maior EBI foi água do poço 27.Maria Stella Fagá (27%). Esse grupo de amostras é caracterizado pela baixa condutividade elétrica (CE) (Figura 2), que se correlaciona com baixas concentrações dos íons principais nestas amostras de águas subterrâneas (Tabela 1-2).

**Figura 1-2.** Mapa de distribuição da condutividade elétrica (CE) das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri; Formação Botucatu; Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água.



Coordenadas UTM - Zona 23K - WGS84  
 Adaptado de: PONS (2006), BORTOLUCCI (1983) e AGUIAR (1989) / CPRM (2005)  
 Fonte: Autor (2019).

**Tabela 1-2.** Parâmetros físico-químicos de águas subterrâneas coletadas em 27 poços de abastecimento de São Carlos. Os valores representam a média das triplicadas seguidas dos respectivos desvios padrões médios.

| Id. | Poço              | pH               | ORP<br>mV          | T<br>°C           | CE<br>$\mu\text{S.cm}^{-1}$ | Turbidez<br>NTU | Ca <sup>2+</sup>  | Mg <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup>   | K <sup>+</sup>   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> |
|-----|-------------------|------------------|--------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
|     |                   |                  |                    |                   |                             |                 |                   |                  |                   |                  |                               |                                |                                |                               |
| 1   | Vital Brasil      | 5,3 ± 0,0        | 192,5 ± 1,1        | <b>17,4 ± 0,0</b> | 69 ± 0                      | < 0,5           | 5,7 ± 0,0         | <b>2,8 ± 0,0</b> | 2,1 ± 0,0         | <b>2,1 ± 0,0</b> | 0,0 ± 0,0                     | <b>2,68 ± 0,04</b>             | < 0,002                        | 0,17 ± 0,00                   |
| 2   | AzulVille         | 5,7 ± 0,3        | <b>91,9 ± 12,4</b> | 17,6 ± 0,0        | 46 ± 1                      | < 0,5           | 2,7 ± 0,3         | 1,5 ± 0,2        | 1,0 ± 0,0         | 2,5 ± 0,0        | 1,0 ± 0,0                     | 1,18 ± 0,04                    | 0,003 ± 0,000                  | 0,19 ± 0,00                   |
| 3   | Vila Alpes        | 5,3 ± 0,0        | 166,0 ± 0,5        | 17,9 ± 0,3        | 35 ± 0                      | < 0,5           | 1,4 ± 0,1         | 0,4 ± 0,0        | 0,6 ± 0,1         | 3,4 ± 0,0        | 1,0 ± 0,0                     | 0,95 ± 0,03                    | 0,003 ± 0,000                  | 0,09 ± 0,02                   |
| 4   | CDHU              | 5,1 ± 0,0        | 176,5 ± 0,6        | 18,0 ± 0,0        | 25 ± 0                      | < 0,5           | 0,5 ± 0,0         | 0,7 ± 0,0        | 0,4 ± 0,0         | 3,2 ± 0,0        | 1,0 ± 0,0                     | 0,10 ± 0,02                    | 0,002 ± 0,000                  | 0,02 ± 0,00                   |
| 5   | Vila Nery         | 6,0 ± 0,0        | 149,4 ± 0,7        | 21,2 ± 0,0        | 58 ± 0                      | < 0,5           | 3,3 ± 0,2         | 1,9 ± 0,1        | 1,0 ± 0,0         | 4,3 ± 0,0        | 1,0 ± 0,0                     | 0,02 ± 0,04                    | 0,003 ± 0,000                  | 0,18 ± 0,00                   |
| 6   | Douradinho        | 5,9 ± 0,0        | 175,1 ± 1,0        | 20,4 ± 0,0        | 58 ± 0                      | < 0,5           | 2,9 ± 0,3         | 1,9 ± 0,2        | 1,1 ± 0,0         | <b>4,5 ± 0,0</b> | 1,3 ± 0,6                     | < 0,01                         | 0,003 ± 0,000                  | 0,17 ± 0,02                   |
| 7   | Novo Horizonte    | 5,3 ± 0,0        | 196,2 ± 1,3        | 17,5 ± 0,0        | 32 ± 0                      | < 0,5           | 0,9 ± 0,0         | 1,1 ± 0,1        | 0,4 ± 0,0         | 3,2 ± 0,0        | 1,0 ± 0,0                     | 0,38 ± 0,01                    | 0,004 ± 0,000                  | 0,09 ± 0,01                   |
| 8   | Cidade Aracy      | 6,1 ± 0,0        | 175,1 ± 1,6        | 19,7 ± 0,0        | 85 ± 1                      | < 0,5           | 7,1 ± 0,1         | 1,6 ± 0,1        | 1,2 ± 0,1         | 3,8 ± 0,0        | 0,7 ± 0,6                     | 0,26 ± 0,03                    | 0,004 ± 0,000                  | <b>0,75 ± 0,04</b>            |
| 9   | Antenor Garcia    | <b>8,1 ± 0,0</b> | 154,0 ± 0,4        | 23,6 ± 0,0        | <b>103 ± 1</b>              | < 0,5           | <b>15,8 ± 0,1</b> | 1,4 ± 0,1        | <b>11,0 ± 0,1</b> | 2,7 ± 0,0        | 0,7 ± 0,6                     | 0,01 ± 0,01                    | 0,004 ± 0,000                  | 0,05 ± 0,03                   |
| 10  | Boa Vista         | 5,9 ± 0,0        | 154,9 ± 0,3        | 18,9 ± 0,0        | 26 ± 1                      | < 0,5           | 3,5 ± 0,3         | 0,8 ± 0,1        | 0,7 ± 0,0         | 4,1 ± 0,1        | 0,3 ± 0,6                     | 0,03 ± 0,02                    | 0,003 ± 0,000                  | 0,43 ± 0,04                   |
| 11  | Cruzeiro Sul      | 5,3 ± 0,0        | 160,0 ± 0,6        | 18,2 ± 0,0        | 27 ± 0                      | < 0,5           | 0,8 ± 0,0         | 0,3 ± 0,0        | 0,3 ± 0,0         | 4,0 ± 0,0        | 0,7 ± 0,6                     | < 0,01                         | 0,004 ± 0,000                  | 0,19 ± 0,01                   |
| 12  | Faber I           | 5,6 ± 0,0        | 156,6 ± 0,4        | 19,0 ± 0,0        | 43 ± 0                      | < 0,5           | 2,9 ± 0,7         | 0,9 ± 0,7        | 0,8 ± 0,1         | 2,7 ± 0,1        | 0,7 ± 0,6                     | < 0,01                         | 0,003 ± 0,000                  | 0,25 ± 0,01                   |
| 13  | Faber III         | 6,1 ± 0,0        | 155,1 ± 0,5        | <b>24,0 ± 0,0</b> | 75 ± 0                      | < 0,5           | 5,7 ± 0,1         | 1,8 ± 0,1        | 1,2 ± 0,0         | 4,2 ± 0,1        | 0,7 ± 0,6                     | < 0,01                         | 0,003 ± 0,000                  | 0,55 ± 0,02                   |
| 14  | Faber II          | 5,9 ± 0,0        | 166,8 ± 0,2        | 21,7 ± 0,0        | 63 ± 0                      | < 0,5           | 4,3 ± 0,2         | 1,6 ± 0,0        | 1,6 ± 0,0         | 4,4 ± 0,1        | 1,0 ± 0,0                     | < 0,01                         | 0,003 ± 0,000                  | 0,39 ± 0,05                   |
| 15  | Santa Felícia     | 6,2 ± 0,0        | 166,4 ± 0,2        | 22,9 ± 0,0        | 36 ± 2                      | < 0,5           | 4,9 ± 0,4         | 1,5 ± 0,1        | 1,4 ± 0,1         | 3,9 ± 0,1        | 1,0 ± 0,0                     | < 0,01                         | 0,003 ± 0,000                  | 0,36 ± 0,01                   |
| 16  | São Carlos III    | 5,9 ± 0,0        | 168,5 ± 0,1        | 20,3 ± 0,0        | 48 ± 0                      | < 0,5           | 2,9 ± 0,1         | 1,3 ± 0,1        | 1,0 ± 0,0         | 3,2 ± 0,0        | 1,5 ± 0,7                     | < 0,01                         | 0,003 ± 0,000                  | 0,13 ± 0,02                   |
| 17  | Terra Nova        | 5,7 ± 0,0        | 175,6 ± 0,1        | 19,3 ± 0,0        | 20 ± 0                      | < 0,5           | 1,6 ± 0,1         | 0,9 ± 0,0        | 0,7 ± 0,0         | 3,6 ± 0,0        | <b>1,7 ± 0,6</b>              | < 0,01                         | 0,003 ± 0,000                  | 0,10 ± 0,02                   |
| 18  | Parque Fehr       | 5,5 ± 0,0        | 178,7 ± 2,0        | 18,9 ± 0,0        | 24 ± 0                      | < 0,5           | 0,7 ± 0,0         | 0,3 ± 0,0        | 0,4 ± 0,0         | 3,4 ± 0,0        | 1,0 ± 0,0                     | < 0,01                         | 0,003 ± 0,000                  | 0,05 ± 0,01                   |
| 19  | Embaré            | 5,7 ± 0,0        | 186,0 ± 0,7        | 19,1 ± 0,0        | 33 ± 0                      | < 0,5           | 2,6 ± 0,0         | 0,3 ± 0,0        | 0,6 ± 0,0         | 2,5 ± 0,0        | 1,0 ± 0,0                     | < 0,01                         | 0,003 ± 0,000                  | 0,84 ± 0,02                   |
| 20  | Nova Estância     | 5,8 ± 0,0        | 184,4 ± 0,6        | 22,9 ± 0,0        | 45 ± 0                      | < 0,5           | 2,9 ± 0,0         | 1,1 ± 0,0        | 0,6 ± 0,1         | 4,4 ± 0,1        | 0,7 ± 0,6                     | < 0,01                         | 0,003 ± 0,000                  | 0,18 ± 0,01                   |
| 21  | Jockey Club       | 5,4 ± 0,0        | 182,2 ± 0,1        | 19,3 ± 0,0        | 31 ± 0                      | < 0,5           | 1,2 ± 0,0         | 0,9 ± 0,0        | 0,6 ± 0,1         | 3,3 ± 0,1        | 0,7 ± 0,6                     | < 0,01                         | <b>0,005 ± 0,003</b>           | 0,08 ± 0,01                   |
| 22  | Village Damha     | 5,3 ± 0,0        | 164,9 ± 0,2        | 19,5 ± 0,0        | 26 ± 0                      | < 0,5           | 0,7 ± 0,0         | 0,6 ± 0,0        | 0,3 ± 0,0         | 3,4 ± 0,0        | 1,0 ± 0,0                     | < 0,01                         | 0,003 ± 0,000                  | 0,05 ± 0,01                   |
| 23  | Santa Eudóxia     | 5,9 ± 0,0        | 177,5 ± 0,3        | 20,8 ± 0,0        | 46 ± 0                      | < 0,5           | 3,3 ± 0,0         | 1,2 ± 0,0        | 1,1 ± 0,0         | 3,5 ± 0,1        | 0,3 ± 0,6                     | < 0,01                         | 0,002 ± 0,000                  | 0,07 ± 0,01                   |
| 24  | Água Vermelha     | 6,2 ± 0,0        | 181,1 ± 0,2        | 21,3 ± 0,0        | 33 ± 0                      | < 0,5           | 6,0 ± 0,0         | 1,2 ± 0,0        | 0,4 ± 0,0         | 4,2 ± 0,1        | 0,7 ± 0,6                     | 0,01 ± 0,02                    | 0,003 ± 0,000                  | 0,26 ± 0,02                   |
| 25  | Tutóia do Vale    | <b>4,1 ± 0,0</b> | <b>555,9 ± 6,3</b> | 19,0 ± 0,0        | 37 ± 0                      | < 0,5           | 1,4 ± 0,0         | 1,0 ± 0,0        | 2,3 ± 0,6         | 2,5 ± 0,0        | 0,0 ± 0,0                     | 1,79 ± 0,03                    | 0,004 ± 0,000                  | 0,06 ± 0,01                   |
| 26  | Eco Tec. Damha    | 5,1 ± 0,0        | 196,1 ± 0,4        | 18,5 ± 0,0        | <b>19 ± 0</b>               | < 0,5           | <b>0,4 ± 0,0</b>  | <b>0,2 ± 0,0</b> | <b>0,3 ± 0,0</b>  | 2,8 ± 0,1        | 0,7 ± 0,6                     | < 0,01                         | 0,003 ± 0,000                  | 0,02 ± 0,01                   |
| 27  | Maria Estela Fagá | 5,8 ± 0,0        | 184,6 ± 4,1        | 22,7 ± 0,0        | 47 ± 0                      | < 0,5           | 3,4 ± 0,0         | 1,3 ± 0,0        | 1,3 ± 0,0         | 4,0 ± 0,1        | 0,0 ± 0,0                     | < 0,01                         | 0,004 ± 0,000                  | 0,12 ± 0,00                   |
| 28  | Miguel Abdelnur*  | 7,8              | 143,2              | 27,6              | <b>158</b>                  | < 0,6           | <b>17,4</b>       | 1,4              | 11,1              | 2,8              | 0,0                           | 0,01                           | < 0,002                        | < 0,001                       |

Nota: Valores seguidos do símbolo “<” indicam concentrações menores que o limite de quantificação. Valores em negrito indicam extremos para cada parâmetro.

\* indica amostragem em campanha de 2018.



**Tabela 1-2.** Continuação. Parâmetros físico-químicos de águas subterrâneas coletadas em 27 poços de abastecimento de São Carlos. Os valores representam a média das triplicadas seguidas dos respectivos desvios padrões médios.

| Id. | Poço              | F <sup>-</sup>     | Cl <sup>-</sup>  | SiO <sub>2</sub>  | Pb                 | Zn                   | Mn      | Fe                                   | Ba      | Al     | COD               | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | EBI      |
|-----|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|--------------------|----------------------|---------|--------------------------------------|---------|--------|-------------------|-------------------------------|----------|
|     |                   | mg.L <sup>-1</sup> |                  |                   |                    |                      |         | mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> |         | %      |                   |                               |          |
| 1   | Vital Brasil      | 0,14 ± 0,01        | 1,5 ± 0,1        | 33,0 ± 0,3        | < 0,01             | 0,032 ± 0,002        | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 5,9 ± 0,1         | 18,1 ± 0,2                    | 7        |
| 2   | AzulVille         | 0,18 ± 0,01        | 0,8 ± 0,1        | 27,5 ± 0,3        | 0,02 ± 0,03        | < 0,002              | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 7,4 ± 0,1         | 9,8 ± 0,5                     | 6        |
| 3   | Vila Alpes        | 0,14 ± 0,03        | < 0,4            | 33,3 ± 0,4        | 0,03 ± 0,05        | < 0,002              | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 5,9 ± 0,1         | 6,8 ± 0,5                     | -9       |
| 4   | CDHU              | 0,08 ± 0,03        | < 0,4            | 20,0 ± 1,1        | < 0,01             | < 0,002              | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | <b>2,2 ± 0,0</b>  | 5,1 ± 0,4                     | 4        |
| 5   | Vila Nery         | 0,23 ± 0,07        | < 0,4            | 36,3 ± 1,2        | 0,06 ± 0,04        | < 0,002              | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 5,5 ± 0,1         | 14,0 ± 3,5                    | 26       |
| 6   | Douradinho        | 0,13 ± 0,03        | < 0,4            | 41,6 ± 0,3        | 0,01 ± 0,02        | < 0,002              | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 5,5 ± 0,2         | 18,9 ± 0,0                    | 11       |
| 7   | Novo Horizonte    | 0,11 ± 0,02        | < 0,4            | 24,9 ± 0,2        | < 0,01             | < 0,002              | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 2,7 ± 0,1         | 6,5 ± 0,7                     | 6        |
| 8   | Cidade Aracy      | 0,32 ± 0,14        | < 0,4            | 31,1 ± 0,6        | < 0,01             | < 0,002              | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 7,7 ± 0,1         | 28,1 ± 0,4                    | 7        |
| 9   | Antenor Garcia    | 0,22 ± 0,07        | < 0,4            | 19,8 ± 0,3        | < 0,01             | < 0,002              | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | <b>17,5 ± 0,1</b> | <b>74,3 ± 0,4</b>             | 7        |
| 10  | Boa Vista         | 0,16 ± 0,03        | < 0,4            | 34,1 ± 0,4        | 0,02 ± 0,04        | < 0,002              | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 4,4 ± 0,1         | 14,0 ± 1,2                    | 16       |
| 11  | Cruzeiro Sul      | 0,08 ± 0,02        | < 0,4            | 25,4 ± 0,2        | < 0,01             | 0,003 ± 0,001        | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 2,5 ± 0,2         | 8,2 ± 0,2                     | -8       |
| 12  | Faber I           | 0,12 ± 0,03        | < 0,4            | 28,3 ± 1,8        | < 0,01             | 0,008 ± 0,002        | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 4,5 ± 0,1         | 14,2 ± 0,7                    | 4        |
| 13  | Faber III         | 0,22 ± 0,03        | < 0,4            | 42,0 ± 1,2        | 0,03 ± 0,05        | 0,015 ± 0,003        | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 6,9 ± 0,1         | 26,8 ± 1,2                    | 7        |
| 14  | Faber II          | 0,20 ± 0,04        | < 0,4            | <b>41,8 ± 1,6</b> | 0,1 ± 0,06         | 0,011 ± 0,002        | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 6,0 ± 0,2         | 22,1 ± 0,5                    | 11       |
| 15  | Santa Felícia     | 0,19 ± 0,05        | < 0,4            | 37,1 ± 1,2        | <b>0,09 ± 0,05</b> | 0,019 ± 0,003        | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 6,2 ± 0,3         | 20,3 ± 3,1                    | 18       |
| 16  | São Carlos III    | 0,07 ± 0,01        | < 0,4            | 27,4 ± 0,4        | 0,02 ± 0,03        | 0,015 ± 0,002        | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 4,7 ± 0,1         | 17,0 ± 0,4                    | 7        |
| 17  | Terra Nova        | 0,09 ± 0,01        | < 0,4            | 26,0 ± 0,6        | 0,01 ± 0,01        | 0,043 ± 0,003        | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 3,7 ± 0,1         | 11,8 ± 0,2                    | 7        |
| 18  | Parque Fehr       | 0,07 ± 0,03        | < 0,4            | 21,7 ± 0,1        | < 0,01             | 0,016 ± 0,002        | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 2,5 ± 0,1         | 6,8 ± 0,2                     | 5        |
| 19  | Embaré            | 0,30 ± 0,09        | < 0,4            | 38,9 ± 0,2        | < 0,01             | <b>0,035 ± 0,001</b> | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 2,9 ± 0,0         | 11,0 ± 0,2                    | 2        |
| 20  | Nova Estância     | 0,12 ± 0,02        | < 0,4            | 26,6 ± 0,6        | < 0,01             | < 0,002              | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 4,3 ± 0,0         | 14,2 ± 0,5                    | 12       |
| 21  | Jockey Club       | 0,12 ± 0,03        | < 0,4            | 20,3 ± 1,7        | < 0,01             | < 0,002              | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 3,0 ± 0,1         | 9,9 ± 0,8                     | 1        |
| 22  | Village Damha     | 0,10 ± 0,01        | < 0,4            | 20,3 ± 0,5        | < 0,01             | < 0,002              | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 2,4 ± 0,1         | 7,7 ± 0,4                     | -3       |
| 23  | Santa Eudóxia     | 0,12 ± 0,00        | < 0,4            | 22,5 ± 0,4        | < 0,01             | < 0,002              | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 4,9 ± 0,2         | 14,9 ± 0,5                    | 18       |
| 24  | Água Vermelha     | 0,25 ± 0,03        | < 0,4            | 21,7 ± 0,6        | < 0,01             | < 0,002              | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 6,4 ± 0,4         | 21,7 ± 1,5                    | 10       |
| 25  | Tutóia do Vale    | <b>0,57 ± 0,07</b> | <b>2,4 ± 0,6</b> | 12,4 ± 0,1        | < 0,01             | 0,033 ± 0,004        | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 2,7 ± 0,2         | <b>3,3 ± 0,2</b>              | <b>0</b> |
| 26  | Eco Tec. Damha    | <b>0,07 ± 0,03</b> | < 0,4            | 17,3 ± 0,5        | < 0,01             | < 0,002              | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 2,2 ± 0,2         | 5,4 ± 0,2                     | -16      |
| 27  | Maria Estela Fagá | 0,18 ± 0,02        | < 0,4            | 28,4 ± 0,4        | < 0,01             | 0,030 ± 0,001        | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,01 | 6,2 ± 0,2         | 13,3 ± 3,0                    | 27       |
| 28  | Miguel Abdelnur*  | 0,10               | < 0,4            | -                 | < 0,01             | 0,010                | < 0,003 | < 0,005                              | < 0,005 | < 0,02 | -                 | 63,0                          | -        |

Nota: Valores seguidos do símbolo “<” indicam concentrações menores que o limite de quantificação. Valores em negrito indicam extremos para cada parâmetro.

\* indica amostragem em campanha de 2018.

Apenas amostras de quatro poços (3.Vila Alpes, 11.Cruzeiro do Sul, 22.Village Damha, 26.Eco Tecnológico Damha) cuja captação é proveniente do SAG, apresentaram EBI negativos, retratando carga aniônica sobressalente (Tabela 1-2), ao contrário da composição iônica das demais.

Grande heterogeneidade iônica foi verificada entre as amostras de águas subterrâneas, representada pela distribuição espacial da CE na área de estudo (Figura 1-2, distribuição espacial dos íons maiores no Apêndice III). As concentrações dos íons principais dissolvidos na água (Tabela 1-2) apresentaram forte correlação positiva com a CE da água, como: CE e  $\text{HCO}_3^-$  ( $r = 0,80$ ), CE e  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 0,83$ ), CE e  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r = 0,70$ ) CE e  $\text{Na}^+$  ( $r = 0,68$ ) (Tabela 1-3), o que resulta em distribuições espaciais iônicas semelhantes à verificada para CE. Em geral, as distribuições iônicas apresentaram variações que seguem aumento em direção do fluxo principal da área de estudo (SE para NW), para cotas potenciométricas maiores que 715 m (Figura 5 – Introdução), comportamento este também verificado em um trabalho pioneiro para a mesma área de estudo (Pfeiffer, 1993).

Destaca-se que águas provenientes de poços localizados na região sul do perímetro urbano (8.Cidade Aracy, 9.Antenor Garcia e 28.Miguel Abdelnur), são as mais mineralizadas, ou seja, apresentam as maiores concentrações iônicas.

As amostras de águas subterrâneas apresentaram valores de pH de 4,1 a 8,1 (Tabela 1-4), sendo grande parte das amostras caracterizada por pH ácidos (Tabela 1-2). Como exceções, verifica-se que a água do poço 25.Tutóia do Vale (proveniente do SAB) apresenta maior acidez (pH médio = 4,1) e um dos pontos de captação de água do SAG (poço 9.Antenor Garcia) de caráter alcalino (pH médio = 8,1) (Tabela 1-2). As condições de pH nas águas avaliadas também se correlacionaram positivamente com algumas espécies iônicas na água, como: pH e  $\text{HCO}_3^-$  ( $r = 0,89$ ); pH e  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 0,86$ ); pH e  $\text{Na}^+$  ( $r = 0,70$ ) (Tabela 1-3). Em condições de pH entre 6,5 e 10,5, o equilíbrio químico dos carbonatos é deslocado para a formação da espécie  $\text{HCO}_3^-$  em solução (Lindsay, 1979; Fetter, 2001), explicando a correlação positiva entre estas variáveis. O aumento da atividade da espécie  $\text{HCO}_3^-$  na água, associado à sua abundância em comparação aos demais ânions, resulta em CE mais elevadas. Por outro lado, verifica-se correlações negativas mais fracas entre as variáveis pH e  $\text{Cl}^-$  ( $r = -0,52$ ) e pH e  $\text{N-NO}_3^-$  ( $r = -0,40$ ).

As concentrações de cátions dissolvidos nas águas subterrâneas apresentaram grande variação (Tabela 1-2), com a seguinte ordem de abundância  $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$  (considerando os valores médios) (Tabela 1-4), sendo que em algumas amostras, a concentração do cátion  $\text{Mg}^{2+}$  ultrapassa as de  $\text{K}^+$  e/ou  $\text{Na}^+$ . Estes resultados corroboram com as concentrações obtidas no trabalho de Gastmans; Chang e Hutcheon (2010), realizado com águas subterrâneas

da porção norte do SAG, compondo parte dos estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul, Goiás, Mato Grosso e Minas Gerais. Esses autores associaram a presença de maiores concentrações de  $\text{Na}^+$  a regiões de confinamento do SAG e identificaram a relação de proporcionalidade inversa com o cátion  $\text{Ca}^{2+}$ , ou seja, águas com maiores concentrações de  $\text{Na}^+$ , apresentam menor presença de  $\text{Ca}^{2+}$ . O  $\text{Mg}^{2+}$  apresentou correlação positiva significativa com  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 0,50$ ), já que sendo cátions bivalentes, se comportam de forma semelhante no processo de paragénes mineral. Já o ânion  $\text{Na}^+$  foi verificado em baixas concentrações nas águas subterrâneas das áreas de estudo, visto que esse metal não compõe os minerais presentes nas rochas dos sistemas de aquíferos.

**Tabela 1-3.** Coeficientes de correlação de Pearson (r) para os parâmetros físico-químicos avaliados nas águas subterrâneas.

| Variáveis          | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{HCO}_3^-$ | $\text{PO}_4^{3-}$ | $\text{F}^-$ | $\text{Cl}^-$ | COD         | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Na}^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{N-NO}_3^-$ | $\text{SiO}_2$ | pH           | ORP         | CE          | T           |
|--------------------|--------------------|------------------|--------------------|--------------|---------------|-------------|------------------|------------------|---------------|--------------|-------------------|----------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| $\text{SO}_4^{2-}$ | <b>1,00</b>        |                  |                    |              |               |             |                  |                  |               |              |                   |                |              |             |             |             |
| $\text{HCO}_3^-$   | -0,03              | <b>1,00</b>      |                    |              |               |             |                  |                  |               |              |                   |                |              |             |             |             |
| $\text{PO}_4^{3-}$ | 0,05               | 0,16             | <b>1,00</b>        |              |               |             |                  |                  |               |              |                   |                |              |             |             |             |
| $\text{F}^-$       | -0,34              | 0,18             | <b>0,48</b>        | <b>1,00</b>  |               |             |                  |                  |               |              |                   |                |              |             |             |             |
| $\text{Cl}^-$      | <b>-0,46</b>       | -0,20            | -0,21              | <b>0,50</b>  | <b>1,00</b>   |             |                  |                  |               |              |                   |                |              |             |             |             |
| COD                | -0,06              | <b>0,94</b>      | 0,12               | 0,20         | -0,13         | <b>1,00</b> |                  |                  |               |              |                   |                |              |             |             |             |
| $\text{Ca}^{2+}$   | -0,17              | <b>0,97</b>      | 0,24               | 0,30         | -0,08         | <b>0,95</b> | <b>1,00</b>      |                  |               |              |                   |                |              |             |             |             |
| $\text{Mg}^{2+}$   | -0,18              | <b>0,41</b>      | 0,14               | 0,18         | 0,27          | <b>0,46</b> | <b>0,50</b>      | <b>1,00</b>      |               |              |                   |                |              |             |             |             |
| $\text{Na}^+$      | -0,19              | <b>0,89</b>      | -0,10              | 0,25         | 0,09          | <b>0,86</b> | <b>0,86</b>      | 0,27             | <b>1,00</b>   |              |                   |                |              |             |             |             |
| $\text{K}^+$       | 0,33               | 0,01             | 0,25               | -0,12        | <b>-0,51</b>  | -0,03       | -0,04            | 0,08             | -0,24         | <b>1,00</b>  |                   |                |              |             |             |             |
| $\text{N-NO}_3^-$  | <b>-0,45</b>       | -0,14            | -0,13              | 0,30         | <b>0,88</b>   | -0,02       | 0,00             | 0,38             | 0,07          | <b>-0,58</b> | <b>1,00</b>       |                |              |             |             |             |
| $\text{SiO}_2$     | 0,17               | 0,13             | <b>0,63</b>        | 0,04         | -0,27         | 0,17        | 0,16             | <b>0,46</b>      | -0,12         | <b>0,51</b>  | -0,09             | <b>1,00</b>    |              |             |             |             |
| pH                 | 0,12               | <b>0,89</b>      | 0,21               | -0,04        | <b>-0,52</b>  | <b>0,88</b> | <b>0,86</b>      | 0,34             | <b>0,70</b>   | 0,24         | <b>-0,40</b>      | 0,27           | <b>1,00</b>  |             |             |             |
| ORP                | <b>-0,39</b>       | -0,22            | -0,16              | <b>0,64</b>  | <b>0,75</b>   | -0,26       | -0,17            | -0,10            | 0,05          | -0,24        | <b>0,43</b>       | <b>-0,42</b>   | <b>-0,55</b> | <b>1,00</b> |             |             |
| CE                 | -0,14              | <b>0,80</b>      | 0,30               | 0,32         | 0,05          | <b>0,82</b> | <b>0,83</b>      | <b>0,70</b>      | <b>0,68</b>   | -0,04        | 0,15              | 0,35           | <b>0,65</b>  | -0,12       | <b>1,00</b> |             |
| T                  | -0,01              | <b>0,60</b>      | 0,18               | 0,20         | -0,34         | <b>0,54</b> | <b>0,58</b>      | 0,34             | <b>0,42</b>   | <b>0,52</b>  | <b>-0,45</b>      | 0,28           | <b>0,65</b>  | -0,11       | <b>0,50</b> | <b>1,00</b> |

Nota: Valores (r) em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância  $\alpha=0,05$  ( $p < 0,05$ ).

Em relação aos ânions dissolvidos nas águas subterrâneas, também se verificou grande variação (Tabela 1-2), sendo  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  as maiores concentrações. Os ânions  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{F}^-$  também estão presentes em parte do conjunto amostral das águas subterrâneas, entretanto, a grande variabilidade pode ser verificada pelos altos valores de desvio padrão amostral em relação à média aritmética (Tabela 1-4). Observou-se correlação positiva da variável ORP com as espécies iônicas fluoreto ( $r = 0,64$ ), cloreto ( $r = 0,75$ ) e nitrato ( $r = 0,43$ ) (Tabela 1-3), que são ânions com potenciais elétricos elevados. Destaca-se que em apenas 6 amostras (poços 1.Vital Brasil, 2.Azulville, 3.Vila Alpes, 7.Novo Horizonte, 8.Cidade Aracy e 25.Tutóia do Vale) foi verificada a presença de  $\text{N-NO}_3^-$ , também relacionadas com concentração de fluoreto. Estes resultados indicam possível influência antrópica nas águas presentes em alguns poços.

**Tabela 1-4.** Análise estatística descritiva e teste de Normalidade para o conjunto amostral total das concentrações e valores dos principais parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas.

| Parâmetro                      | Unidade   | Vmax <sup>(2)</sup> | Vmin <sup>(3)</sup> | Média <sup>(4)</sup> | Dp amostral <sup>(5)</sup> | Transf. <sup>(6)</sup> | Normalidade <sup>(7)</sup> |
|--------------------------------|---|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|
| pH                             | -   | 8,1                 | 4,1                 | 5,7                  | 0,6                        | f(x) = log(x)          | D*                         |
| Eh                             | mV  | 555,9               | 91,9                | 184,1                | 76,1                       | -                      | -                          |
| CE                             | µS.cm <sup>-1</sup>                               | 103                 | 19                  | 44                   | 21                         | f(x) = log(x)          | SW                         |
| T                              | °C  | 24                  | 17                  | 20                   | 2                          | f(x) = 1/x             | K                          |
| Turbidez                       | NTU   | < 0,5               | < 0,5               | < 0,5                | -                          | f(x) = 1/x             | K                          |
| Ca <sup>2+</sup>               | mg.L <sup>-1</sup>                                | 15,8                | 0,4                 | 3,3                  | 3,07                       | f(x) = log(x)          | D**                        |
| Mg <sup>2+</sup>               | mg.L <sup>-1</sup>                                | 2,8                 | 0,2                 | 1,1                  | 0,61                       | -                      | K                          |
| Na <sup>+</sup>                | mg.L <sup>-1</sup>                                | 11,1                | 0,3                 | 1,3                  | 2,00                       | f(x) = log(x)          | K                          |
| K <sup>+</sup>                 | mg.L <sup>-1</sup>                                | 4,5                 | 2,1                 | 3,5                  | 0,69                       | -                      | K                          |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub>              | 74,6                | 3,3                 | 15,7                 | 13,42                      | f(x) = log(x)          | SW                         |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>  | mg.L <sup>-1</sup>                                | 0,85                | 0,01                | 0,22                 | 0,21                       | f(x) = log(x)          | SW                         |
| F <sup>-</sup>                 | mg.L <sup>-1</sup>                                | 0,57                | 0,07                | 0,17                 | 0,12                       | f(x) = log(x)          | SW                         |
| Cl <sup>-</sup>                | mg.L <sup>-1</sup>                                | 2,40                | < 0,4               | 0,23                 | 0,54                       | -                      | D*                         |
| COD                            | mg.L <sup>-1</sup>                                | 17,5                | 2,2                 | 5,1                  | 2,99                       | f(x) = log(x)          | K                          |
| N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg.L <sup>-1</sup> N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 2,72                | 0,00                | 0,28                 | 0,64                       | f(x) = log(x)          | K                          |
| N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | mg.L <sup>-1</sup> N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 0,005               | < 0,002             | 0,003                | 0,00                       | f(x) = log(x)          | D                          |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | mg.L <sup>-1</sup>                                | 1,70                | 0,00                | 0,78                 | 0,53                       | -                      | D                          |
| SiO <sub>2</sub>               | mg.L <sup>-1</sup>                                | 41,80               | 12,40               | 28,14                | 8,01                       | -                      | K                          |
| EBI <sup>(1)</sup>             | %   | 27                  | -16                 | 10                   | 6                          | -                      | -                          |

Notas: <sup>(1)</sup>Erro do Balanço Iônico calculado com base nas concentrações iônicas; <sup>(2)</sup>Valores máximos; <sup>(3)</sup>Valores mínimos; <sup>(4)</sup>Média aritmética; <sup>(5)</sup>Desvios padrões amostrais; <sup>(6)</sup>Transformações do conjunto amostral total dos parâmetros avaliados para teste de Normalidade; <sup>(7)</sup>Teste de Normalidade ( $p > 0,05$ ), as letras SW, K e D se referem à distribuição normal comprovada pelos testes Shapiro Wilk, Kolmogorov Smirnov e D'agostino, respectivamente; \* e \*\* são distribuições normais que foram caracterizadas por curtose ou assimetria + curtose, respectivamente e, “-” indica que não se aplica.

A grande variação iônica entre as amostras de água subterrânea resulta em distintas fácies hidroquímicas pela classificação do Diagrama de Piper (Figura 1-3. a e b). Quatro fácies hidroquímicas foram identificadas: bicarbonatadas mistas, bicarbonatadas cálcicas, bicarbonatadas sódicas e cloretada sódica, em ordem decrescente quanto à predominância.

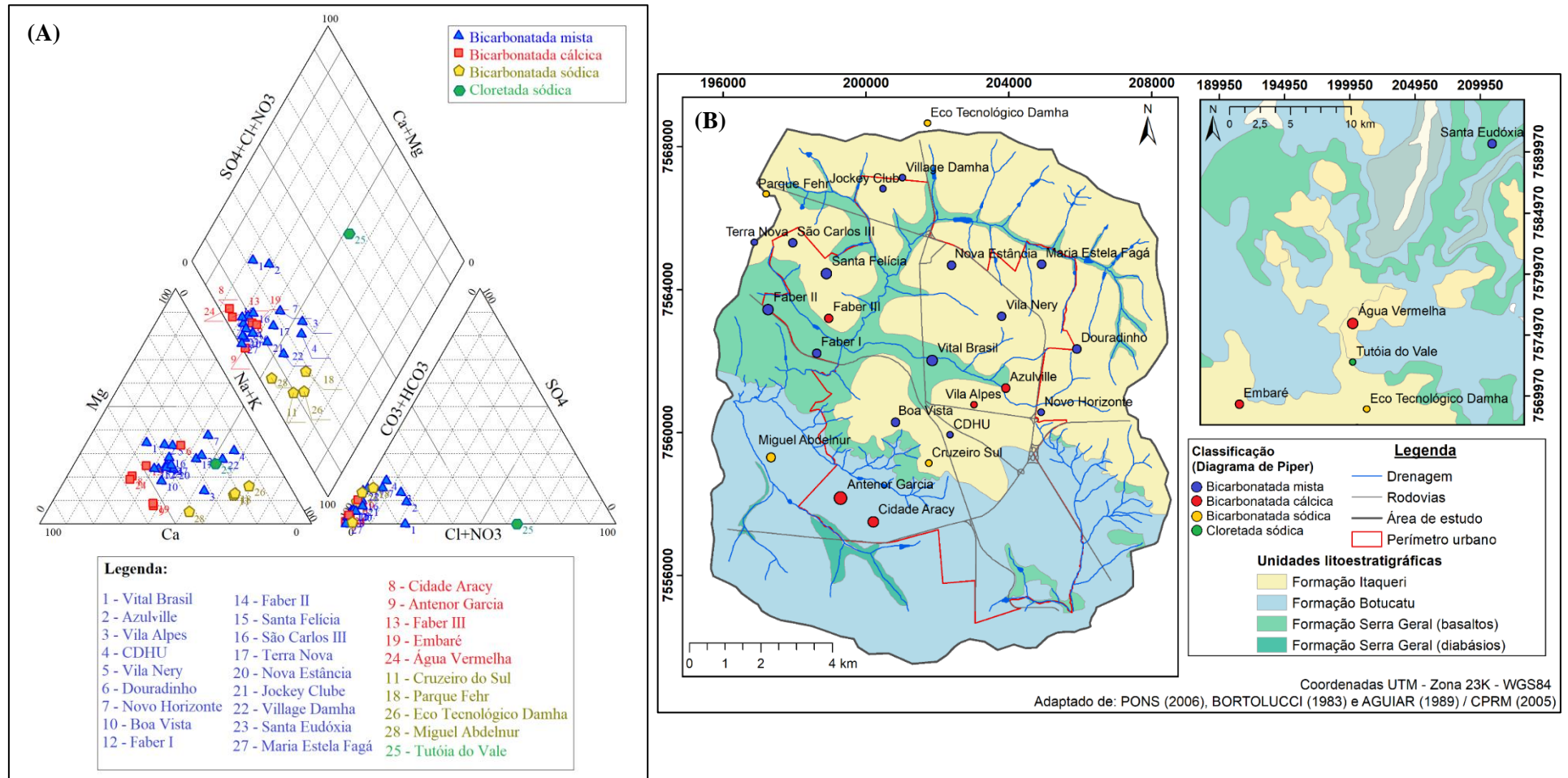
As águas subterrâneas bicarbonatadas cálcicas, correspondem às captações provenientes do SAG (poços: 8.Cidade Aracy, 9.Antenor Garcia, 13.Faber III, 24.Água Vermelha e 19.Embaré). As amostras deste grupo pertencentes ao SAG também se destacam pela alta CE e concentrações dos íons Ca<sup>2+</sup> e HCO<sub>3</sub> (Tabela 1-2). Isso sugere uma possível mistura de águas pela proximidade entre os filtros dos poços e o contato geológico entre o SAG e o SASG (8 a 20 m para as 4 primeiras amostras) (Tabela 1-1). A prevalência do ânion bicarbonato e dos cátions Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> reflete a composição dos minerais presentes nas rochas dos aquíferos pelo

processo de dissolução mineral de rochas com baixa ocorrência de minerais sódicos. Silva (1983) observou majoritariamente águas do tipo Ca e Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> na porção leste do SAG no estado de SP e, nas áreas de recarga, foram recorrentes águas tipo Ca-HCO<sub>3</sub>. Esta classe de água pode evoluir a águas bicarbonatadas sódicas e cloretadas sódicas (aquíferos profundos) através da dissolução de carbonatos e processos de trocas iônicas em condições de confinamento, conforme verificado por Gastmans, Chang e Hutcheon (2010); Gastmans *et al.* (2017) em várias porções do SAG.

A evolução de fácies hidrogeoquímicas no SAG também foi verificada no presente trabalho. Pffiffer (1993), em um trabalho pioneiro de caracterização de águas subterrâneas explotadas do SAG, classificou as águas subterrâneas de 11 poços de abastecimento público de São Carlos (incluindo 6 poços avaliados neste trabalho: 1.Vital Brasil; 2.Azulville; 7.Novo Horizonte; 16.São Carlos III; 21.Jockey Club e 27.Maria Estela Fagá) como bicarbonatadas sódicas, de acordo com o diagrama de Piper. No atual estudo, águas captadas nos poços avaliados por Pffiffer (1993) foram classificadas como bicarbonatadas mistas, indicando uma tendência de evolução geoquímica de águas bicarbonatadas sódicas para bicarbonatadas mistas durante, aproximadamente, 23 anos. A fácies hidroquímica bicarbonatada sódica foi identificada no presente estudo em águas subterrâneas do SAG nos seguintes poços: 11.Cruzeiro do Sul, 18.Parque Fehr, 26.Eco Tecnológico Damha e 28.Miguel Abdelnur e cloretada sódica em águas explotadas da Formação Itaqueri (poço 25.Tutóia do Vale).

A classe predominante, águas bicarbonatadas mistas, compreende majoritariamente as águas captadas do SAG. Águas mistas são aquelas situadas na parte central dos diagramas triangulares, que não apresentam concentração mais expressiva de um ânion qualquer sobre os demais. Isto se deve, principalmente, à dissolução de silicatos, especialmente os feldspatos, que ao serem submetido aos processos de intemperismo químico, transformam-se em minerais secundários, disponibilizando cátions para a solução. Segundo Schoeller (1962) nas solubilizações primárias de silicatos verifica-se a liberação e transporte de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>, sendo o K<sup>+</sup> primeiramente retido por adsorção.

**Figura 1-3. a)** Classificação pelo Diagrama de Piper das águas subterrâneas provenientes dos poços utilizados para abastecimento público em São Carlos. Amostras indicadas pelos respectivos números dos poços profundos, de 1 a 28. **b)** Mapa de distribuição das classes de águas (Piper) na área de estudo, sendo o diâmetro dos círculos proporcional à concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ .



Autor (2019).

### 3.2. Processos hidrogeoquímicos e mistura das águas subterrâneas de São Carlos

Quando um mineral está em condição de equilíbrio com a solução, o índice de saturação (IS) é igual a 0, já em condições de instauração o IS apresenta valor negativo e em supersaturação, IS positivo (Schwartz; Zhang, 2003). As águas subterrâneas presentes nos sistemas aquíferos na área de estudo são fortemente insaturadas em relação a calcita, dolomita e sílica (Tabela 1-5). Assim, estes minerais estão presentes na fase sólida no sistema, por apresentarem valores negativos. Os resultados do presente estudo corroboram com Bonotto (2012), tendo também observado que águas subterrâneas do SAG apresentaram-se insaturadas para calcita em temperaturas até 38 °C. Os valores negativos de  $IS_{CO_2(g)}$  ( $IS_{CO_2(g)} \sim -5,141$  a  $-7,085$ ) calculados em todas as amostras sugerem que as águas pertencem a sistema aquíferos de alto confinamento. Embora pouca diferença tenha sido verificada entre as amostras, o poço Antenor Garcia possui o menor valor de  $IS_{CO_2(g)}$  ( $-7,085$ ), o que sugere uma situação de maior confinamento do SAG ou um isolamento hidráulico dessa porção da área de estudo.

Apenas um ponto de amostragem de água proveniente do SAG (poço Antenor Garcia) apresentou IS superiores a 0 (1,007 para calcita e 1,262 para dolomita), indicando um maior período de residência e dissolução desses minerais. Esses resultados corroboram com as demais peculiaridades nas análises químicas encontradas para a mesma amostra, como pH e maiores concentrações de  $Ca^{2+}$  e  $HCO_3^-$  (Tabela 1-2).

Bertolo; Hirata e Fernandes (2007) observaram que em sistemas onde o fluxo de águas subterrâneas ocorre em ambiente raso e em curto período de tempo, implica em águas pouco mineralizadas, já as altas concentrações de espécies iônicas dissolvidas tendem a ocorrer em ambientes mais profundos, caracterizando águas de longos períodos de residência.

Em relação a calcedônia e quartzo, os valores de  $IS \sim 0$ , em sua maioria positivos, apontam leve supersaturação, indicando tanto tendência de dissolução, quanto de precipitação.

Tendo em vista os resultados hidroquímicos, verifica-se a possibilidade de mistura de águas subterrâneas ao longo dos perfis dos poços, também reportada por Perroni (2005). A instalação dos poços em área de sobreposição dos principais sistemas aquíferos na área de estudo, SAG e SASG (Tabela 1-2), assim como a proximidade dos filtros dos poços com a área de contato entre as formações geológicas, podem proporcionar a mistura.

**Tabela 1-5.** Índices de Saturação (IS) das amostras de águas subterrâneas.

| Poços                 | IS Calcita | IS <sub>CO2(g)</sub> | IS Calcedônia | IS Dolomita | IS Quartzo | IS Sílica <sub>(aq)</sub> |
|-----------------------|------------|----------------------|---------------|-------------|------------|---------------------------|
| Vital Brasil          | -0,516     | -6,163               | 0,201         | -1,100      | 0,654      | -0,665                    |
| Azulville             | -1,892     | -5,141               | 0,351         | -4,139      | 0,803      | -0,513                    |
| Vila Alpes            | -1,190     | -5,317               | 0,248         | -2,394      | 0,701      | -0,617                    |
| CDHU                  | -2,772     | -6,505               | 0,069         | -5,014      | 0,521      | -0,795                    |
| Vila Nery             | -0,928     | -5,711               | 0,272         | -1,791      | 0,713      | -0,581                    |
| Douradinho            | -0,824     | -5,915               | 0,300         | -1,551      | 0,743      | -0,556                    |
| Novo Horizonte        | -1,982     | -6,115               | 0,163         | -3,639      | 0,616      | -0,703                    |
| Cidade Aracy          | -0,013     | -6,218               | 0,039         | -0,414      | 0,485      | -0,819                    |
| Antenor Garcia        | 1,007      | -7,085               | -0,808        | 1,262       | -0,374     | -1,652                    |
| Boa Vista             | -0,989     | -6,084               | 0,243         | -2,325      | 0,692      | -0,618                    |
| Cruzeiro do Sul       | -2,217     | -6,450               | 0,145         | -4,609      | 0,596      | -0,718                    |
| Faber I               | -0,971     | -6,196               | 0,131         | -2,165      | 0,580      | -0,729                    |
| Faber III             | -0,310     | -6,004               | 0,188         | -0,789      | 0,620      | -0,655                    |
| Faber II              | -0,589     | -6,016               | 0,251         | -1,290      | 0,691      | -0,600                    |
| Santa Felícia         | -0,509     | -5,918               | 0,195         | -1,214      | 0,631      | -0,651                    |
| São Carlos III        | -0,801     | -6,254               | 0,056         | -1,668      | 0,500      | -0,800                    |
| Terra Nova            | -1,358     | -6,200               | 0,110         | -2,666      | 0,558      | -0,749                    |
| Parque Fehr           | -2,201     | -6,302               | 0,081         | -4,589      | 0,530      | -0,779                    |
| Embaré                | -1,525     | -6,144               | 0,336         | -3,848      | 0,783      | -0,524                    |
| Nova Estância         | -0,965     | -6,172               | 0,048         | -2,054      | 0,484      | -0,798                    |
| Jockey Club           | -1,641     | -6,497               | -0,021        | -3,144      | 0,426      | -0,880                    |
| Village Damha         | -2,222     | -6,559               | 0,011         | -4,157      | 0,458      | -0,847                    |
| Santa Eudóxia         | -0,729     | -6,196               | -0,028        | -1,624      | 0,414      | -0,882                    |
| Água Vermelha         | -0,168     | -6,321               | -0,149        | -0,738      | 0,292      | -1,001                    |
| Tutóia do Vale        | -2,229     | -6,239               | -0,129        | -4,325      | 0,319      | -0,990                    |
| Eco Tecnológico Damha | -2,692     | -6,408               | -0,011        | -5,205      | 0,439      | -0,873                    |
| Maria Estela Fagá     | -0,859     | -5,768               | 0,131         | -1,811      | 0,567      | -0,717                    |



O fluxo das águas nas falhas e fraturas do maciço rochoso da Formação Serra Geral é baixo, entretanto, a interação da água com basaltos e/ou diabásios, resulta em reações de dissolução dos seus minerais, transformando-os em minerais secundários (caulinita), aumentando a solubilização e a disponibilidade dos íons mais abundantes na água ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ).

As águas que percorrem aquíferos compostos por basaltos caracterizam-se, majoritariamente, pela abundância de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , provavelmente pelo intemperismo dos minerais silicáticos, como piroxênios e os plagioclásios – labradorita ((Ca,Na)(Si,Al) $_4\text{O}_8$ ) e anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) (Gastmans *et al.*, 2016). Estes minerais podem disponibilizar os íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$  na água (Hem, 1985). Os feldspatos e piroxênios se solubilizam, e, com presença de  $\text{CO}_2$  no sistema, transformam-se em minerais secundários, também passíveis de solubilização. Outro processo concernente à inserção de  $\text{CO}_2$  no sistema é a alteração do equilíbrio dos carbonatos, que resulta num deslocamento no sentido de maior formação de bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) nas águas subterrâneas (Plummer; Busenberg, 1982) devido à condição de pH entre 6,5 e 10,5 em soluções aquosas (Lindsay, 1979; Fetter, 2001). No presente estudo, apenas duas amostras apresentaram essa faixa de pH (Antenor Garcia e Miguel Abdelnur). Nestas condições, para que a espécie do íon carbonato se equilibre novamente, verifica-se a dissolução dos minerais carbonáticos quando presentes na matriz rochosa, o que também pode contribuir para o incremento de  $\text{Ca}^{2+}$  no sistema. Isso justifica a maior concentração desse íon nas águas dos poços Antenor Garcia e Miguel Abdelnur.

### 3.3. Análise de Componentes Principais (ACP)

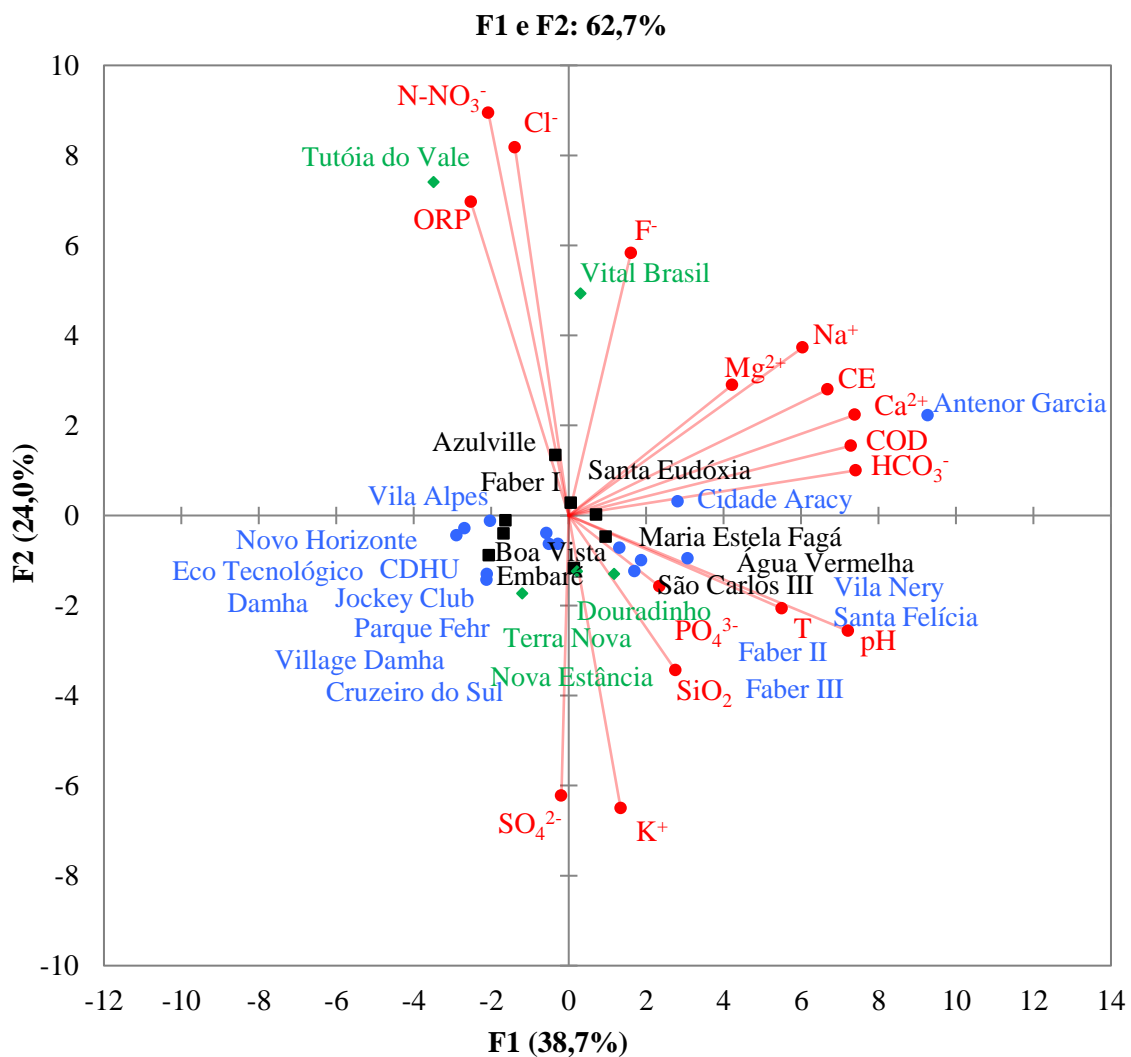
Os autovalores revelam que os dois primeiros fatores (sendo 6,2 e 3,8 os autovalores de F1 e F2, respectivamente) juntos, representaram 62,7% da variância total, suficiente para a discussão deste trabalho (Tabela 1-6). A representação gráfica em duas dimensões dos componentes principais F1 e F2 por autovetores da ACP (Tabela 1-7) mostra a distribuição das variáveis (Figura 1-4), ou seja, os parâmetros da água analisados para todas as observações, considerando 62,7% da variância dos dados.

O F1 representa 38,7% da variância, atribuída principalmente a sete parâmetros:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , COD, pH, CE,  $\text{Na}^+$ , T e  $\text{Mg}^{2+}$  (em ordem decrescente), que possuem os maiores vetores ou coordenadas. Estas maiores expressividades também são identificadas pelas cargas fatoriais das variáveis (Tabela 1-8), que representam o peso de cada parâmetro para cada fator.

No eixo das ordenadas está representado o F2, em que as variáveis:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ , ORP,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{F}^-$  são as principais, sendo 24,0% da variância total dos dados representada por estes

parâmetros (Tabela 1-8 e Figura 1-4). Destaca-se que no F2, os parâmetros  $K^+$  e  $SO_4^{2-}$  são antagonônicos, de maneira que seus comportamentos são inversamente proporcionais aos dos demais parâmetros. Associado a isso,  $K^+$  e  $SO_4^{2-}$  apresentam-se de forma antagonônica ao  $N-NO_3^-$  conforme verificado pelo índice de correlação de Pearson (valor de  $r$  – Tabela 1-3).

**Figura 1-4.** Representação gráfica do agrupamento e distribuição das variáveis, considerando os Componentes Principais F1 ( $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$ , COD, pH, CE,  $Na^+$ , T e  $Mg^{2+}$ ) e F2 ( $Cl^-$ ,  $N-NO_3^-$ , ORP,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$  e F) da ACP. As observações estão representadas pelas cores azul, verde ou preta e as variáveis (parâmetros físico-químicos avaliados), em vermelho.



Fonte: Autor (2019).

As águas subterrâneas provenientes dos poços foram agrupadas em dois grupos principais. O primeiro grupo de águas subterrâneas, mais associado ao F1, refletem, principalmente, parâmetros relacionados a paragênese mineral (reações geoquímicas de dissolução mineral). Neste grupo enquadram-se 14 amostras de águas provenientes do SAG (poços: 3.Vila Alpes, 4.CDHU, 5.Vila Nery, 7.Novo Horizonte, 8.Cidade Aracy, 9.Antenor

Garcia, 11.Cruzeiro Sul, 13.Faber III, 14.Faber II, 15.Santa Felícia, 18.Parque Fehr, 21.Jockey Club, 22.Village Damha e 26.Eco Tecnológico Damha). Desta forma, as principais variáveis que refletem ação do intemperismo sobre os minerais são  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , pH, CE,  $\text{Na}^+$ , T e  $\text{Mg}^{2+}$ , mais expressivos em F1. Excetua-se o parâmetro COD, que, apesar de apresentar forte associação nesse grupo de águas, não é relevante no processo de dissolução mineral.

**Tabela 1-6.** Autovalores da Análise de Componentes Principais.

|                      | <b>F1</b>   | <b>F2</b>   | <b>F3</b>   | <b>F4</b>   |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Autovalor</b>     | 6,2         | 3,8         | 2,0         | 1,4         |
| <b>Variância (%)</b> | 38,7        | 24,0        | 12,8        | 8,6         |
| <b>% Acumulada</b>   | <b>38,7</b> | <b>62,7</b> | <b>75,5</b> | <b>84,1</b> |

**Tabela 1-7.** Autovetores da Análise de Componentes Principais.

| <b>Parâmetros</b>                   | <b>F1</b> | <b>F2</b> | <b>F3</b> | <b>F4</b> |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>  | -0,010    | -0,322    | -0,042    | -0,075    |
| <b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>  | 0,383     | 0,052     | -0,154    | 0,051     |
| <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>  | 0,121     | -0,081    | 0,513     | 0,112     |
| <b>F<sup>-</sup></b>                | 0,083     | 0,302     | 0,341     | 0,440     |
| <b>Cl<sup>-</sup></b>               | -0,107    | 0,462     | 0,108     | -0,065    |
| <b>COD</b>                          | 0,377     | 0,080     | -0,137    | -0,051    |
| <b>Ca<sup>2+</sup></b>              | 0,382     | 0,116     | -0,071    | 0,023     |
| <b>Mg<sup>2+</sup></b>              | 0,218     | 0,150     | 0,277     | -0,401    |
| <b>Na<sup>+</sup></b>               | 0,312     | 0,193     | -0,281    | 0,098     |
| <b>K<sup>+</sup></b>                | 0,069     | -0,336    | 0,287     | 0,219     |
| <b>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> | -0,072    | 0,423     | 0,112     | -0,375    |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>              | 0,142     | -0,178    | 0,514     | -0,273    |
| <b>pH</b>                           | 0,373     | -0,133    | -0,135    | -0,007    |
| <b>ORP</b>                          | -0,131    | 0,360     | 0,089     | 0,452     |
| <b>CE</b>                           | 0,346     | 0,145     | 0,107     | -0,145    |
| <b>T</b>                            | 0,284     | -0,107    | 0,090     | 0,346     |

**Tabela 1-8.** Cargas Fatoriais da Análise de Componentes Principais.

|                                     | <b>F1</b>    | <b>F2</b>     | <b>F3</b>    | <b>F4</b>    |
|-------------------------------------|--------------|---------------|--------------|--------------|
| <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>  | -0,024       | <b>-0,631</b> | -0,060       | -0,088       |
| <b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>  | <b>0,954</b> | 0,102         | -0,221       | 0,059        |
| <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>  | 0,302        | -0,160        | <b>0,733</b> | 0,131        |
| <b>F<sup>-</sup></b>                | 0,206        | <b>0,591</b>  | 0,487        | <b>0,516</b> |
| <b>Cl<sup>-</sup></b>               | -0,267       | <b>0,907</b>  | 0,154        | -0,076       |
| <b>COD</b>                          | <b>0,937</b> | 0,157         | -0,195       | -0,060       |
| <b>Ca<sup>2+</sup></b>              | <b>0,951</b> | 0,227         | -0,102       | 0,027        |
| <b>Mg<sup>2+</sup></b>              | <b>0,543</b> | 0,294         | 0,396        | -0,470       |
| <b>Na<sup>+</sup></b>               | <b>0,777</b> | 0,378         | -0,401       | 0,115        |
| <b>K<sup>+</sup></b>                | 0,172        | <b>-0,659</b> | 0,410        | 0,257        |
| <b>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> | -0,179       | <b>0,829</b>  | 0,159        | -0,440       |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>              | 0,354        | -0,348        | <b>0,734</b> | -0,320       |
| <b>pH</b>                           | <b>0,928</b> | -0,260        | -0,192       | -0,008       |
| <b>ORP</b>                          | -0,325       | <b>0,706</b>  | 0,127        | <b>0,531</b> |
| <b>CE</b>                           | <b>0,860</b> | 0,284         | 0,153        | -0,170       |
| <b>T</b>                            | <b>0,707</b> | -0,209        | 0,129        | 0,406        |

Nota: Valores em negrito correspondem para cada variável ao fator para a qual a carga fatorial é a maior.

#### 4. CONCLUSÃO

O presente capítulo aborda uma minuciosa caracterização hidroquímica das águas subterrâneas provenientes de 27 poços de abastecimento público no município de São Carlos, região nordeste do Sistema Aquífero Guarani. Buscou-se correlacionar os resultados desta caracterização com o heterogêneo arcabouço geológico presente na região, a fim de se compreender a presença dos íons na composição das águas e classificá-las em fácies hidroquímicas.

As águas subterrâneas explotadas do Sistema Aquífero Guarani, e, em menor escala, Serra Geral e Bauru, na área de estudo, apresentam baixas concentrações de íons principais, e, conseqüentemente, baixas condutividades elétricas, o que indica um curto período de residência para a maioria das amostras. Assim como verificado pelo trabalho pioneiro de Pfeiffer (1993),

verifica-se uma tendência crescente da concentração iônica ( $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ ) no sentido SE para NW na região central da área de estudo. Esses parâmetros encontram-se em proporções distintas na região SW, onde se localizam alguns poços mais novos, em que concentrações mais elevadas de  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{Ca}^{2+}$  foram observadas, provavelmente pelas diferentes condições de fluxo subterrâneo dessas regiões.

Associado a isso, baixos valores do índice de saturação de  $\text{CO}_2$  foram identificados, indicando o contato atmosférico dessas águas subterrâneas. A heterogeneidade iônica das águas subterrâneas proporciona a classificação em quatro fácies hidroquímicas: águas bicarbonatadas mistas, bicarbonatadas cálcicas, bicarbonatadas sódicas e fluoretada sódica, em ordem decrescente de representatividade. A composição iônica que caracteriza estas principais classes de águas corrobora com os minerais que compõem as rochas dos sistemas aquíferos na área de estudo e permite inferir sobre possíveis misturas entre as águas. Basicamente, as amostras foram separadas em dois grupos, utilizando uma Análise de Componentes Principais, que explicou 62,7% da variabilidade total do conjunto amostral. O primeiro fator enquadrou amostras relacionadas aos íons resultantes de reações geoquímicas de dissolução mineral, sendo caracterizadas pelos íons  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e parâmetros relacionados a esse processo (pH e condutividade elétrica). Já o segundo grupo, indica uma possível influência nas características das águas por atividades de origens antrópicas, como a presença dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{K}^+$ .

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2012. 1496 p.
- BACK, W. Origin of hydrochemical facies of ground water in the Atlantic Coastal plain. In: 21<sup>st</sup> Int Geol Con, Copenhagen. **Anais**. Copenhagen, 1960.
- BERTOLO, R.; HIRATA, R.; FERNANDES, A. Hidrogeoquímica das águas minerais envasadas no Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, p. 2–15, 2007.
- BONOTTO, D. M. A comparative study of aquifer systems occurring at the Paraná sedimentary basin, Brazil: Major hydrochemical trends. **Environmental Earth Sciences**, v. 67, n. 8, p. 2285–2300, 2012.
- BONOTTO, D. M. Hydrogeochemical study of spas groundwaters from southeast Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 169, p. 60–72, 2016.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Relatório de qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo 2001/2003. São Paulo: CETESB-SMA, 2004.
- D'AGOSTINO, R. B. Transformation to Normality of the Null Distribution of  $g_1$ . **Biometrika**,

v. 57, n. 3, p. 679–681, 1970.

DREVER, J. I. **The Geochemistry of Natural Water: Surface and Groundwater Environments**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1997.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology**. 4. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.

GALLO, G.; SINELLI, O. Estudo Hidroquímico e Isotópico das Águas Subterrâneas na Região de Ribeirão Preto (SP). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 10, p. 129–140, 1980.

GASTMANS, D. VEROSLAVSKY, G.; KIANG CHANG, H.; CAETANO-CHANG, M. R.; NOGUEIRA PRESSINOTTI, M. M.. Modelo hidrogeológico conceptual del Sistema Acuífero Guaraní (SAG): Una herramienta para la gestión. **Boletín Geológico y Minero**, v. 123, n. 3, p. 249–265, 2012.

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.; 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, 2017.

GÓMEZ, A. A., RODRÍGUEZ, L. B.; VIVES, L. S. The Guarani Aquifer System: estimation of recharge along the Uruguay–Brazil border. **Hydrogeology Journal**, v. 18, p. 1667–1684, 2010.

HACH. **Water Analysis Handbook**. 2. ed. Loveland: Hach Co., 1992.

HEM, J. D. **Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water**. 3. ed. Charlottesville: US Geological Survey Water-Supply Paper 2254. University of Virginia, 1985.

HIRATA, R.; GESICKI, A.; SRACEK, O.; BERTOLO, R.; GIANNINI, P. C.; ARAVENA, R. Relation between sedimentary framework and hydrogeology in the Guarani Aquifer System in São Paulo state, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 31, p. 444–456, 2011.

HUTSON, S. S.; BARBER, N. L.; KENNY, J. F.; LINSEY, K. S.; LUMIA, D. S.; MAUPIN, M. A. Estimated use of water in the united states in 2000. **USGS circular 1268**. Denver: U.S. Geological Survey, 2005.

IWASHITA, F.; FRIEDEL, M. J.; FERREIRA, F. J. F. A self-organizing map approach to characterize hydrogeology of the fractured Serra-Geral transboundary aquifer. **Hydrology Research**, v. 49, n. 3, p. 794–814, 2018.

KAISER, H. F. The application of electronic computers to factor analysis. **Educational and Psychological Measurement**, v. 164, p. 239–257, 1960.

KOLMOGOROV, A. N. Distribuzione, Sulla determinazione empirica di una legge di distribuzione. **Giornale dell’Istituto Italiano degli Attuari**, v. 4, p. 83–91, 1933.

LINDSAY, W. L. Chemical equilibria in soils. In: New York: John Wiley, 1979.

MOLINA-KESCHER, M.; HATHORNE, E. C.; OSBORNE, A. H.; BEHRENS, M. K.; KÖLLING, M.; PAHNKE, K.; FRANK, M. The Influence of Basaltic Islands on the

- Oceanic REE Distribution : A Case Study From the Tropical South Pacific. **Frontiers in Marine Science**, v. 5, n. 3, p. 1-19, 2018.
- ORGANIZAÇÃO DOS ESTADOS AMERICANOS (OEA). **Aquífero Guarani: programa estratégico de ações [Guarani Aquifer: strategic program of actions]**. Washington: OEA, 2009.
- PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. User's guide to PHREEQC (version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one- dimensional transport, and inverse geochemical calculations. **U.S. Geological Survey: Earth Science Information Center**, 1999. Disponível em: <<https://pubs.er.usgs.gov/publication/wri994259>>. Acesso em: 27 fev. 2019.
- PEARSON, K. Notes on regression and inheritance in case of two parents. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 58, p. 240–242, 1895.
- PERRONI, J. C. A. **Avaliação do consumo de energia elétrica para produção de água subterrânea: o caso do abastecimento público da cidade de São Carlos - SP**. 2005. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-29042005-121527/pt-br.php>>. Acesso em: 03 set. 2019.
- PIPER, A. M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. **Transactions of the American Geophysical Union**, v. 25, p. 914–928, 1944.
- PFEIFFER, S. C. Avaliação da viabilidade técnico-econômica de aproveitamento de águas subterrâneas na área urbana de São Carlos (SP). 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1993.
- PLUMMER, L. N.; BUSENBERG, E. The solubilities of calcite, aragonite, and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model of the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. **Geochemica et Cosmochemica Acta**, v. 46, p. 1011–1040, 1982.
- QUAGGIO, C. S.; GASTMANS, D.; KIRCHHEIM, R.; BATISTA, L. V. Variações na composição das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral em território brasileiro e sua relação com anomalias hidrogeoquímicas. **Águas Subterrâneas**, v. 32, p. 283-294, 2018.
- SCHOELLER, H. **Les eaux souterraines**. Paris: Mason, 1962.
- SCHWARTZ, F. W.; ZHANG, H. **Fundamentals of groundwater**. London: Wiley, 2003.
- SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, v. 52, p. 591–611, 1965.
- SILVA, R. B. G. **Estudo hidrogeoquímico e isotópico de águas subterrâneas do Aquífero Botucatu, no estado de São Paulo**. 1983. Tese (Doutorado em Geologia Geral e de Aplicação) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1983. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44131/tde-28082015-135247/pt-br.php>>. Acesso em: 03 set. 2019.
- SMIRNOV, N. V. Estimate of deviation between empirical distribution functions in two independent samples. **Bulletin Mathématique de l'Université de Moscou**, v. 2, n. 2, p. 3–16, 1939.
- SPRENGER, M.; STUMPP, C.; AESCHBACH, W.; ALLEN, S.T.; BENETTIN, P.;

DUBBERT, M.; HARTMANN, A.; HRACHOWITZ, M.; KIRCHNER, J.W.; MCDONNELL, J.J.; ORLOWSKI, N.; PENNA, D.; PFAHL, S.; RINDERER, M.; RODRIGUEZ, N.; SCHMIDT, M.; WERNER, C.; WEILER, M. The demographics of water: A review of water ages in the critical zone. **Reviews of Geophysics**, n. 57, 2019.

SRACEK, O.; HIRATA, R. Geochemical and stable isotopic evolution of the Guarani Aquifer System in the state of São Paulo, Brazil. **Hydrogeology Journal**, v. 10, n. 6, p. 643–655, 2002.

TAVARES, T.; BERTOLO, R. Hydrochemical investigation of barium in the public water supply wells of São Paulo state , southern Brazil. **Environmental Earth Science**, v. 74, p. 6599–6612, 2015.

VARNIER, C.; HIRATA, R.; ARAVENA, R. Examining nitrogen dynamics in the unsaturated zone under an inactive cesspit using chemical tracers and environmental isotopes. **Applied Geochemistry**, v. 78, p. 129–138, 2017.



## **CAPÍTULO 2 – TRAÇADORES NATURAIS – ELEMENTOS TERRAS RARAS E ISÓTOPOS ESTÁVEIS DA ÁGUA – UTILIZADOS PARA AVALIAR A ORIGEM DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE SÃO CARLOS**

### **1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **1.1. Traçadores naturais em estudos hidrogeológicos**

A utilização de traçadores naturais como ferramenta em estudos hidrogeológicos permite a ampliação do entendimento pela incorporação de informações ainda não exploradas pelos métodos convencionais de monitoramento de bacias hidrográficas. Como exemplos de possíveis resultados da utilização de traçadores, menciona-se a obtenção de informações sobre a recarga de aquíferos, condições de fluxo, origem, possibilidade de mistura e período de residência das águas subterrâneas.

#### **1.2. Isótopos estáveis da água ( $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ )**

Os isótopos estáveis comportam-se como traçadores naturais. Os traçadores são definidos como espécies químicas, que podem sinalizar uma superfície ou parte de um sistema, como os recursos hídricos superficiais ou subterrâneos, ambientes porosos ou fissurados. Os isótopos mais utilizados em estudos ambientais são provenientes dos elementos mais abundantes no meio ambiente: H, C, N, O e S, que compõem sistemas hidrológicos, geológicos e biológicos (Clark; Fritz, 1997), tornando-os uma ferramenta tradicional no meio técnico hidrogeológico (Fritz; Fontes, 1980).

Os elementos da água, hidrogênio (H) e oxigênio (O), possuem os isótopos estáveis seguidos das proporções encontradas na natureza: H (99,984 %);  $^2\text{H}$  (D) (0,016 %);  $^{16}\text{O}$  (99,762 %);  $^{17}\text{O}$  (0,038 %) e  $^{18}\text{O}$  (0,200 %) (Meija *et al.*, 2013). As moléculas de água podem se formar em diversas combinações, como água “leve” –  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  (99 %) ou “pesada” –  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  (0,20 %) ou  $^2\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$  (0,015 %). A utilização das razões isotópicas em estudos hidrológicos baseia-se nas diferenças detectáveis na composição isotópica dos compostos que participam no processo em estudo. Os isótopos estáveis da água são capazes de registrar as mudanças de fase da água ao longo do ciclo hidrológico, comportando-se como traçadores naturais.

Os isótopos estáveis são medidos como a razão entre dois isótopos, em geral, o mais pesado (menos abundante) sobre o mais leve (mais abundante). No processo de medição, define-se razão isotópica aparente (delta –  $\delta$ ) como a relação entre a proporção de um determinado isótopo presente na amostra e em um padrão de referência isotópica, apresentada

em partes por mil (‰). Com essa razão obtém-se informações sobre enriquecimento ou empobrecimento (ou depleção) do isótopo em relação ao padrão internacional, nos diferentes sistemas. Os padrões *Standart Mean Ocean Water* (SMOW) (Craig, 1961) e *Vienna Standard Mean Ocean Water* (VSMOW) são os mais difundidos em estudos de hidrologia isotópica envolvendo  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$ .

A base da hidrologia isotópica foi estabelecida pela forte correlação entre a temperatura dentro das nuvens e a relação  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ , que controla a curva meteórica da água. A partir dessa correlação são derivados os efeitos isotópicos devido à altitude; latitude; estações do ano; continentalidade e paleoclimas (Clark; Fritz, 1997). As composições isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$  ou  $\delta^2\text{H}$  das águas subterrâneas e águas meteóricas (precipitação) apresentam conexão em escala regional, ou seja, a composição isotópica das águas subterrâneas corresponde à composição isotópica da água da chuva durante a recarga do aquífero (Clark; Fritz, 1997).

Estudos isotópicos envolvendo águas subterrâneas consideram, preferencialmente, variações fisiográficas regionais, que interferem nos fatores temperatura e  $\delta^{18}\text{O}$  da precipitação. Assim, algumas características como topografia local, proximidade aos corpos d'água e variações sazonais podem inferir nos sinais isotópicos durante a recarga dos aquíferos (Clark; Fritz, 1997). O efeito da altitude e, conseqüentemente da temperatura média, sobre a composição isotópica, nos permite distinguir as condições de recarga dos aquíferos, sendo que, quanto maior a altitude, mais isotopicamente empobrecida será a precipitação (Clark; Fritz, 1997).

Diferentes taxas de recarga de água subterrânea são evidenciadas nas condições climáticas ao redor do mundo. Climas áridos e temperados têm taxas de recarga de água subterrânea no inverno que são consistentemente mais altas que as taxas de recarga de água subterrânea no verão, enquanto as taxas de recarga de água subterrânea tropical estão no máximo durante a estação chuvosa (Jasechko *et al.*, 2014). Nos ambientes tropicais, as taxas mais altas de recarga de água subterrânea durante a estação chuvosa corroboram com a integração da intensidade das chuvas e a distribuição intra-anual nas previsões de recarga de água subterrânea em um clima mais quente (Jasechko *et al.*, 2014).

Em regiões tropicais, a variação isotópica sazonal relaciona-se, principalmente, ao “efeito quantidade”, inicialmente observado por Dansgaard (1964). A correlação aparente entre a composição de isótopos pesados e a quantidade de precipitação é controlada pelo processo de chuva local e pelas alterações da composição isotópica do vapor na região de origem, através da troca isotópica entre as gotas de chuva e a atmosfera gasosa (Rozanski; Araguás-Araguás; Gonfiantini, 1993). As condições climáticas nas regiões tropicais, assim como os impactos

causados pelas mudanças climáticas provocam efeitos distintos nos padrões de recarga dos aquíferos. Em locais da África, Ásia, Américas e Austrália, as composições de isótopos de águas subterrâneas associam-se com a composição das chuvas de alta intensidade ( $\sim 100$  a  $300$  mm mês<sup>-1</sup>) nos trópicos, sendo que condições de umidade inferiores a essa faixa parecem não contribuir substancialmente para as águas subterrâneas recarga (Jasechko; Taylor, 2015). Esses autores evidenciam que existe um viés pan-tropical na recarga das águas subterrâneas verificado no cenário de chuvas intensas, sugerindo que as águas subterrâneas podem se revelar uma fonte de água doce resistente ao clima nos trópicos, o que permite a elaboração de estratégias adaptativas às futuras demandas de água pelos setores agrícola e doméstico.

Deve-se considerar que os sinais isotópicos das águas subterrâneas podem diferir do sinal meteórico devido às condições durante a recarga do aquífero. Fatores como a quantidade de precipitação que atinge o lençol freático e as condições no processo de infiltração (tipos de solo, vegetação, fluxo na zona não saturada através de porosidade heterogênea, perdas por evaporação e variações sazonais na recarga) podem influenciar no tempo de residência da água no ambiente de recarga e, conseqüentemente, alterar de forma significativa os sinais isotópicos meteóricos (Clark; Fritz, 1997). Mas, ao atingirem o lençol freático e durante o fluxo subterrâneo das águas subterrâneas através dos aquíferos, a composição isotópica da água é essencialmente conservativa em temperaturas ambientes (Springer *et al.*, 2017). Estas considerações são fundamentais para o entendimento da origem meteórica das águas subterrâneas.

A infiltração da água da chuva através da zona não saturada ocorre através da matriz porosa ou através de fissuras/falhas (fluxos rápidos). A interconexão entre poros promove o fluxo da água subterrânea, proporcionando a ocorrência de mistura de águas. A atenuação da variação sazonal isotópica ocorre com o aumento da profundidade do aquífero, assim como com as condições de confinamento do aquífero. Nesse sentido, a “profundidade crítica” é definida quando a variação isotópica  $\delta^{18}\text{O}$  ou  $\delta^2\text{H}$  é menor que a precisão analítica (Clark; Fritz, 1997), seguindo o esquema de atenuação isotópica. A variabilidade isotópica abaixo da profundidade crítica e/ou ao longo de um único percurso de fluxo em um aquífero confinado geralmente não excede a precisão analítica. Quando isso é observado, significa a existência de vias preferenciais (distribuição de condutividade hidráulica bimodal como canalização em meio poroso ou um leito rochoso poroso com fraturas) ou mistura de diferentes águas de recarga (Clark; Fritz, 1997).

As misturas de águas subterrâneas podem ocorrer entre águas provenientes de recargas de diferentes origens, diferentes aquíferos ou de sistemas de fluxos subterrâneos regionais

distintos (Clark; Fritz, 1997). Nesses casos, considerando uma escala de mistura regional, os isótopos estáveis são utilizados como indicadores de fluxos regionais (Clark; Fritz, 1997).

Craig (1961b) observou que as razões isotópicas  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  da precipitação são linearmente relacionadas pela equação:  $\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10$ . Essa equação é denominada “*Global Meteoric Water Line*” (GMWL) e baseia-se em um conjunto de dados de precipitação obtidos ao redor do mundo. A alta correlação entre razões isotópicas de  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  é ocasionada devido aos dois elementos estarem profundamente associados na molécula de água, tornando importante que a discussão das razões e fracionamento isotópicos desses núclídeos seja realizada conjuntamente (Kendall; Sklash; Bullen, 1995).

A inclinação da reta (s) e a interceptação, ou excesso de deutério (d-exc) de uma “*Local Meteoric Water Line*” (LMWL), derivada da precipitação de um único ponto ou conjunto de pontos locais, podem se diferenciar significativamente dos coeficientes da GMWL. Dansgaard (1964) propôs, pioneiramente, que o excesso de deutério deveria ser utilizado para caracterização da GMWL, sendo calculado para qualquer amostra de precipitação considerando uma inclinação da reta definida como 8, da seguinte forma:

$$\text{d-exc} = \delta^2\text{H} - 8 \times \delta^{18}\text{O} \quad \text{Equação 2-1}$$

A inclinação da reta das águas meteóricas (s) é variável com a temperatura média de condensação e reflete a preservação do equilíbrio isotópico entre as fases água-vapor nas nuvens e a relação meteórica entre  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$  (Clark; Fritz, 1997). Sendo assim, fatores climáticos locais, como: massa de vapor d’água, evaporação secundária durante a chuva, mistura de massas de ar e sazonalidade da precipitação afetam localmente os coeficientes, d-exc e s (Clark; Fritz, 1997).

Dentro deste contexto, diversos estudos hidrológicos envolvendo os isótopos da água como traçadores vêm sendo realizados. Springer *et al.* (2017) distinguiram fluxos subterrâneos regionais e locais na região ocidental da América do Norte, utilizando a interpretação dos dados isotópicos de pontos de recarga. Esses autores destacaram a importância de integrar as informações sobre os locais de recarga relativa e a compreensão qualitativa da vulnerabilidade do aquífero, para o gerenciamento de um ecossistema de nascentes. Robson e Webb (2016) identificaram focos de recarga de diferentes origens (lagos ou canais de irrigação) em águas subterrâneas de uma bacia em uma região semiárida, no sudeste da Austrália. Os autores destacaram que gerenciamento dos focos de recarga de diferentes origens, particularmente aquelas que podem diminuir a qualidade da água subterrânea, requer um conhecimento detalhado da composição da água subterrânea ao redor do local e da geologia subjacente.

Katsanou *et al.* (2016) conduziram uma abordagem hidroquímica associada aos isótopos estáveis para caracterizar o fluxo das águas subterrâneas e superficiais e desenvolveram um modelo hidrogeológico de um sistema cárstico, localizado na Grécia.

No Brasil diversos estudos também têm sido realizados, de forma a caracterizar o fluxo das águas subterrâneas, assim como identificar áreas de recarga dos principais sistemas aquíferos. Sracek e Hirata (2002) verificaram uma tendência de sinais isotópicos mais negativos na direção do fluxo subterrâneo do SAG no estado de São Paulo. Posteriormente, Hirata *et al.* (2011) sugeriram 3 grupos para águas subterrâneas do SAG no estado de São Paulo, visando facilitar as interpretações dos padrões de fluxo subterrâneo. Gil e Bonotto (2014) estudaram assinaturas dos isótopos estáveis de H, O e S em águas subterrâneas profundas do SAG na bacia do Paraná, entretanto não observaram relação entre maior empobrecimento isotópica em direção ao fluxo subterrâneo. Gastmans *et al.* (2016) caracterizaram química e isotopicamente um aquífero basáltico, na região nordeste do SASG. Galvão *et al.* (2017) estudaram um aquífero cárstico em Sete Lagoas (MG), classificando as águas subterrâneas locais como meteóricas, provenientes diretamente da precipitação local. Esses autores identificaram o período de recarga com contribuições de águas superficiais locais como limitado e demonstraram que as águas subterrâneas do aquífero cárstico ou fraturado, são provenientes de condições de recarga semelhantes. Gastmans *et al.* (2017) avaliaram o fluxo de águas subterrâneas através de estruturas geológicas no SAG. Martins *et al.* (2018) utilizaram informações hidrogeoquímicas e isotópicas para explicar a anomalia de fluoreto verificada em amostras de águas subterrâneas de São Paulo (SP). Esses pesquisadores associaram as maiores concentrações de fluoreto com sinais isotópicos  $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$  mais empobrecidos em águas subterrâneas de poços mais profundos com alta temperatura e as atribuíram à possível dissolução de fluorita presente nas falhas do aquífero fraturado.

Apesar dos isótopos estáveis da água terem se tornado uma ferramenta difundida e eficaz para caracterização de escoamento e recarga das águas subterrâneas, estes ainda não haviam sido empregados na porção do SAG explorada nesta área de estudo.

### **1.3. Tempo de residência das águas subterrâneas**

A utilização de traçadores ambientais com o objetivo de determinar a idade média das águas subterrâneas tem se difundido ao redor do mundo, tanto em pesquisas hidrológicas, quanto em investigações de rotina de qualidade da água, por fornecer uma caracterização mais completa do sistema de fluxo subterrâneo (Jurgens; Böhlke; Eberts, 2012).

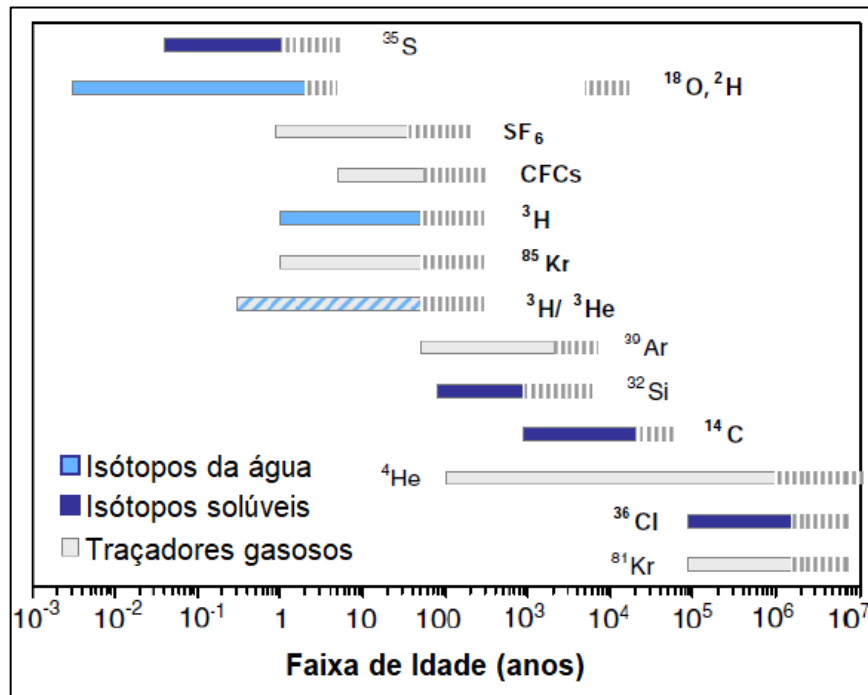
A determinação da idade média das águas subterrâneas, ou seja, a mistura das idades das águas presentes nos aquíferos, é relevante, uma vez que está relacionada ao potencial de renovação dos aquíferos. A avaliação desse potencial é importante para a política de gestão e conservação das águas subterrâneas para abastecimento público, visto que, a exploração de um recurso não renovável pode trazer sérias implicações políticas e sociais; por outro lado, a exploração de águas subterrâneas que fazem parte de um ciclo hidrológico moderno pode ser considerada uma ação potencialmente sustentável (Clark; Fritz, 1997).

Em uma análise sobre a idade da água subterrânea, alguns vieses são introduzidos: (i) os métodos de datação são controlados por processos físico-químicos ou biológicos e (ii) a mistura hidrodinâmica e a convergência dos caminhos de fluxo subterrâneo integram uma variedade de idades e origens de recarga (Clark; Fritz, 1997). Desta forma, o termo “idade” da água se refere, na realidade, ao tempo de residência médio das águas subterrâneas. Alguns modelos matemáticos (*lumped parameter models*), que consideram os efeitos de dispersão e mistura das águas subterrâneas no aquífero ou poço, foram desenvolvidos para serem utilizados na interpretação desses traçadores ambientais (Vogel, 1967; Eriksson, 1971; Maloszewski; Zuber, 1982; Amin; Campana, 1996; Böhhke; Denver, 1995 *apud* Jurgens; Böhlke e Eberts, 2012). Entretanto, considerando os objetivos presente trabalho, essas ferramentas não foram adotadas, sendo a abordagem qualitativa de comparação entre os períodos de residência médio das águas subterrâneas considerado suficiente para interpretação dos resultados.

Diversos traçadores de águas subterrâneas podem ser utilizados com a finalidade de datação de acordo com a escala temporal (Figura 2-1). Na prática, águas subterrâneas “modernas” são aquelas que foram recarregadas há poucas décadas, fazendo parte de um ciclo hidrológico recente ou ativo. Evidências obtidas a partir de outros métodos clássicos, incluindo: mapeamento geológico, flutuações sazonais nos níveis de água, variações geoquímicas ou isotópicas e poluição antrópica (ex. nitrato) são indicativos de um sistema de recarga ativo (Clark; Fritz, 1997). Entretanto, muitas vezes, esses métodos geram informações ambíguas e os traçadores ambientais podem ser utilizados como ferramenta para verificar a idade das águas subterrâneas.

Os núclídeos utilizados para datação de águas subterrâneas apresentam diferentes origens, sendo elas: (i) cosmogênicas ( $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{32}\text{Si}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{20}\text{Ar}$ ,  $^{81}\text{Kr}$ ); (ii) produção em subsuperfície ( $^4\text{He}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{81}\text{Kr}$ ); (iii) série do decaimento do  $^{138}\text{U}$  ( $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{U}$ ) e (iv) antropogênicas ( $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{129}\text{I}$ ).

**Figura 2-1.** Faixa de idade de diferentes tipos de traçadores ambientais para datação de águas subterrâneas.



Fonte: Newman (2010) – traduzido.

As razões isotópicas dos isótopos estáveis da água ( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ ), devido à forte correlação com a temperatura nas águas meteóricas, também podem inferir sobre a idade das águas subterrâneas. Isso se torna possível já que alterações dos padrões de temperatura e precipitação funcionam como base das mudanças climáticas (Clark; Fritz, 1997) ao longo do tempo. Assim, as águas subterrâneas podem apresentar sinais isotópicos semelhantes às águas meteóricas atuais, indicando que fazem parte de um sistema hidrológico moderno, ou manifestar grande empobrecimento nos sinais isotópicos e um distanciamento da curva meteórica global, utilizados para identificar “efeitos paleoclimáticos” nas águas subterrâneas (Clark; Fritz, 1997). Águas subterrâneas fósseis tipificam condições de recarga de processos meteóricos não mais existentes ou, simplesmente, por um fluxo subterrâneo lento em um sistema regional, que pode receber *inputs* modernos no ambiente de recarga (Clark; Fritz, 1997).

Nesse contexto, diversos traçadores são utilizados nos estudos hidrogeológicos, como  $\text{SF}_6$ , CFCs – CFC(11), CFC(12) e CFC(13); Halon-1301;  $^3\text{H}/^3\text{He}$ ;  $^{85}\text{Kr}$ ;  $^{14}\text{C}$  (Beyer *et al.*, 2017; Huang *et al.*, 2017; Robson; Webb, 2016; Lousada; Campos, 2011; Chacha *et al.*, 2018; Hoque; Burgess, 2012, dentre outros).

Em um reservatório de petróleo no Paquistão foi avaliado o fluxo de água no aquífero e a contribuição de água injetada no sistema, apresentando proporção de 67 a 80% desta segunda fonte (Ahmad *et al.*, 2003) através de  $^3\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ . Lousada e Campos (2011) realizaram a

datação das águas subterrâneas coletadas em meios porosos e fraturados, por meio de análises de  $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ , CFC e  $^3\text{H}$ , em que foi possível distingui-las entre águas jovens ou águas permanentes, mais antigas. Estes pesquisadores observaram uma diferença de 15 a 20 anos entre as amostras de águas subterrâneas.

Adar e Nativ (2003) em um deserto em Israel, estudaram a associação das razões isotópicas  $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{34}\text{S}$  para identificação de fontes de poluição das águas subterrâneas de um complexo industrial. Aeschbach-Hertig *et al.* (1998) em um aquífero próximo à Nova York, utilizaram análise da mistura de trítio e hélio triogênico ( $^3\text{H}/^3\text{He}$ ) com a combinação de traçadores (CFC,  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ) para estimar a concentração de  $\text{CO}_2$  antropogênico, assim como sua distribuição no oceano.

A investigação utilizando  $^{14}\text{C}$  e a isótopos estáveis realizada por Chacha *et al.* (2018) identificou em águas subterrâneas de um aquífero da Tanzânia, períodos de residência curtos (100 anos BP – *Before Present*) e longos (1.400 anos BP) e alertaram sobre a exploração sustentável, pois verificaram o declínio do nível de poços que requerem muitos anos para serem recarregados. Esses autores concluíram que as águas subterrâneas foram recarregadas no final da Época do Holoceno e estabeleceram uma tendência entre atividade de  $^{14}\text{C}$  e altitude. Estes resultados e a falta de correlação entre a atividade de  $^{14}\text{C}$  e profundidade do poço indicaram que a água dos poços era proveniente de um mesmo aquífero, mas explorados em diferentes profundidades ou camadas, devido as localizações dos filtros dos poços.

No presente estudo, foram abordadas apenas razões isotópicas dos isótopos estáveis da água ( $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$ ) e  $^{14}\text{C}$  a fim de alcançar os objetivos propostos. Várias melhorias têm sido empregadas à essa técnica, que atualmente é amplamente utilizada em estudos hidrogeológicos, particularmente em estudos sobre recarga e idade média de águas subterrâneas. Tais estimativas de idade média variam de jovens (100 a 1.000 anos BP) a águas subterrâneas antigas (1.000 a milhões de anos) (Bakari *et al.*, 2012; Gleeson *et al.*, 2016; Stewart, 2012).

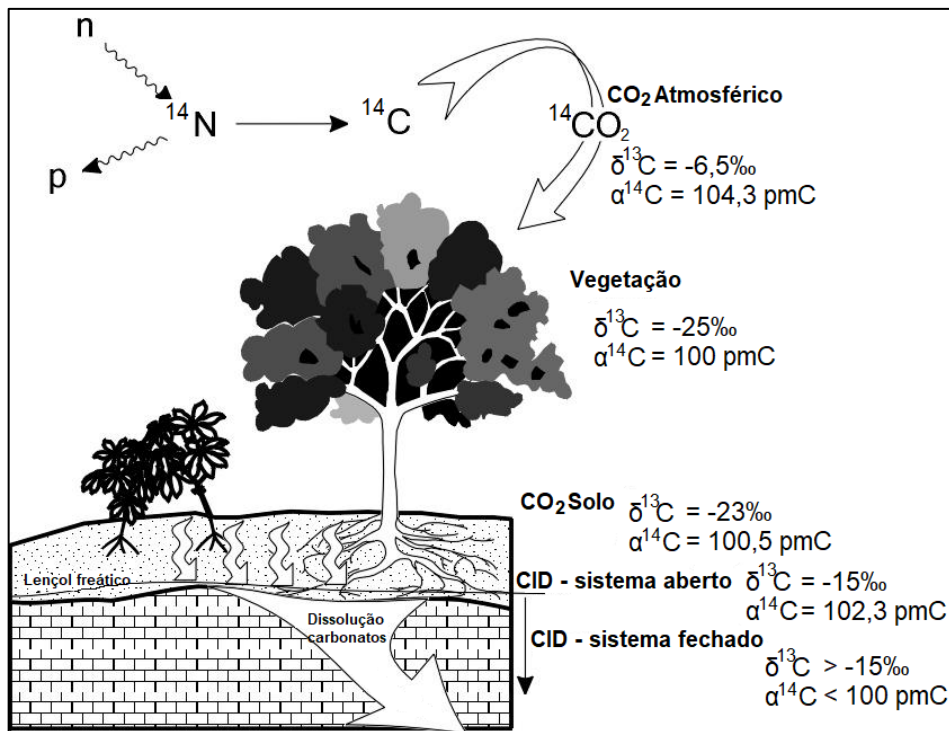
O método de datação de águas subterrâneas utilizando o radiocarbono  $^{14}\text{C}$  baseia-se na incorporação do  $^{14}\text{C}$  derivado da atmosfera (na forma de  $^{14}\text{CO}_2$ ) a partir do decaimento do carbono fixado no solo pelo processo de fotossíntese da biomassa e sua mistura com águas meteóricas e oceânicas (Figura 2-2 – Clark; Fritz, 1997). O radiocarbono presente no solo pode ser incorporado na solução como carbono inorgânico dissolvido ( $\text{CID} = \text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ) ou carbono orgânico dissolvido (COD). Enquanto a água da chuva contém  $^{14}\text{CO}_2$  proveniente da atmosfera, é o caminho através do solo que fornece o sinal de radiocarbono para as águas subterrâneas de recargas (Clark; Fritz, 1997), sendo que um conjunto de processos –



fotossíntese, respiração no solo, dissolução de minerais envolvendo carbonatos e decaimento radioativo – são responsáveis por influenciar na composição do radiocarbono na água.

Águas subterrâneas “modernas” apresentam atividade de radiocarbono maiores que 100 pmC (porcentagem de carbono moderno), permitindo o reconhecimento de adição de radiocarbono ao sistema e de águas subterrâneas “muito jovens” (Clark; Fritz, 1997). Assume-se que a atividade inicial do  $^{14}\text{C}$  é 100 pmC, fornecendo uma idade não corrigida, entretanto, isso ignora as reações geoquímicas subsequentes ao início do ponto de recarga da água subterrânea e ao longo dos caminhos de fluxo.

**Figura 2-2.** Caminho e fracionamento das razões isotópicas  $^{14}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$  no  $\text{CO}_2$  durante processos de fotossíntese, respiração no solo e dissolução de carbonatos nas águas subterrâneas. Padrão  $\alpha^{14}\text{C}$  considerado = 100 pmC – porcentagem de carbono moderno – calibrado para o cultivo de árvores em 1980.



Fonte: Clark e Fritz (1997) – traduzido.

É importante que as informações obtidas pelos traçadores utilizados para datação sejam interpretadas em conjunto com os parâmetros físicos/químicos das águas subterrâneas e com as características hidrogeológicas e hidráulicas dos sistemas aquíferos em estudo.

#### 1.4. Elementos terras raras

##### *Características gerais, distribuição na crosta terrestre e mineralogia*

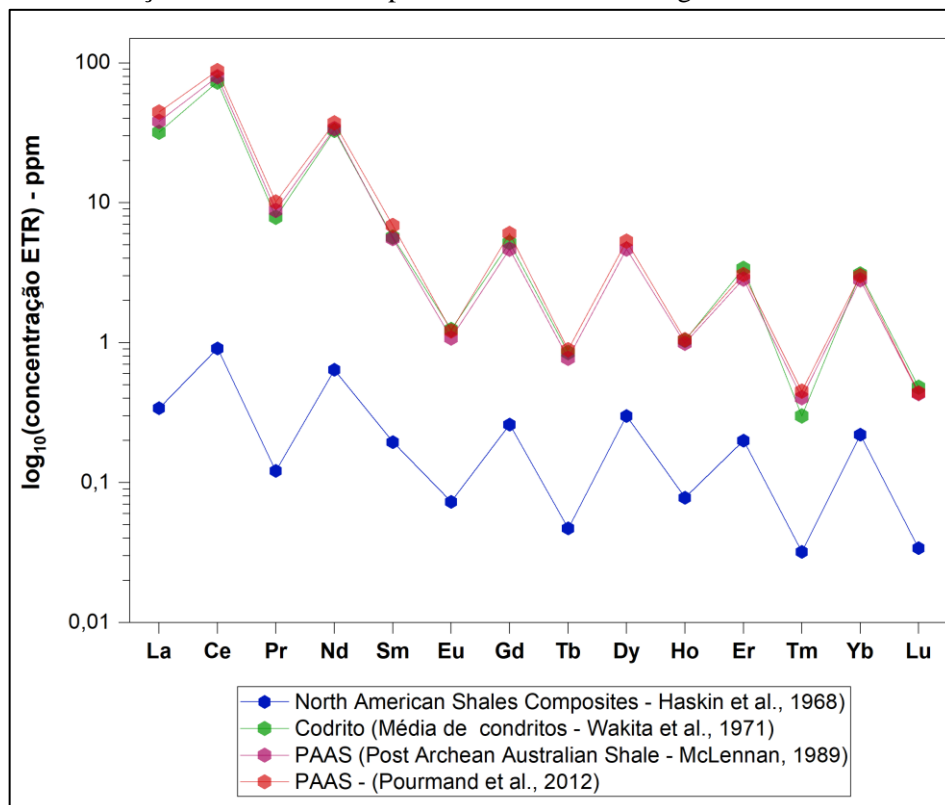
Os elementos terras raras (ETR), série dos lantanídeos na tabela periódica, tornaram-se uma importante ferramenta em estudos envolvendo traçadores de processos geoquímicos na Terra (Johannesson, 2005). O grupo dos “elementos terras raras” é definido pela IUPAC (2005) como o conjunto de 17 elementos metálicos composto por 15 lantanídeos (Ln), escândio (Sc) e o ítrio (Y). Compreendem a série de metais com números atômicos de 57 a 71: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu). Os membros de baixo número atômico da série (57 – 61) são denominados ETR leves, os elementos de número atômico intermediários (62 – 65) são denominados ETR intermediários e os de número atômico maiores (66 – 71) são conhecidos como ETR pesados (Henderson, 1984; Viera, 1997; Schüller *et al.*, 2011). Os ETR representam cerca de 0,01% da massa de todos os elementos na crosta terrestre (Hu *et al.*, 2006) e foram identificados no final dos séculos 18 e início do século 19 (Gerasimovsky, 1959; Weeks *et al.*, 1968), o que exigiu grandes esforços para sua separação, devido as características químicas semelhantes entre si. Embora o termo “terras raras” seja amplamente utilizado, alguns autores o tratam como um equívoco, pois essa proporção é muito superior em ordens de magnitude que outros grupos de elementos, como os metais preciosos (Long *et al.*, 2010).

Algumas propriedades químicas similares entre os ETR, como carga e raios iônicos, os conferem comportamentos únicos e intrínsecos dessa série de elementos (Moeller, 1975; Johannesson, 2005), viabilizando sua utilização como traçadores geológicos naturais. A ocorrência de maior estabilidade dos ETR na natureza é predominantemente como cátions trivalentes. As formas tetravalentes e bivalentes também são possíveis para alguns lantanídeos (Henderson, 1984), mas apenas  $Ce^{4+}$  e  $Eu^{2+}$  são estáveis o suficiente para se manterem em sistemas naturais (Cotton, 2006). Pequenas diferenças nos comportamentos dessa série são decorrentes da pequena, mas significativa, diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico do elemento (Figueiredo, 1985; Cotton, 2006), caracterizando a “contração lantanídea”. Destaca-se que a contração lantanídea é responsável pelo fracionamento dos elementos, que produzem abundâncias relativas distintas e regulares entre si, proporcionando a compreensão de comportamentos físicos-químicos dos ETR nos diversos ambientais aos quais pertencem (Johannesson, 2005).

Naturalmente, um comportamento químico regular dos ETR em amostras da crosta terrestre é que os elementos atômicos pares são mais estáveis (e abundantes) que os de número atômicos ímpares (Kabata-Pendias; Pendias, 2001), sendo essa uma herança da nucleossíntese do Universo. O nome desse efeito é Oddo-Harkins, que confere um padrão uniforme de

distribuição das abundâncias desses elementos, sendo observados em diversos tipos litológicos. O formato de “zig-zag” ou “serra” dos ETR ilustrados nos diagramas de composição-abundância (Figura 2-3), em que as concentrações individuais são ligadas entre si por segmentos de reta, retrata essa uniformidade e decorre de processos de mistura e/ou homogeneização dos diversos padrões produzidos na diferenciação magmática (McLennan, 1989).

**Figura 2-3.** Diagramas composição-abundância de alguns materiais padrões utilizados como referências. Concentrações dos elementos apresentadas em escala logarítmica.



Fonte: Autor (2019).

Os ETR podem estar presentes em todos os tipos de rocha (Kabata-Pendias; Pendias, 2001), mas não ocorrem naturalmente como metais individuais, sendo encontrados em uma grande gama de minerais acessórios, incluindo fosfatos, carbonatos, fluoretos, silicatos, óxidos e compostos halogenados (Clark, 1984; Balaram, 2019) em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas (Taylor; McLennan, 1985) (Tabela 2-1). Os minerais monazita, bastnasita e xenotímio são as fontes mais importantes destes elementos, sendo responsáveis por compor 95% das reservas mundiais conhecidas (Mello *et al.*, 1994). Os dois primeiros, são fontes de ETRs leves, assim como xenotímio e argilominerais portadores de ETR adsorvidos sob forma iônica, produzem especialmente ETRs pesados (Martins *et al.*, 2014).

**Tabela 2-1.** Nomes e fórmulas de alguns dos principais minerais que contém elementos terras raras em depósitos de ETR.

| Mineral              | Fórmula química   |
|----------------------|---|
| Allanita             | $(Y, Ln, Ca)_2(Al, Fe^{3+})_3(SiO_4)_3(OH)$                 |
| Apatita              | $(Ca, Ln)_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$                             |
| Bastnasita           | $(Ln, Y)(CO_3)F$  |
| Eudialita            | $Na_4(Ca, Ln)_2(Fe^{2+}, Mn^{2+}, Y)ZrSi_8O_{22}(OH, Cl)_2$ |
| Fergusonita          | $(Ln, Y)NbO_4$  |
| Gitinsita            | $CaZrSi_2O_7$   |
| Imorita              | $Y_2(SiO_4)(CO_3)$  |
| Kainosita            | $Ca_2(Y, Ln)_2Si_4O_{12}(CO_3).H_2O$                        |
| Loparita             | $(Ln, Na, Ca)(Ti, Nb)O_3$                                   |
| Monazita             | $(Ln, Th)PO_4$  |
| Mosandrita           | $(Na, Ca)Ca_3Ln(Ti, Nb, Zr)(Si_2O_7)_2(O, OH, F)_4$         |
| Parisita             | $Ca(Ln)_2(CO_3)_3F_2$                                       |
| Pirocloro            | $(Ca, Na, Ln)_2Nb_2O_6(OH, F)$                              |
| Rinquita (rincolita) | $(Ca, Ln)_4Na(Na, Ca)_2Ti(Si_2O_7)_2(O, F)_2$               |
| Steenstrupina        | $Na_{14}Ln_6Mn_2Fe_2(Zr, Th)(Si_6O_{18})_2(PO_4)_7.3H_2O$   |
| Synchysita           | $Ca(Ln)(CO_3)_2F$   |
| Xenotímio            | $YPO_4$   |
| Zircão               | $(Zr, Ln)SiO_4$   |

Fonte: Dostal (2017).

Nas rochas ígneas, principalmente, clinopiroxênio e anfibólios cálcicos podem conter ETR e plagioclásio (feldspato cálcico); feldspato potássico; piegeonita; ortopiroxênio e biotita podem conter ETR em menores proporções. Nas rochas sedimentares, os minerais de argila, provenientes do intemperismo de minerais primários, podem estar mais associados a presença de ETR, em comparação ao quartzo e minerais carbonáticos. Ressalta-se que os argilominerais são originados, principalmente, do intemperismo da série de feldspatos (cálcicos e potássicos).

Este contexto justifica a distribuição e produção mineral irregular dos elementos terras raras ao redor do mundo. Embora ainda pouco explorado no país, o Brasil, assim como o Vietnã, possui a segunda maior reserva mundial de ETR (19%), atrás somente da China (39%) (Gambogi, 2019) (Tabela 2-2). Os ETR se tornaram fundamentais para o nosso mundo devido às suas incomparáveis propriedades magnéticas, fosforescentes e catalíticas, sendo imprescindíveis em aplicações de alta tecnologia de eletrônicos, como telefones celulares;

baterias recarregáveis e televisores; lâmpadas LED e turbinas eólicas, entretanto, sua disposição inadequada favorece sua disponibilização significativa junto a outros elementos tóxicos no subsolo e nas águas subterrâneas (Balaram, 2019). Isso fundamenta e justifica sua utilização como ferramenta em estudos na temática ambiental.

**Tabela 2-2.** Reservas e produção mineral de ETR no mundo.

| Países               | Reservas           | Produção mineral      |                |
|----------------------|--------------------|-----------------------|----------------|
|                      |                    | 2017                  | 2018           |
|                      |                    | ..... toneladas ..... |                |
| China                | 44.000.000         | 105.000               | 120.000        |
| Brasil               | 22.000.000         | 1.700                 | 1.000          |
| Vietnã               | 22.000.000         | 200                   | 400            |
| Rússia               | 12.000.000         | 2.600                 | 2.600          |
| Índia                | 6.900.000          | 1.800                 | 1.800          |
| Austrália            | 3.400.000          | 19.000                | 20.000         |
| EUA                  | 1.400.000          | -                     | 15.000         |
| Malásia              | 30.000             | 180                   | 200            |
| Myanmar              | n.d.               | n.d.                  | 5.000          |
| Burundi              | n.d.               | -                     | 1.000          |
| Tailândia            | n.d.               | 1.300                 | 1.000          |
| Outros               | 4.400.000          | -                     | -              |
| <b>Total mundial</b> | <b>116.130.000</b> | <b>131.780</b>        | <b>168.000</b> |

Fonte: Gambogi (2019) – traduzido de arquivos publicados pela USGS. n.d.: não disponível; -: zero.

### ***Interação água-rocha e assinaturas geológicas dos elementos terras-raras***

O comportamento químico singular e coerente dos ETR os torna atrativos no que tange a estudos sobre sua determinação, concentração e comportamento químico nas formações geológicas (Henderson, 1984; Taylor; McLennan, 1985; Elderfield, 1988). A princípio, foram amplamente utilizados em estudos envolvendo análises dos processos geoquímicos de petrogênese de rochas, processos de adsorção, solubilidade e complexação em águas marinhas (Bryne; Kim, 1990; Dzombak; Morel, 1990; Elderfield *et al.*, 1990; Klinkhammer *et al.*, 1983).

Posteriormente, os ETR passaram a ser utilizados como uma importante ferramenta em estudos sobre a origem das águas subterrâneas, sendo possível atribuir sua presença principalmente às rochas através das quais percorreram (Smedley, 1991 *apud* Johannesson, 2005; Johannesson; Stetzenbach; Hodge, 1997). Sabe-se que uma das principais descobertas resultantes de investigações prévias de ETR em águas subterrâneas são as similaridades observadas entre os padrões de ETR nas águas subterrâneas e nas rochas dos aquíferos normalizados (Tang; Johannesson, 2005). São essas similaridades precisas dos padrões de ETR

entre as águas subterrâneas e as rochas dos aquíferos associados que destacam a habilidade desses elementos traçadores como ferramenta de estudos sobre a interação água-rocha (Tang; Johannesson, 2005).

O interesse da utilização de ETR em estudos hidrogeoquímicos é devido à interação das águas subterrâneas com as rochas, o que possibilita o entendimento sobre o fluxo das águas subterrâneas (De Boer *et al.*, 1996; Banks *et al.*, 1999; Möller *et al.*, 2000, Tang; Johannesson, 2005), através de assinaturas típicas que se assemelham às rochas do reservatório (Banner *et al.*, 1989; Smedley, 1991 *apud* Johannesson, 2005), ou do caminho percorrido (Fee *et al.*, 1992; Johannesson; Stetzenbach; Hodge, 1997). As concentrações e padrões dos ETR são, fundamentalmente, controladas pela composição das rochas (e minerais) por onde as águas fluem, sofrendo variações pelos processos de complexação, solubilização diferencial de minerais e reações de adsorção e precipitação (Johannesson; Lyons, 1994; Johannesson *et al.*, 1994; Johannesson; Zhou, 1999 *apud* Johannesson, 2005).

Associado a isso, surgem as interações entre os ETR e as características do meio em que se inserem, sob diferentes formas e equilíbrios químicos, complexados a outros compostos ou adsorvidos às superfícies coloidais. As reações decorrentes do escoamento das águas subterrâneas são dependentes de suas propriedades químicas; composição mineralógica do aquífero e o trajeto de escoamento; características das áreas superficiais reativas; temperatura e do fluxo das águas subterrâneas (Condie *et al.*, 1995; Yan *et al.*, 2001; Bau *et al.*, 2004). A química das águas subterrâneas é determinante sobre as espécies dos ETR, portanto, alterações destes parâmetros químicos ao longo dos caminhos de fluxo, podem alterar o comportamento dos ETR (Tweed *et al.*, 2006). Alguns fatores se destacam como controladores dos processos químicos e físico-químicos envolvendo ETR: características dos elementos (raio e força iônica); parâmetros hidroquímicos – pH, condutividade elétrica e condição de potencial redox – (Goldstein; Jacobsen, 1988); espécies iônicas na água – íons carbonatos (Johannesson *et al.*, 1997, 1999, 2000), sulfatos (Johannesson *et al.*, 1996) e fosfatos (Lee; Byrne, 1992) e mineralogia do aquífero.

As concentrações de ETR em amostras de água ou de rocha geralmente são apresentadas em diagramas de abundância, nos quais as concentrações são normalizadas a um valor de referência e expressas em escala logarítmica para a base dez do valor. É importante lembrar que os valores absolutos da razão agregam fatores de diluição desconhecidos e, portanto, os padrões de cada um dos ETR devem ser sempre analisados e interpretados em conjunto (Wood; Shannon; Baker, 2005). Existem vários padrões de referência para a normalização da composição dos ETR: condrito médio (Wakita; Rey; Schmitt, 1971), NASC (Haskin *et al.*,

1968), PAAS (McLennan, 1990 e Pourmand; Dauphas; Ireland, 2012) (Figura 2-3 e Tabela 2-3). Contudo, a normalização visa eliminar a variação de abundância entre elementos de números atômicos pares e ímpares e permitir a identificação de fracionamentos dos ETR relativos ao padrão adotado.

**Tabela 2-3.** Diagramas composição-abundância de alguns materiais padrões utilizados como referências internacionais. Concentrações dos elementos apresentadas em escala logarítmica.

| Concentração<br>(ppm) | NASC ( <i>North American Shales Composites</i> ) |  | Codrito                     |                 | PAAS ( <i>Post Archean Australian Shale</i> ) |  |
|-----------------------|--|--|-----------------------------|-----------------|---|--|
|                       | Haskin <i>et al.</i> (1971)                      |  | Wakita <i>et al.</i> (1971) | McLennan (1989) | Pourmand <i>et al.</i> (2012)                 |  |
| <b>La</b>             | 0,34   |  | 32,00                       | 38,20           | 44,56   |  |
| <b>Ce</b>             | 0,91   |  | 73,00                       | 79,60           | 88,25   |  |
| <b>Pr</b>             | 0,12   |  | 7,90                        | 8,83            | 10,15   |  |
| <b>Nd</b>             | 0,64   |  | 33,00                       | 33,90           | 37,32   |  |
| <b>Sm</b>             | 0,20   |  | 5,70                        | 5,55            | 6,88  |  |
| <b>Eu</b>             | 0,07   |  | 1,24                        | 1,08            | 1,22  |  |
| <b>Gd</b>             | 0,26   |  | 5,20                        | 4,66            | 6,04  |  |
| <b>Tb</b>             | 0,05   |  | 0,85                        | 0,77            | 0,89  |  |
| <b>Dy</b>             | 0,30   |  |                             | 4,68            | 5,33  |  |
| <b>Ho</b>             | 0,08   |  | 1,04                        | 0,99            | 1,05  |  |
| <b>Er</b>             | 0,20   |  | 3,40                        | 2,85            | 3,08  |  |
| <b>Tm</b>             | 0,03   |  | 0,30                        | 0,41            | 0,45  |  |
| <b>Yb</b>             | 0,22   |  | 3,10                        | 2,82            | 3,01  |  |
| <b>Lu</b>             | 0,03   |  | 0,48                        | 0,43            | 0,44  |  |

Comparando os possíveis desvios das concentrações de ETR com o *trend* geral pode-se identificar anomalias positivas (quando acima da linha de tendência) ou negativas (abaixo da linha de tendência) e enriquecimento/empobrecimento das abundancias de ETR leves ou pesados. Nos estudos hidrogeoquímicos as anomalias geralmente verificadas são dos elementos Ce e Eu, calculadas geometricamente conforme os exemplos a seguir, definidas por Taylor e McLennan (1985):

$$\left(\frac{Ce}{Ce^*}\right)_N = \left(\frac{Ce}{(La \times Pr)^{0,5}}\right)_N \quad \left(\frac{Eu}{Eu^*}\right)_N = \left(\frac{Eu}{(Sm \times Gd)^{0,5}}\right)_N \quad \text{Equação 2-2}$$

Em que:  $(Ce/Ce^*)_N$  e  $(Eu/Eu^*)_N$  são anomalias calculadas utilizando as concentrações de seus elementos vizinhos normalizadas pelas concentrações de uma amostra de referência padrão (sufixo N, subscrito).

Outra forma de avaliar e comparar a distribuição dos ETR é através da razão entre elementos leves e pesados, em que um elemento leve e um pesado são selecionados para representar essas diferentes classes. Para tanto, utilizam-se valores de concentração normalizados por um padrão de referência. Com essa razão torna-se possível estimar o fracionamento entre ETR leves e pesados, reflexo de seus minerais de origem e dos processos

químicos que ocorrem durante a interação água-rocha. Geralmente os elementos utilizados para esse cálculo são La e Yb, sendo a razão  $(La/Yb)_N$  utilizada para comparar amostras.

A mensuração das concentrações em solução de cada ETR nas águas naturais reflete a competição entre as fases sólidas e a solução, por meio de processos de adsorção ou complexação no ambiente subterrâneo, sendo importante a avaliação da tendência dos ETR permanecerem na solução *versus* sua tendência a adsorver em sítios de superfície (minerais) dentro do aquífero (Johannesson; Stetzenbach; Hodge, 1997). As espécies desses elementos em solução, geralmente, apresentam carga iônica positiva trivalente ( $3^+$ ), o que resulta em afinidade de adsorção em sítios negativos, como superfícies doadoras de elétrons (*O-donor surfaces*, em inglês) (Johannesson; Stetzenbach; Hodge, 1997). Esses sítios de superfície são verificados em óxidos e hidróxidos ferromagnesianos, superfícies orgânicas, partículas coloidais, minerais de argila e microrganismos, conforme já citados. A afinidade por essas superfícies diminui com o aumento do número atômico, explicada pela contração lantanídea, ou seja, ETR leves apresentam maior afinidade por sítios doadores de O do que os ETR pesados (Johannesson; Stetzenbach; Hodge, 1997).

Outro processo associado a especiação química é a complexação entre ETR e íons livres (principalmente carbonatos), aumentando a concentração de complexos fortes em solução formados principalmente com ETR pesados, como  $LnCO_3^+$ ,  $Ln(CO_3)_2^-$  (Sholkovitz *et al.*, 1995; Johannesson; Stetzenbach; Hodge, 1997). Assim, geralmente, os ETR leves são encontrados preferencialmente adsorvidos nas superfícies enquanto os ETR pesados ficam complexados com íons carbonatos em solução (Gaillardet; Viers e Dupré, 2014).

Avaliar os processos competitivos dos ETR entre complexação em solução com íons carbonatos e adsorção às superfícies doadoras de elétrons, inerentes ao ambiente subterrâneo, torna-se importante para compreender os padrões de distribuição e distinguir as origens e possíveis misturas das águas subterrâneas. Trabalhos pioneiros evidenciaram que os materiais dos aquíferos (rochas e sedimentos) são as fontes primárias de ETR nas águas subterrâneas e, em alguns casos, os padrões de distribuição de ETR nas águas se assemelham aos das rochas presentes nos aquíferos pelos quais fluem (Banner *et al.*, 1989; Smedley, 1991; Fee *et al.*, 1992; Gosselin *et al.*, 1992 *apud* Johannesson, 2005; Möller, 2000).

A partir da análise dos padrões de distribuição dos ETR em dados normalizados com os sedimentos de origem é possível inferir sobre qual(is) aquífero(s) imprime(m) assinaturas de ETR na água subterrânea em análise. Uma aplicação desta interpretação foi conduzida por Zhou *et al.* (2005), demonstrando por meio de experimentos de lixiviação, que os lixiviados podem apresentar assinaturas de ETR similares às das rochas dos aquíferos por onde fluem, sem que



haja fracionamento dos ETR durante processos de intemperismo e lixiviação. Esses autores indicaram que padrões de distribuição planos (próximos a uma reta horizontais) de ETR representam a ocorrência em soluções lixiviadas, necessariamente, nas mesmas proporções em que ocorrem nas respectivas rochas hospedeiras (Zhou *et al.*, 2005).

Em relação à variação na abundância dos ETR, alguns estudos demonstram que os padrões de fracionamento dos ETR ocorrem, majoritariamente, no final do trajeto do escoamento de águas subterrâneas, próximo às zonas de descarga (Banner *et al.*, 1989). Entretanto, outros pesquisadores se referem às águas subterrâneas como sendo uma herança da composição das rochas de seus aquíferos nas zonas de recarga, e que, seu fracionamento ocorre no decorrer do fluxo através do gradiente de escoamento. Johannesson *et al.* (2005) constataram que as reações geoquímicas verificadas ao longo do fluxo subterrâneo, influenciadas na distribuição e concentração de ligantes de complexação nos sítios de adsorção das superfícies dos aquíferos e no pH da água subterrânea, desempenham um papel crítico no controle das concentrações e padrões de fracionamento dos ETR nos aquíferos. As reações de adsorção/complexação e alterações do meio ocasionadas pelo intemperismo, podem alterar as concentrações dos ETR e os padrões de fracionamento no ambiente subterrâneo (Johannesson, 1999; Leybourne *et al.*, 2000; Möller *et al.*, 2003).

Em um estudo envolvendo ETR ao longo dos caminhos de fluxos subterrâneos, Tang e Johannesson (2005) identificaram variações nas concentrações de ETR nas águas subterrâneas provenientes de dois aquíferos (*Carrizo sand aquifer* e *Upper Floridan carbonate aquifer*). Esses autores verificaram um padrão de enriquecimento de ETR pesados em águas subterrâneas nas áreas de recarga de ambos aquíferos ou um padrão de distribuição plana de ETR nas águas em direção ao menor gradiente hidráulico, indicando diferentes origens e formas de interação água-rocha.

Omonona e Okogbue (2017), em um estudo da geoquímica de ETR em diferentes aquíferos da Nigéria, verificaram o enriquecimento das águas subterrâneas em ETR leves, atribuído ao intemperismo dos minerais de origem, em condições de oxidação. Os enriquecimentos de ETR pesados foram atribuídos as reações de complexação, processos de dessorção e re-adsorção, durante o intemperismo químico em condições de redução.

Zhuravlev *et al.* (2016) observaram que a proporção relativa entre a concentração total de ETR e a concentração de cálcio pode ser utilizada como um indicador do processo de intemperismo. Essa conclusão foi atribuída ao aumento da dissolução da calcita durante o intemperismo, assim como a lixiviação de ETR devido à formação de bicarbonatos.

Uma larga escala de concentração, com grande variação nos valores de  $\Sigma\text{ETR}$  (7,5 a 516  $\text{ng L}^{-1}$ ) pôde ser verificada pelos pesquisadores Biddau *et al.* (2009). Estes atribuíram às rochas carbonáticas a maior concentração desses elementos nos aquíferos, verificadas na maior presença de partículas sólidas dissolvidas e no mês de maior escoamento das águas subterrâneas.

Nesse contexto, assume-se que o emprego de ETR como traçadores geológicos possibilita caracterização detalhada sobre a trajetória e a origem de diversos recursos ambientais, como as águas subterrâneas.

O objetivo principal deste trabalho foi estudar as origens das águas subterrâneas de São Carlos – SP com o propósito de identificar áreas de recarga e as influências geológicas promovidas pela interação água-rocha nos sistemas aquíferos, utilizando traçadores naturais (isótopos estáveis da água e ETR). Além disso, outro objetivo complementar foi estimar a idade das águas subterrâneas do SAG.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

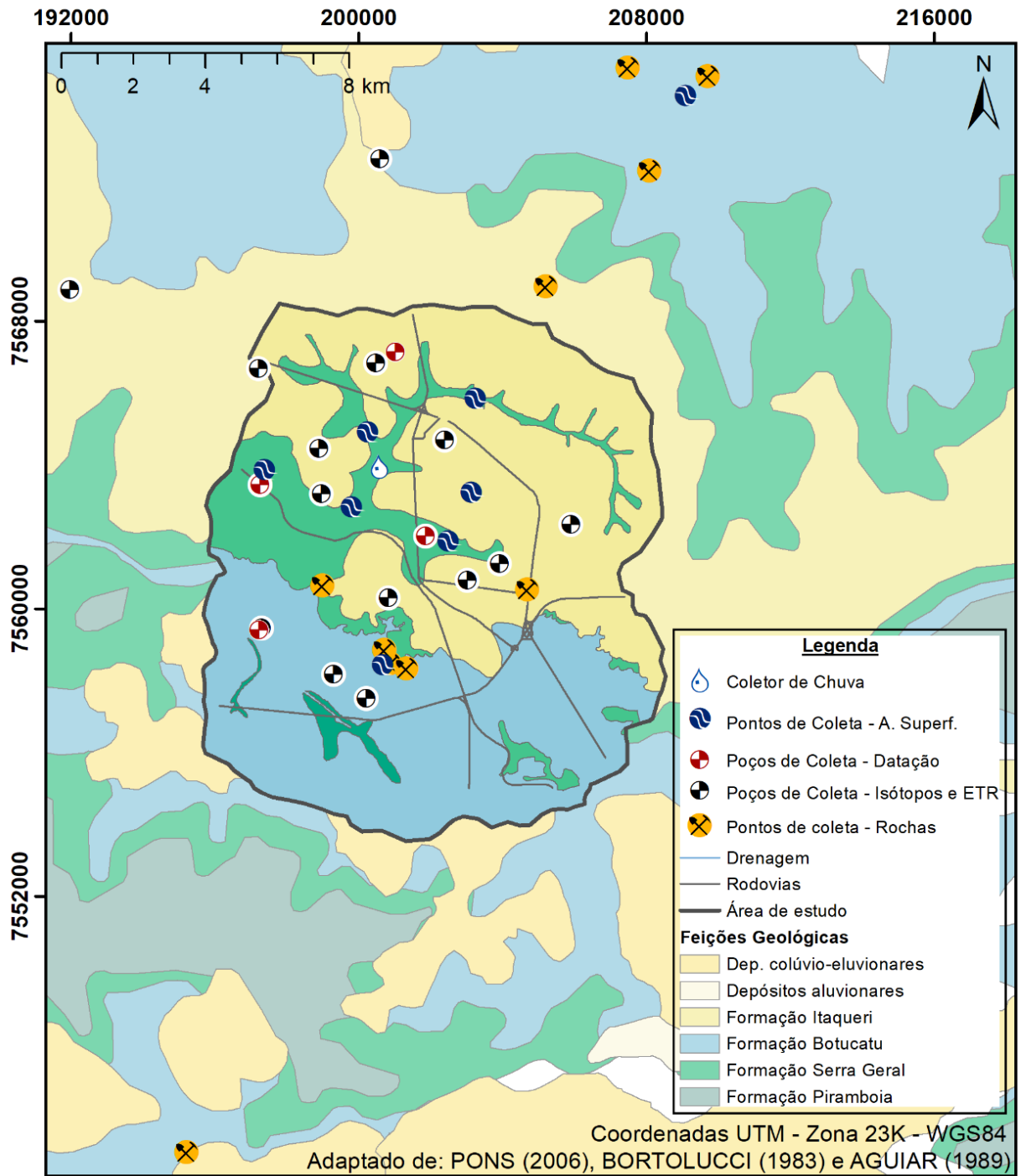
### **2.1. Amostragem e caracterização química e física de amostras de águas (subterrâneas, superficiais e de precipitação)**

Foram conduzidas seis campanhas de coletas (27/03/2018, 12/04/2018, 17/04/2018, 17/09/2018, 25/09/2018 e 22/04/2019) de águas subterrâneas em 18 poços profundos utilizados para abastecimento público de São Carlos (SP, Brasil) (Figura 2-4 e Tabela 2-4). Os poços amostrados nessa etapa do trabalho foram selecionados considerando aspectos hidroquímicos (Capítulo 1), geológicos e espaciais, de forma a se obter um grupo de amostras de águas subterrâneas representativo da heterogeneidade hidrogeológica da área de estudo. Além dos poços caracterizados hidroquimicamente no Capítulo 1, um novo poço foi incorporado nesse conjunto amostral (Miguel Abdelnur), por estar localizado em uma região estratégica e por apresentar composição química distinta dos demais, considerados relevantes para os objetivos deste estudo. Para tanto, foi utilizado mesmo procedimento utilizando célula de fluxo já descrito detalhadamente em capítulo anterior.

Foram medidos *in situ* os seguintes parâmetros: pH, ORP, temperatura (T), condutividade elétrica (CE), oxigênio dissolvido e turbidez. 1 L de cada amostra de água subterrânea foi coletado para nova caracterização hidroquímica, que foram armazenados em garrafas plásticas de mesmo volume e mantidas em ambiente térmico contendo gelo. Essas

amostras foram conduzidas para o Laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (SHS/EESC/USP).

**Figura 2-4.** Principais feições geológicas da área de estudo e os pontos de amostragem de águas subterrâneas (poços profundos), águas superficiais, águas pluviais e amostras de rochas.



Autor (2019).

**Tabela 2-4.** Sumário das amostras utilizadas no estudo de traçadores: razões isotópicas da água ( $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$ ), elementos terras raras (ETR) e radioisótopo  $^{14}\text{C}$  e datas das coletas.

| <b>Id. amostra</b> | <b>Matriz e detalhamento</b>                             | <b>Data(s) da(s) coleta(s)</b>       | <b>Análises</b>  |
|--------------------|--|--------------------------------------|--|
| Antenor Garcia     | Água subterrânea   | 17/04/2018 / 25/09/2018              | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR                   |
| Azulville          | Água subterrânea   | 12/04/2018 / 25/09/2018              | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR                   |
| Boa Vista          | Água subterrânea   | 25/09/2018 / 25/09/2018              | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR                   |
| Cidade Aracy       | Água subterrânea   | 17/04/2018 / 25/09/2018              | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR                   |
| Cruzeiro do Sul    | Água subterrânea   | 17/04/2018 / 25/09/2018              | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR                   |
| Douradinho         | Água subterrânea   | 12/04/2018 / 25/09/2018              | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR                   |
| Embaré             | Água subterrânea   | 27/03/2018 / 18/09/2018              | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR                   |
| Jockey Club        | Água subterrânea   | 18/09/2018 / 18/09/2018              | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR                   |
| Miguel Abdelnur    | Água subterrânea   | 25/09/2018 / 25/09/2018 / 22/04/2019 | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR / $^{14}\text{C}$ |
| Nova Estância      | Água subterrânea   | 27/03/2018 / 18/09/2018              | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR                   |
| Parque Faber II    | Água subterrânea   | 18/09/2018 / 18/09/2018 / 22/04/2019 | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR / $^{14}\text{C}$ |
| Parque Faber III   | Água subterrânea   | 27/03/2018 / 18/09/2018              | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR                   |
| Parque Fehr        | Água subterrânea   | 18/09/2018 / 18/09/2018              | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR                   |
| Santa Eudóxia      | Água subterrânea   | 17/04/2018 / 25/09/2018              | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR                   |
| Santa Felícia      | Água subterrânea   | 27/03/2018 / 18/09/2018              | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR                   |
| Tutóia do Vale     | Água subterrânea   | 17/04/2018 / 25/09/2018              | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR                   |
| Vila Alpes         | Água subterrânea   | 25/09/2018 / 25/09/2018              | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR                   |
| Village Dahma      | Água subterrânea   | - / - / 22/04/2019                   | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR / $^{14}\text{C}$ |
| Vital Brasil       | Água subterrânea   | 12/04/2018 / 25/09/2018 / 22/04/2019 | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ / ETR / $^{14}\text{C}$ |
| ASp1               | Água superficial - Córrego do Monjolinho                 | 11/02/2018                           | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$                         |
| ASp2               | Água superficial - Córrego do Mineirinho                 | 11/02/2018                           | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$                         |
| ASp3               | Água superficial - Córrego Santa M <sup>a</sup> Madalena | 11/02/2018                           | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$                         |
| ASp4               | Água superficial - Córrego do Monjolinho                 | 11/02/2018                           | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$                         |
| ASp5               | Água superficial - Córrego do Gregório                   | 11/02/2018                           | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$                         |
| ASp6               | Água superficial - Represa do 29                         | 11/02/2018                           | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$                         |
| ASp7               | Água superficial - Córrego da Água quente                | 11/02/2018                           | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$                         |
| ASp8               | Água superficial - Córrego do Tijuco Preto               | 11/02/2018                           | $^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$                         |
| R1                 | Rocha - basalto FSG                                      | 16/07/2018                           | ETR  |
| R2                 | Rocha - arenito silicificado FB                          | 16/07/2018                           | ETR  |
| R3                 | Rocha - arenito FB                                       | 16/07/2018                           | ETR  |
| R4                 | Rocha - arenito FB                                       | 16/07/2018                           | ETR  |
| R5                 | Rocha - sedimentos FP (R5-C1 a R5-C6)                    | 16/07/2018                           | ETR  |
| R6                 | Rocha - arenito FI                                       | 16/07/2018                           | ETR  |
| R8                 | Solo   | 16/07/2018                           | ETR  |
| R9                 | Solo vermelho  | 16/07/2018                           | ETR  |
| R10                | Rocha - basalto (predeira Bandeirantes)                  | 16/07/2018                           | ETR  |
| R11                | Rocha - basalto (predeira Pcinnin)                       | 16/07/2018                           | ETR  |
| R12                | Rocha - basalto com amígdalas                            | 16/07/2018                           | ETR  |
| R13                | Rocha - arenito (sedimento Cenozóico)                    | 16/07/2018                           | ETR  |

As amostras foram filtradas por membranas de nitrato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro utilizando bomba a vácuo e, a seguir, foram caracterizadas quimicamente (APHA, 2012; HACH, 1992). A caracterização química e física das águas subterrâneas foi conduzida para a obtenção dos mesmos parâmetros descritos no capítulo 1 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ba}$  e  $\text{Al}$ ). Como a discussão dos elementos

maiores e caracterização hidroquímica já foi apresentada detalhadamente (Capítulo 1), e, visto a pequena variação observada desses parâmetros ao longo do período amostral, os resultados desta etapa encontram-se disponíveis nos Apêndices (Tabela IV-1 – Apêndice IV). Essa caracterização hidroquímica foi utilizada para conferência e comparação, sendo verificada pouca ou nenhuma variação dos elementos químicos e demais parâmetros, considerada desprezível.

Durante a amostragem, duas alíquotas de 30 ml de águas subterrâneas foram coletadas para as análises dos elementos terras raras (ETR) ou isótopos estáveis. Imediatamente após a obtenção das amostras realizou-se em campo a filtração utilizando seringas comerciais de 25 ml e filtros de acetato de celulose de 0,45 µm de diâmetro (MN Chromafill® Xtra CA-45/25). Após a filtração, as amostras foram armazenadas em vidros âmbar com tampa e batoque e em tubos de centrífuga (Corning® 430291) para análise de isótopos da água e ETR, respectivamente. Os frascos de vidros âmbar foram vedados com fita adesiva e armazenados em posição invertida em geladeira, a fim de evitar ou minimizar as trocas gasosas até o momento das análises. Os tubos de centrífuga foram guardados em sacos plásticos duplos com lacre, com o objetivo de evitar possíveis contaminações, de acordo com metodologia descrita por Bulia (2014).

Outra campanha de coleta foi realizada em 11/02/2019 com o objetivo de se obter amostras de águas superficiais. Para tanto, 7 pontos localizados nos principais córregos presentes na área de estudo foram selecionados (Figura 2-4), sendo denominados: ASp1, ASp2, ASp3, ASp4, ASp5, ASp6, ASp7 e ASp8 (Tabela 2-4). Os procedimentos de amostragem, medições *in situ*, armazenamento e filtração em campo para análise isotópica seguiram as mesmas metodologias descritas para as águas subterrâneas.

A caracterização hidroquímica realizada para alíquotas filtradas seguiu as mesmas metodologias das utilizadas para águas subterrâneas, entretanto, uma etapa prévia de digestão total foi realizada para as determinações de metais por Espectrometria de Absorção Atômica. Para tanto, 10 ml das amostras de águas superficiais brutas foram transferidas para frascos de um micro-ondas de digestão (Erghof® Speedwave) e foram adicionados 7 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado (65%) e 2 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (método EPA 3051A – adaptado). Após repouso de 15 minutos, os frascos foram fechados e introduzidos no micro-ondas de alta pressão, sendo selecionado programa específico para esse tipo de amostra.

Amostras de água da chuva foram obtidas mensalmente utilizando um coletor de chuvas (Palmex – Gröning *et al.*, 2012) instalado na Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (Apêndice V). As amostragens da chuva acumulada mensal eram

realizadas no último dia de cada mês, sendo armazenadas por um recipiente de 2 L de volume contendo aparato interno para o impedimento de trocas gasosas. O recipiente contendo o volume mensal de chuva era lacrado e levado para o laboratório, sendo homogeneizado dentro do próprio recipiente. Por fim, alíquotas de 30 ml eram filtradas utilizando seringas e filtros de acetato de celulose de 0,45 µm de diâmetro e armazenadas em frascos de vidro âmbar, conforme descrito anteriormente.

Adicionalmente, dados de precipitação diária foram medidos por um pluviógrafo instalado ao lado do coletor de chuvas (Apêndice V). Assim, as informações de nº de basculadas por dia foram transformadas em volume (lâmina d'água, mm), sendo uma basculada correspondente a 0,2 mm de chuva. Esses dados foram aferidos utilizando informações provenientes de outros pluviógrafos instalados de forma distribuída no território do município de São Carlos. Desses outros pluviógrafos, identificou-se o pluviógrafo (identificação: SAAE Cogeb; Coordenadas Geográficas: -22.01289, -47.88267) em que os dados de chuva apresentaram maior correlação com os registros do pluviógrafo ao lado do coletor de chuvas (Apêndice V), a fim de fazer o preenchimento de falhas na série de precipitação (por falta ou inconsistências dos dados) do período amostral. Os dados de razões isotópicas dos isótopos estáveis das águas da chuva e o volume de precipitação acumulada mensal foram utilizados para a construção e interpretação da Curva Meteorológica Local (LMWL, em inglês).

### **2.1. Amostragem e caracterização química de testemunhos rochosos**

Amostras de rochas das principais feições litoestratigráficas foram coletadas em afloramentos rochosos presentes na área de estudo (Figura 2-4 e Apêndice VI). As amostras foram obtidas manualmente e denominadas R1, R2, R3, R4, R5 (subdivididas em R5-C1 a R5-C6, referente às camadas coletadas separadamente), R6, R10, R11, R12 (Tabela 2-4). Adicionalmente, duas amostras de solo foram coletadas, R8 e R9. Todas as amostras foram armazenadas em sacos plásticos e mantidas em bandejas até o momento das análises químicas.

O preparo amostral consistiu nas etapas de secagem, trituração, quarteamento e moagem utilizando um moinho de bolas de ágata (Apêndice VII). Para tanto, subamostras dos testemunhos rochosos de aproximadamente 400 g foram utilizadas. Procedimento de limpeza entre a trituração das amostras utilizando álcool e papel foi realizado de forma a evitar contaminação. Na etapa de moagem, foram conduzidas rodadas com uma pequena quantidade de areia, para limpar os materiais utilizados e também evitar a contaminação cruzada. O quarteamento foi realizado manualmente, sendo as luvas e papeis utilizados trocados para cada amostra.

A seguir, subamostras foram pesadas e secas em estufa a 110 °C e, a seguir, determinou-se a perda em fogo utilizando uma mufla a 1000 °C (% PF) (Apêndice VII). A próxima etapa consistiu de pesagem e fusão individual das subamostras para formação de pastilhas de vidro (Apêndice VII). Para tanto, foram utilizados os fundentes tetraborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) puro ou misturado com metaborato de lítio ( $\text{LiBO}_2$ ), em proporção amostra:fundente de 1:2 a 1:10. A fusão foi então realizada em cadinhos de liga metálica especial (Pt com 5% de Au), sendo o material fundido vertido em moldes circulares de mesmo material. A fusão ocorre sob aquecimento e posterior resfriamento em velocidade específica e controlada, sendo então os vidros formados em formas de disco. Os discos de vidro foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios X (equipamento Philips®, PW 2404). Assim, os óxidos dos elementos maiores e menores foram determinados segundo metodologia descrita por Vendemiato e Enzweiler (2001) com pequenas alterações, no Laboratório de Geologia Isotópica (IGe, Unicamp, Campinas).

Uma porção de 0,100 g das subamostras moídas foi dissolvida utilizando mistura ácida (ácidos: nítrico, clorídrico, hidrófluorídrico) em um sistema de reação em micro-ondas (Microwave Reaction System – Multiwave PRO, Anton Paar®), utilizando programa e tubos específicos do equipamento para digestão total de amostras sólidas (Tabela 2-5). Todas as etapas da digestão total foram realizadas em uma capela com sistema de exaustão. As soluções foram preparadas utilizando água ultra-pura, sendo o ácido nítrico destilado.

Os isótopos dos elementos traços e elementos terras-raras ( $^7\text{Li}$ ,  $^9\text{Be}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{91}\text{Zr}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{180}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) foram determinados nas soluções obtidas na etapa de digestão, após serem transferidas para tubos de centrífuga (Corning®). Para tanto, utilizou-se um equipamento ICP-MS XSeriesII (Thermo®) equipado com CCT (*Collision Cell Technology*). Apenas os elementos traços  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{118}\text{Sn}$  e  $^{121}\text{Sb}$  foram mensurados utilizando o acessório CCT. Essas etapas também foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica (IGe, Unicamp, Campinas).

Outra porção das amostras de rochas moídas foram utilizadas para análise por difratometria de raios X (DRX) no Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM, Unesp, Rio Claro). Para tanto, as amostras foram transformadas em pastilhas de pó prensado e, posteriormente, outro preparo amostral envolvendo decantação foi conduzido, sendo denominadas amostras totais e amostras de materiais finos, respectivamente. Na etapa de decantação, o material foi colocado em suspensão em coluna aquosa com adição de defloculante (hexametáfosfato de sódio).

**Tabela 2-5.** Programa de digestão de amostras sólidas em micro-ondas com especificações de reagentes, condições de temperatura e pressão adotados em cada etapa.

|                  | <b>Etapa 1</b>        | <b>Etapa 2</b> | <b>Etapa 3</b>        | <b>Etapa 4</b>        | <b>Etapa 5</b>        |
|------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                  | 0,100 g amostra       | –              | 1 ml HNO <sub>3</sub> | 1 ml HNO <sub>3</sub> | 2 ml HNO <sub>3</sub> |
|                  | 2 ml HNO <sub>3</sub> |                |                       |                       | 5 ml H <sub>2</sub> O |
| <b>Reagentes</b> | 2 ml HCl              |                |                       |                       |                       |
|                  | 1 ml HF               |                |                       |                       |                       |
|                  | 2 ml H <sub>2</sub> O |                |                       |                       |                       |
|                  | (Digestão)            | (Evaporação 1) | (Evaporação 2)        | (Evaporação 3)        | (Retomada)            |
|                  | Rotor de pressão      | Rotor de evap. | Rotor de evap.        | Rotor de evap.        | Rotor de pressão      |
| <b>Condições</b> | Duração:40 min        | Duração:12 min | Duração:6 min         | Duração:6 min         | Duração:20 min        |
|                  | Potência:1000 W       | Potência:850 W | Potência:850 W        | Potência:850 W        | Potência:850 W        |
|                  | Temp.:55 °C           | Temp.:55 °C    | Temp.:55 °C           | Temp.:55 °C           | Temp.:65 °C           |

Em seguida foram depositadas em lâminas de vidro poroso e submetidas à secagem natural para formação de filmes finos de argilas. As amostras R1, R2, R3, R4, R10 e R12 não apresentaram decantação de material. Subsequentemente, após análises da fração natural das amostras, essas foram submetidas a atmosfera de etilenoglicol por 48 horas e novamente analisadas. A seguir, foram aquecidas a 400°C e submetidas novamente a análise. O equipamento utilizado para identificação das principais fases minerais nas amostras foi um Difratômetro de Raios X (PANalytical Empyrean®), calibrado em radiação CuK $\alpha$ 1 (WL=1,540598 Å), com ângulo 2 $\theta$  de início em 3° e de término em 65°, passo de 1s e tamanho do passo de 0,05°. A duração total da operação do equipamento foi de 20 minutos, em amperagem de 25mA e voltagem de 35mV.

## **2.2. Análise das razões isotópicas ( $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ ), elementos terras-raras (ETR) e elementos traços nas amostras de água**

As razões isotópicas estáveis do hidrogênio e oxigênio ( $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ) nas amostras de águas subterrâneas foram determinadas pelo Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS, IGc/USP) utilizando Espectrômetro de Absorção a Laser (LAS, em inglês) modelo Picarro® L2130i. As amostras de águas da chuva foram encaminhadas, periodicamente, para o Laboratório de Hidrogeologia e Hidrogeoquímica da Unesp (Rio Claro, SP), respeitando a durabilidade das amostras de água para fins isotópicos (6 meses). As medições de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  também foram realizadas utilizando um LAS. Todos resultados foram expressos na notação delta ( $\delta$  – partes por mil, ‰), em relação às razões  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e  $^2\text{H}/^1\text{H}$  determinadas no material



de referência (*Vienna Standard Mean Ocean Water* – VSMOW), conforme as seguintes equações:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{água}} (\text{‰}) = \left\{ \left[ \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{amostra}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{VSMOW}}} - 1 \right] \times 1.000 \right\} \quad \text{Equação 2-3}$$

$$\delta^2\text{H}_{\text{água}} (\text{‰}) = \left\{ \left[ \frac{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{amostra}}}{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{VSMOW}}} - 1 \right] \times 1.000 \right\} \quad \text{Equação 2-4}$$

Para as análises dos ETR, as subamostras foram acidificadas a 1% (v/v) utilizando  $\text{HNO}_3$  destilado. Os tubos de centrífuga foram levados ao Laboratório de Geologia Isotópica (IGe, Unicamp, Campinas), onde foram medidos os seguintes isótopos dos elementos terras-raras:  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$  e  $^{175}\text{Lu}$ . Para tanto, foi utilizada a técnica de Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (SF-ICP-MS, em inglês) por um equipamento modelo Element XR (Thermo®) com sistema de injeção de amostras (Apex Omega®) (Apêndice VII). As concentrações dos ETR foram normalizadas utilizando valores do padrão de referência *Post-Archean Australian Shale* (PAAS, McLennan, 1989) e apresentadas em diagramas de distribuição.

As razões  $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{N}}$ ,  $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{N}}$  e  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$  foram calculadas. Além da normalização com o padrão internacional PAAS, realizou-se a normalização das amostras de água com as amostras da(s) rocha(s) matriz(es), a fim de avaliar a interação água-rocha. Neste caso, avaliou-se a linearidade dos padrões de distribuição dos ETR através dos diagramas.

Paralelamente, realizou-se a determinação de 42 elementos maiores e traços (Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U) por Espectrometria de Massas tipo quadrupolo (Q-ICP-MS, em inglês), no Laboratório de Geologia Isotópica (IGe, Unicamp, Campinas) seguindo metodologia proposta por Cotta e Enzweiler (2009).

Somente os elementos considerados fundamentais para a discussão deste trabalho foram apresentados neste Capítulo, sendo os resultados da análise completa apresentados no Apêndice IV. Como as concentrações dos elementos maiores já haviam sido previamente determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica, esses dados não foram apresentados, sendo utilizados apenas para validar os resultados já obtidos.

### 2.3. Métodos de validação e controle de qualidade das análises químicas

Considerando a baixa concentração dos ETR e elementos traços nas amostras de água, algumas etapas para garantia da confiabilidade amostral foram realizadas. Realizou-se três filtrações de amostras controle, denominadas “brancos de campo” *in situ* e duas réplicas foram

coletadas em pontos específicos (poços: Vital Brasil e Miguel Abdelnur). Os brancos de campo eram compostos por água ultrapura obtida pelo sistema Milli-Q e passaram, exatamente, por todos procedimentos que as amostras de águas subterrâneas. Todas soluções utilizadas nas análises de ETR e elementos traços, foram também preparadas com água ultrapura (18,2 M $\Omega$ .cm), obtida por sistema Milli-Q. O ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) foi purificado por sub-ebulição. Os frascos utilizados para as diluições foram previamente limpos com HNO<sub>3</sub> 5% e enxaguados com água ultrapura.

Foram incluídos brancos de campo, material de referência e as duplicatas obtidas em campo nas leituras, para garantir o controle da qualidade analítica dos resultados laboratoriais. O material de referência certificado utilizado nas determinações em águas subterrâneas foi uma amostra de água de rio (referência: SLRS-5, NRC, Canadá), que foi analisada em todas as determinações de ICP-MS. O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a média ( $\bar{x}$ ) mais 3 desvios-padrão ( $s$ ) de dez medidas do branco ( $LD = \bar{x} + 3s$ ). Uma avaliação detalhada dos valores de LD dos ETR em comparação às concentrações nas amostras de água subterrânea foi realizada. Valores de concentrações muito próximos aos LD, que reduzem a precisão das determinações, aumentam as incertezas analíticas. Entretanto, considerando a garantia analítica reportada pelos valores de ETR nos brancos de laboratório e de campo e os materiais de referência internacionais aplicados nessas determinações, todos os valores das concentrações nas amostras de água foram admitidos para discussão.

Especificamente para os resultados de concentração do ETR holmio (Ho) nas amostras de águas subterrâneas, cujo LD é de 0,00002 ng mL<sup>-1</sup>, os valores foram corrigidos quando verificado que as concentrações nas amostras eram ligeiramente superiores às concentrações dos brancos de campo. Nesses casos, subtraiu-se dos valores de concentração nas amostras a média de Ho determinada nos brancos de campo. Por outro lado, amostras que apresentaram valores próximos ou muito maiores que o LD não foram corrigidas. O objetivo do gerenciamento e correção dos resultados é evitar interpretações superestimadas de Ho nos diagramas de abundância, sendo este comportamento não esperado nas águas subterrâneas. Nesse contexto, Tang e Johannesson (2005) atribuíram as anomalias de Ho verificadas nos padrões de abundância de ETR em águas subterrâneas a erros analíticos.

Nas análises de amostras sólidas (rochas e solo) o ácido nítrico utilizado para dissolução foi purificado por sub-ebulição. Todos os frascos utilizados para as diluições das rochas foram previamente lavados com HNO<sub>3</sub> 5% e enxaguados com água ultrapura. Medições paralelas de materiais de referência foram realizadas durante a determinações de amostras de rochas (GS-N, BRP-1 e RGM-1 para XRF e BRP-1 para ICP-MS). As medidas dos isótopos foram

corrigidas por padrões internos calibrados pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, em inglês).

#### 2.4. Datação de amostras de águas subterrâneas por radiocarbono ( $^{14}\text{C}$ )

Realizou-se outra campanha de amostragem (22/04/2019) de águas subterrâneas em apenas 4 pontos de coleta (poços: Vital Brasil, Faber II, Village Damha e Miguel Abdelnur) (Figura 2-4) com o objetivo de obter a idade relativa. As amostras foram coletadas e armazenadas em frascos de polietileno de baixa densidade.

A seguir as amostras foram vedadas e encaminhadas para a empresa Beta Analytic (Flórida, USA), que possui acreditação ISO/IEC 17025 para esta análise. Os resultados foram mensurados na fração de carbono inorgânico dissolvido (DIC, em inglês) e relatados como porcentagem de carbono moderno (pmC) e fração de carbono moderno ( $\text{F}^{14}\text{C}$  ou fMDN). A extração do DIC foi realizada injetando a amostra de água em um banho de ácido, acoplado a uma linha de coleta de remoção. Após esse procedimento, o pH foi reduzido a 1,0 e o  $\text{CO}_2$  evoluído foi seco em uma massa lubrificante de metanol e coletado em nitrogênio líquido.

A seguir, o  $\text{CO}_2$  foi grafitado sobre cobalto em uma atmosfera de hidrogênio e assim, encaminhado para análise por Espectrometria de Massas com Aceleradores de Íons (AMS, em inglês). Mais detalhes podem ser verificados no site da empresa: <https://www.radiocarbon.com/portugues/accelerador-massa-espectrometria.htm>.

Os resultados de radiocarbono ( $^{14}\text{C}$ ) foram apresentados em relação à amostra de padrão internacional proveniente do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) – *Oxalic Acid* (SRM-4990C), calculados utilizando o tempo de meia-vida de 5.568 anos (Libby; Anderson e Arnold, 1949).

Dados de RCYBP (*Radiocarbon Years Before Present*, “Present” = AD 1950) foram estimados considerando a convenção internacional que o padrão de referência moderno é 95% da atividade do  $^{14}\text{C}$  (NIST) e outros parâmetros descritos por Stuiver e Polach (1977). A atividade do  $^{14}\text{C}$  foi calculada utilizando os resultados de medições da razão isotópica  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ , em ‰) reportado em relação ao padrão de referência PDB-1. A idade de radiocarbono convencional representa a idade de radiocarbono moderno medida e corrigida pelo fracionamento isotópico, calculado utilizando o delta  $^{13}\text{C}$ . Para tanto, utiliza-se a curva de decaimento do  $^{14}\text{C}$  obtida pela equação 2-5, em que se obtém a idade do radiocarbono convencional ( $\tau$ ):

$$\tau = -8033 \times \ln(\text{Asn}/\text{Aon})$$

Equação 2-5

Em que: 8033 representa o tempo de meia-vida médio do  $^{14}\text{C}$ ;  $A_{on}$  é a atividade do radiocarbono em contagens por minuto (cpm) de um padrão de referência moderno e  $A_{sn}$  refere-se à atividade (cpm) equivalente na amostra.

Os resultados de  $t$  foram apresentados em RCYBP assumindo as seguintes considerações:

i) tempo de meia-vida assumido: 5.568 anos (Libby  $^{14}\text{C}$  half-time);

ii) os resultados de idade não são calibrados utilizando o calendário juliano e assumem o uso do ano 1950 como marco inicial (AD 1950). Ou seja, 1950 é considerado o ano 0 (0 *before presente* – BP) e todas as idades de radiocarbonos calculadas são anteriores a 1950;

iii) supõe-se que todos os reservatórios de  $^{14}\text{C}$  permaneceram constantes ao longo do tempo, sendo desconsiderados os efeitos hidrogeoquímicos do  $^{14}\text{CO}_2$  nas águas meteóricas.

Os dados foram reportados seguidos pelos desvios padrões relativos (a 68% de probabilidade), baseados nas medições das amostras e do padrão de referência de  $^{14}\text{C}$  moderno. A garantia analítica dos resultados de pmC foi verificada comparando os resultados medidos e esperados do padrão de referência isotópica NIST SRM-4990B.

Os dados reportados em “Idade do Radiocarbono Aparente” representa que este método de datação, assim como outros, é apenas uma referência sobre a idade das águas subterrâneas que ilustra seu período de residência, desconsiderando todos efeitos hidrogeoquímicos. Assim, no contexto do presente estudo, a Idade do Radiocarbono Aparente foi usada como uma ferramenta relativa para interpretação das diferenças hidrológicas nas recargas de águas subterrâneas de poços da área de estudo.

Paralelamente, foram determinadas as frações de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  nas mesmas amostras pela empresa Beta Analytic. Os resultados foram expressos na notação delta ( $\delta$  – partes por mil, ‰), em relação as razões  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e  $^2\text{H}/^1\text{H}$  determinadas no material de referência (*Standard Mean Ocean Water* – SMOW). As medições foram realizadas por Espectrometria de Massas de Razões Isotópicas (IRMS, em inglês). Como as análises já haviam sido realizadas e interpretadas utilizando os dados provenientes do CEPAS (IGc/USP), os novos resultados foram usados apenas para comparação.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Traçadores meteóricos: assinaturas isotópicas ( $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ ) das amostras de águas subterrâneas

As águas de precipitação coletadas mensalmente na estação meteorológica local apresentaram variação isotópica entre os meses, considerando a precipitação acumulada mensal. O valor médio do período amostral seguido de seu desvio padrão:  $-27,64\text{‰} \pm 29,91$  para  $\delta^2\text{H}$  e  $-5,12\text{‰} \pm 3,74$  para  $\delta^{18}\text{O}$  (Tabela 2-6). A maior amplitude de variação do  $\delta^2\text{H}$ , verificada pelo maior desvio padrão apresentado, ocorre pela menor energia necessária para se desprender das moléculas de água, pois possui massa atômica muito menor que o  $\delta^{18}\text{O}$ . A composição isotópica da precipitação na região sudeste do Brasil está condicionada a processos de recirculação de vapor, durante o deslocamento e recirculação de massas de ar que transportam umidade para formação de chuvas, sob diferentes condições durante o ano (Santos *et al.*, 2019a). Os processos regionais de recirculação de umidade ocorrem em diferentes escalas temporais, que resultaram em variabilidade interanual e sazonal nas proporções isotópicas da precipitação (Santos *et al.*, 2019b).

O efeito sazonal é decorrente do fracionamento isotópico durante os processos de evaporação e condensação locais e a destilação de Rayleigh, que tornam as águas mais empobrecidas ou enriquecidas isotopicamente (Gat, 1980). No período seco, verifica-se o enriquecimento em  $^{18}\text{O}$ , quando comparados ao período de verão mais úmido (outubro a março), relacionado ao empobrecimento em  $^{18}\text{O}$  (Figura 2-5). Em geral, nas regiões tropicais, águas da chuva em estações secas são enriquecidas em  $^{18}\text{O}$ , devido à evaporação parcial de gotas durante a chuva (Rozanski; Araguás-Araguás; Gonfiantini, 1993). Por outro lado, a composição isotópica da precipitação nos meses de alta umidade não é muito afetada pelo efeito quantidade de chuva (Dansgaard, 1964).

As chuvas empobrecidas, durante o período quente e chuvoso, são resultantes de processos de recirculação de vapor, que favorece a troca isotópica durante o transporte de umidade proveniente da Amazônia, com o estabelecimento da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) (Santos *et al.*, 2019a). Essas massas de ar ao se encontrem com as incursões de frentes frias e formam sistemas frontais, que geram empobrecimento isotópico. Já as chuvas enriquecidas, formadas em condições de umidade inferiores, as trocas isotópicas ocorrem em uma atmosfera mais seca, sendo verificadas em chuvas convectivas resultantes da ação de frentes frias e menor influência da umidade proveniente da Amazônia (Santos *et al.*, 2019a).

**Tabela 2-6.** Precipitação acumulada, razões isotópicas  $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  das amostras de águas da chuva e excesso de deutério (d-exc).

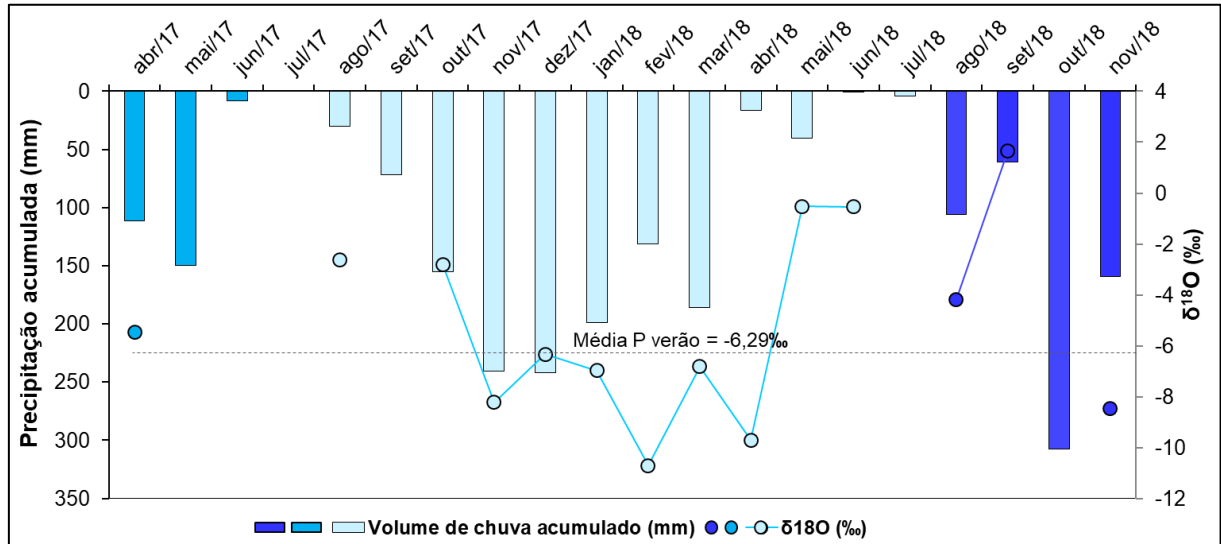
| Mês de coleta                                    | P (mm/mês) <sup>(1)</sup> | $\delta^2\text{H}(\text{‰})_{\text{VSMOW}}$ | $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})_{\text{VSMOW}}$ | d-exc <sup>(2)</sup> |
|--|---------------------------|---|--|----------------------|
| abr/17   | 111,6                     | -35,00                                      | -5,48  | 8,65                 |
| mai/17   | 149,4                     | <b>-33,70</b>                               | <b>-4,72</b>                                   | <b>3,89</b>          |
| jun/17   | 8,2                       | <b>-4,20</b>                                | <b>0,15</b>                                    | <b>-5,39</b>         |
| jul/17   | 0,0                       | -   | -  | -                    |
| ago/17   | 30,0                      | -7,80                                       | -2,61  | 12,99                |
| set/17   | 72,0                      | -   | -  | -                    |
| out/17   | 155,0                     | -8,40                                       | -2,80  | 13,90                |
| nov/17   | 240,6                     | -53,40                                      | -8,22  | 12,07                |
| dez/17   | 241,6                     | -39,30                                      | -6,33  | 11,12                |
| jan/18   | 198,8                     | -40,20                                      | -6,97  | 15,31                |
| fev/18   | 131,0                     | -71,30                                      | -10,71   | 14,00                |
| mar/18   | 186,0                     | -39,50                                      | -6,82  | 14,82                |
| abr/18   | 16,4                      | -65,30                                      | -9,70  | 11,96                |
| mai/18   | 40,2                      | 5,10  | -0,53  | 9,32                 |
| jun/18   | 0,2                       | 4,40  | -0,54  | 8,70                 |
| jul/18   | 4,4                       | -   | -  | -                    |
| ago/18   | 106,0                     | -12,70                                      | -4,18  | 20,59                |
| set/18   | 61,0                      | 30,50                                       | 1,66   | 17,28                |
| out/18   | 307,2                     | -   | -  | -                    |
| nov/18   | 159,0                     | -54,00                                      | -8,45  | 13,30                |
| dez/18   | n.d.                      | -28,60                                      | -5,38  | 14,25                |
| jan/19   | n.d.                      | -9,90                                       | -2,97  | 13,75                |
| <b>Média A <math>\pm</math> dp<sup>(3)</sup></b> | 110,9 $\pm$ 92,6          | -27,64 $\pm$ 29,91                          | -5,12 $\pm$ 3,74                               | 13,14 $\pm$ 3,31     |
| <b>Média P<sup>(4)</sup></b>                     | -                         | -36,60                                      | -6,29  | -                    |
| <b>Média P<sup>(5)</sup> verão</b>               | -                         | -43,38                                      | -7,12  | -                    |
| <b>Média P<sup>(6)</sup> inverno</b>             | -                         | -12,29                                      | -3,32  | -                    |

Notas: <sup>(1)</sup>Precipitação acumulada; <sup>(2)</sup>Excesso de deutério: d-exc=  $\delta^2\text{H} - (\delta^{18}\text{O} \times 7,96)$ ; <sup>(3)</sup>Média aritmética seguida de seu desvio médio padrão (dp); <sup>(4)</sup>Média ponderada seguida de seu desvio médio padrão de todos os meses avaliados; <sup>(5)</sup>Média ponderada seguida de seu desvio médio padrão considerando os meses de verão; <sup>(6)</sup>Média ponderada seguida de seu desvio médio padrão considerando os meses de inverno. Valores em negrito indicam *outliers*. n.d. indicam dados ainda não disponibilizados.

Outra abordagem que merece destaque sobre a variação isotópica sazonal nas regiões tropicais é a análise da ocorrência de eventos de El Niño. Valores mais empobrecidos de chuva são verificados em eventos de El Niño explicados pela formação da ZCAS durante as estações chuvosas, responsável por grandes chuvas convectivas estratiformes no Brasil, resultando no acréscimo de umidade disponível durante esses eventos (Santos *et al.*, 2019c). Por outro lado, nas estações secas, a quantidade de umidade disponível diminui, sendo a advecção do ar através

da atmosfera seca o processo responsável pela origem das chuvas, o que resulta em chuvas mais convectivas, levando a uma precipitação enriquecida (Santos *et al.*, 2019c).

**Figura 2-5.** Variação sazonal de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  e quantidade de precipitação em uma estação localizada em região de clima tropical de altitude, São Carlos (SP). A escala de cores identifica períodos hidrológicos distintos.



Autor (2019). Nota: Média ponderada do período chuvoso (Média P verão) calculada considerando os meses de maior incidência de chuvas (período de outubro a março).

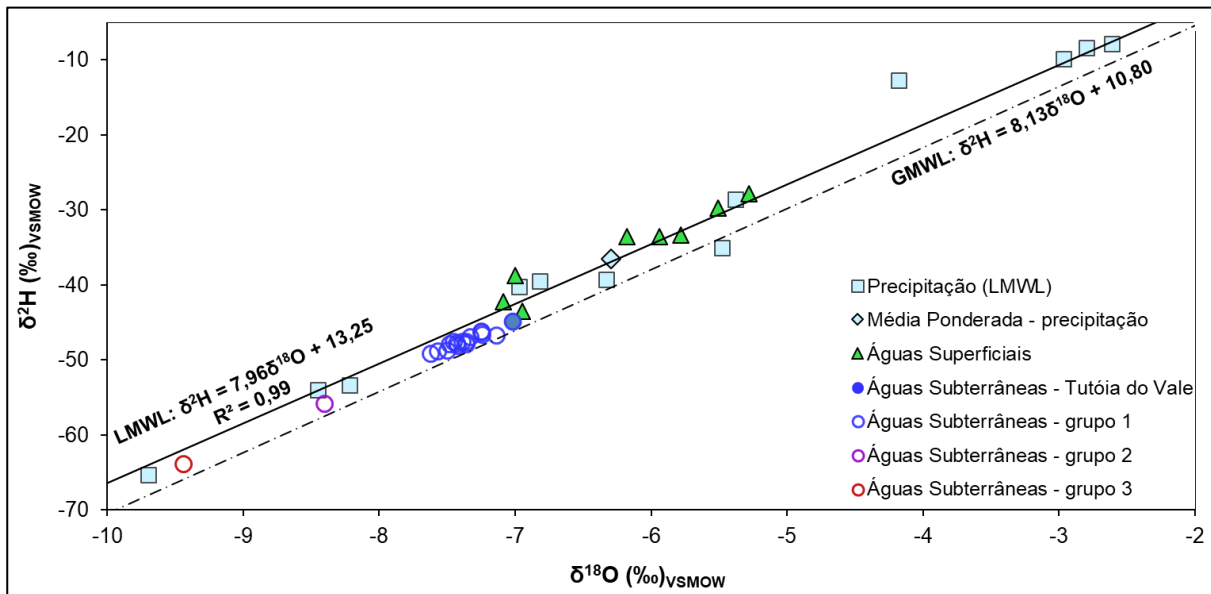
As variações das razões isotópicas na precipitação são explicadas pelo controle climático da região tropical do Brasil, impulsionado principalmente pela interação de massas de ar tropicais e extratropicais, que são responsáveis por padrões distintos de precipitação sobre esta zona, como a mudança de origens das chuvas de verão e de inverno (Gastmans *et al.*, 2016). A variabilidade interanual da precipitação está relacionada à migração da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) (Rozanski; Araguás-Araguás, 1995).

Os eventos chuvosos durante o verão na região tropical caracterizam-se pelo regime de monções (*South America Summer Monsoon – SAMS*) devido ao posicionamento da ZCIT e associam-se majoritariamente pela recirculação de massas de vapor d'água provenientes da região amazônica sobre o domínio Atlântico Sul-americano tropical, que produzem precipitações mais empobrecidas (Vuille; Werner, 2005; Hastenrath, 2001).

Plotadas em um diagrama convencional  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^2\text{H}$ , as amostras de água da chuva se ajustaram à curva:  $\delta^2\text{H} = 7,96 \times \delta^{18}\text{O} + 13,25$ , com coeficiente de correlação  $R^2=0,99$ , sendo denominada a LMWL para o município de São Carlos (Figura 2-6). Os coeficientes da equação LMWL, s (7,96) e d-exc (+13,25) são ligeiramente distintos dos coeficientes da GMWL, coerentes com as condições tropicais (d-exc > +10). A LMWL é controlada por mecanismos que dirigem a formação de chuvas e, em geral, diferenças no excesso de deutério são atribuídas

à umidade e temperatura típicas dos locais de formação de nuvens, podendo variar 13 a 15% na região do Mediterrâneo ocidental, por exemplo (Clark; Fritz, 1997). Nas condições climáticas da região tropical, geralmente o d-exc é superior a +10 e reflete a recirculação das massas de ar na atmosfera, que promovem a reincorporação de vapor d'água e possibilidade de efeitos de mistura

**Figura 2-6.**  $\delta^{18}\text{O}$  versus  $\delta^2\text{H}$  plotados para águas subterrâneas do SAG (divididas em grupos 1, 2 e 3), águas de precipitação e águas superficiais da área de estudo.



Autor (2019). Nota: *Global Meteoric Water Line* (GMWL linha pontilhada) e *Local Meteoric Water Line* (LMWL linha cheia) estão apresentadas, sendo a primeira referente às razões isotópicas ponderadas de longo prazo para as estações GNIP ao redor do mundo.

O d-exc pode ser utilizado para validação dos resultados da composição isotópica de águas da chuva, assim, os valores muito discrepantes da média ( $13,14 \pm 3,31$ ) foram considerados *outliers* e excluídos das interpretações dos resultados (Tabela 2-6). Os processos de recirculação atmosférica em decorrência da quantidade de umidade disponível refletem na variação sazonal do excesso de deutério (Santos *et al.*, 2019b).

As águas superficiais da área de estudo (caracterização hidroquímica apresentadas no Apêndice VIII) apresentaram assinaturas isotópicas enriquecidas em comparação às águas subterrâneas locais, sendo o valor médio de  $\delta^2\text{H} -35,33 \pm 5,56$  e de  $\delta^{18}\text{O} -6,22 \pm 0,71$  (Tabela 2-7). As assinaturas isotópicas das águas dos córregos e reservatórios são distintas das águas subterrâneas e das águas de precipitação da área de estudo, o que dificulta a interpretação sobre sua origem. Considerando a possibilidade da contribuição do fluxo de base nas águas superficiais, verifica-se que todas as amostras de águas subterrâneas apresentaram assinaturas isotópicas mais empobrecidas (Tabela 2-8) do que a média aritmética das amostras superficiais,



inclusive a água do poço Tutóia do Vale (proveniente do SAB), considerada a mais enriquecida dentre as águas subterrâneas. Por outro lado, ao comparar a composição isotópica das águas superficiais com as águas de precipitação nas amostras mensais, as águas da chuva apresentam média aritmética enriquecida em relação às superficiais. Tendo em vista que as amostras de águas superficiais foram coletadas em fevereiro, período chuvoso, supõe-se que as discrepâncias dos sinais isotópicos possam estar relacionadas ao tempo de retenção das águas pluviais, podendo ser justificada pelo escoamento tardio das chuvas de dezembro e janeiro de 2018 (Tabela 2-8). Entretanto, a confirmação dessa hipótese somente será possível com a realização de estudos adicionais, fazendo-se necessário a inclusão de novos pontos de coleta de águas superficiais e amostragens também no período seco, a fim de se que seja considerado o efeito de sazonalidade da precipitação pluviométrica.

A média ponderada das razões isotópicas das águas de precipitação ( $\delta^2\text{H}$ : -36,60‰ e  $\delta^{18}\text{O}$ : -6,29‰) (Tabela 2-7) se aproxima da média aritmética das águas superficiais, indicando que as águas superficiais podem ter contribuição das águas da chuva, sendo influenciadas pelo fator quantidade de precipitação (chuva acumulada mensal). Os resultados apontam que as águas superficiais de São Carlos, assim como as águas de chuva, são influenciadas por processos de evaporação. As amostras de águas subterrâneas apresentaram variações em  $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$  de -44,80‰ a -63,9‰ e em  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  de -7,02‰ a -9,44‰, sendo os valores médios de  $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}} = -49,01\%$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = -7,57\%$  (Tabela 2-8). Quando plotadas no diagrama convencional ( $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta^2\text{H}$ ) junto com a GMWL proposta por Craig (1961b) e a LMWL, observa-se assinaturas isotópicas das águas subterrâneas mais empobrecidas em relação às médias aritméticas das águas de chuva recente ( $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$ : -27,64‰ e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ : -5,12‰) e médias ponderadas ( $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$ : -36,60‰ e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ : -6,29‰) (Figura 2-6).

**Tabela 2-7.** Identificação dos pontos de coleta de águas superficiais, razões isotópicas  $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  e excesso de deutério (d-exc) das amostras de águas superficiais.

| Identificação                        | Data de coleta | $\delta^2\text{H}(\text{‰})_{\text{VSMOW}}$ | $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})_{\text{VSMOW}}$ | d-exc               |
|--------------------------------------|----------------|---|--|---------------------|
| Córrego Monjolinho I                 | 11/02/2019     | -33,30                                      | -5,78  | 12,74               |
| Córrego do Mineirinho                | 11/02/2019     | -27,80                                      | -5,28  | 14,25               |
| Córrego Sta. M <sup>a</sup> Madalena | 11/02/2019     | -33,60                                      | -5,94  | 13,71               |
| Córrego Monjolinho II                | 11/02/2019     | -29,80                                      | -5,51  | 14,08               |
| Córrego do Gregório                  | 11/02/2019     | -33,60                                      | -6,18  | 15,62               |
| Represa do 29                        | 11/02/2019     | -38,80                                      | -7,00  | 16,95               |
| Córrego Água quente                  | 11/02/2019     | -43,50                                      | -6,95  | 11,85               |
| Córrego Tijuco Preto                 | 11/02/2019     | -42,20                                      | -7,09  | 14,27               |
| <b>Média A ± dp<sup>(1)</sup></b>    |                | <b>-35,33 ± 5,65</b>                        | <b>-6,22 ± 0,71</b>                            | <b>14,18 ± 1,58</b> |

Nota: <sup>(1)</sup>Média aritmética seguida de seu desvio médio padrão (dp).

A distribuição dispersa dos dados isotópicos subdividem as águas subterrâneas provenientes do SAG em três grupos distintos: grupo 1, grupo 2 e grupo 3 (Tabela 2-8). O primeiro grupo, representado pela maioria do conjunto amostral, apresenta valores médios de  $-47,65\% \pm 1,08 \delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$  e  $-7,40\% \pm 0,16 \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ , respectivamente (Figuras 2-6 e 2-7).

**Tabela 2-8.** Identificação dos pontos de coleta de águas subterrâneas e subdivisões em grupos, razões isotópicas  $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  (em ‰) das amostras de águas subterrâneas e excesso de deutério (d-exc).

| Identificação - Poço                                       | Data de coleta | Grupo | $\delta^2\text{H}(\text{‰})_{\text{VSMOW}}$ | $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})_{\text{VSMOW}}$ | d-exc <sup>(2)</sup> |
|--|----------------|-------|---|--|----------------------|
| Vital Brasil   | 12/04/2018     | 1     | -46,30                                      | -7,25  | 11,44                |
| Azulville  | 12/04/2018     | 1     | -46,20                                      | -7,25  | 11,54                |
| Vila Alpes   | 25/09/2018     | 1     | -46,60                                      | -7,24  | 11,06                |
| Douradinho   | 12/04/2018     | 1     | -47,60                                      | -7,45  | 11,74                |
| Novo Horizonte   | 12/04/2018     | 1     | -48,00                                      | -7,53  | 11,97                |
| Cidade Aracy   | 17/04/2018     | 1     | -48,10                                      | -7,50  | 11,63                |
| Cidade Aracy   | 25/09/2018     | 1     | -47,90                                      | -7,48  | 11,68                |
| Antenor Garcia   | 17/04/2018     | 2     | -56,00                                      | -8,44  | 11,22                |
| Antenor Garcia   | 25/09/2018     | 2     | -55,80                                      | -8,40  | 11,10                |
| Boa Vista  | 25/09/2018     | 1     | -47,60                                      | -7,39  | 11,26                |
| Cruzeiro Sul   | 17/04/2018     | 1     | -47,00                                      | -7,33  | 11,38                |
| Faber I  | 27/03/2018     | 1     | -48,90                                      | -7,69  | 12,35                |
| Faber III  | 27/03/2018     | 1     | -47,60                                      | -7,36  | 11,02                |
| Faber II   | 18/09/2018     | 1     | -47,80                                      | -7,43  | 11,38                |
| Santa Felícia  | 27/03/2018     | 1     | -48,10                                      | -7,42  | 11,00                |
| Parque Fehr  | 18/09/2018     | 1     | -48,80                                      | -7,50  | 10,93                |
| Embaré   | 27/03/2018     | 1     | -49,20                                      | -7,62  | 11,49                |
| Nova Estância  | 27/03/2018     | 1     | -47,90                                      | -7,36  | 10,72                |
| Jockey Club  | 18/09/2018     | 1     | -48,90                                      | -7,57  | 11,39                |
| Santa Eudóxia  | 17/04/2018     | 1     | -46,70                                      | -7,14  | 10,17                |
| Água Vermelha  | 17/04/2018     | 1     | -48,70                                      | -7,51  | 11,11                |
| Tutóia do Vale   | 17/04/2018     | 1     | -44,80                                      | -7,02  | 11,11                |
| Maria Estela Fagá  | 12/04/2018     | 1     | -47,90                                      | -7,37  | 10,80                |
| Miguel Abdelnur  | 25/09/2018     | 3     | -63,90                                      | -9,44  | 11,29                |
| <b>Média A <math>\pm</math> dp<sup>(3)</sup></b>           | .              | .     | $-49,01 \pm 4,05$                           | $-7,57 \pm 0,51$                               | $11,28 \pm 0,44$     |
| <b>Média A <math>\pm</math> dp (Grupo 1)<sup>(4)</sup></b> | .              | .     | $-47,65 \pm 1,08$                           | $-7,40 \pm 0,16$                               | $11,29 \pm 0,47$     |
| <b>Média A <math>\pm</math> dp (Grupo 2)</b>               | .              | .     | $-55,90 \pm 0,14$                           | $-8,42 \pm 0,03$                               | $11,16 \pm 0,08$     |
| <b>Média A (Grupo 3)<sup>(5)</sup></b>                     | .              | .     | -63,90                                      | -9,44  | 11,29                |

Notas: <sup>(1)</sup>Excesso de deutério: d-exc=  $\delta^2\text{H} - (\delta^{18}\text{O} \times 7,96)$ ; <sup>(2)</sup>Média aritmética seguida de seu desvio médio padrão (dp) considerando todas as amostras; <sup>(3)</sup>Médias aritméticas seguidas do desvio médio padrão calculada separadamente para cada grupo; <sup>(4)</sup>Média aritmética seguida igual ao valor absoluto da determinação da amostra enquadrada como grupo 3.

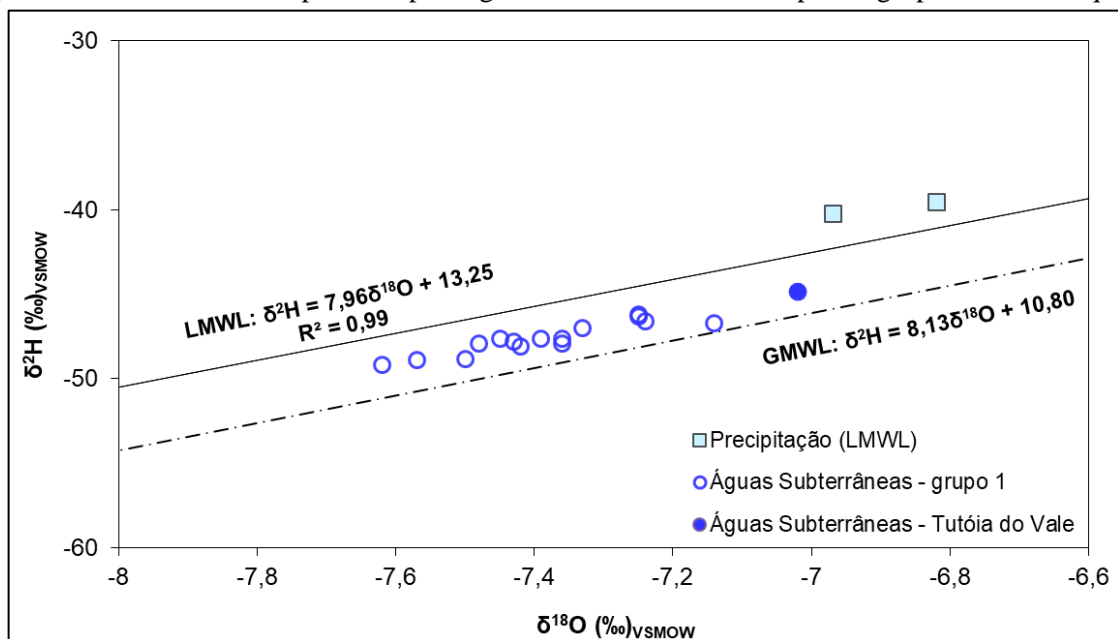
As águas subterrâneas são ligeiramente empobrecidas em relação às médias aritméticas e ponderadas das águas de precipitação recente. Entretanto, quando comparadas às médias ponderadas da chuva no verão ( $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$ :  $-43,38\%$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ :  $-7,12\%$ ), que é considerado

o período de maior incidência de chuvas (outubro a março), essas médias se assemelham. Isso indica que as águas subterrâneas do SAG provenientes do grupo 1 podem ter importante contribuição de recarga sob condições climáticas relacionadas aos verões chuvosos característicos da região, indicando uma origem meteórica local.

As assinaturas de  $\delta^{18}\text{O}$  obtidos nesse estudo corroboram com os resultados de outros autores que avaliaram águas subterrâneas do SAG em outras regiões do estado de São Paulo, relacionadas às zonas de recarga provenientes de águas meteóricas recentes (Gallo; Sinelli, 1980; Silva, 1983; Sracek; Hirata, 2002; Hirata *et al.*, 2011; Chang *et al.*, 2013; Gastmans *et al.*, 2013; Soler i Gil; Bonotto, 2015; Gastmans *et al.*, 2016, dentre outros) (Tabela 2-9). Por outro lado, assinaturas de  $\delta^{18}\text{O}$  mais empobrecidas (-8 ‰ e -9 ‰ VSMOW) geralmente associam-se à condição de confinamento do SAG, indicando águas mais antigas (Tabela 2-9).

Ao analisar as assinaturas isotópicas das águas dos poços Cidade Aracy e Antenor Garcia (Tabela 2-8), verifica-se a maior possibilidade interação entre as águas do grupo 1 (em que se enquadra o poço Cidade Aracy) com águas do poço Antenor Garcia, que possui assinatura isotópica intermediária em comparação com água do poço Miguel Abdelnur. Possivelmente, existe uma conexão hidráulica entre o ponto de amostragem Cidade Aracy com os demais pontos amostrais do grupo 1. Essa suposição é condizente com mapa potenciométrico e as direções de fluxo subterrâneo verificados no trabalho de Perroni (2005) (Figura 5 – Introdução).

**Figura 2-7.**  $\delta^{18}\text{O}$  versus  $\delta^2\text{H}$  plotados para águas subterrâneas do SAG para o grupo 1, em destaque.



Autor (2019). Nota: *Global Meteoric Water Line* (GMWL linha pontilhada) e *Local Meteoric Water Line* (LMWL linha cheia) estão apresentadas, sendo a primeira referente às razões isotópicas ponderadas de longo prazo para as estações GNIP ao redor do mundo.

**Tabela 2-9.** Compilação de dados isotópicos ( $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ) de águas subterrâneas do SAG obtidos por outros autores.

| Autor (es)                    | $\delta^2\text{H}(\text{‰})_{\text{VSMOW}}$ | $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})_{\text{VSMOW}}$ | Observações   |
|-------------------------------|---|--|---|
| Silva (1983)                  | -70,0 a -45,0                               | -10,1 a -6,5                                   | -   |
| Hirata <i>et al.</i> (2011)   | -   | > -7,0 (-6,0 a -6,9)                           | Regiões de afloramento do SAG; águas modernas                             |
|                               | -   | < -7,0 (-7,5 a -9,4)                           | Regiões confinadas do SAG; águas muito antigas                            |
| Soler i Gil; Bonotto (2015)   | -52,4 a -46,4                               | -7,9 a -6,7                                    | Se ajustaram à LMWL; relação meteórica direta com a precipitação regional |
| Gallo; Sinelli (1980)         | -66,0 a -44,2                               | -9,4 a -6,6                                    | -   |
| Sracek; Hirata (2002)         | -   | (Compilado de Silva, 1983)                     | -   |
| Gastmans <i>et al.</i> (2016) | -   | Aprox. -8,0                                    | -   |
| Gastmans <i>et al.</i> (2013) | -   | -9,7 a -6,6                                    | -   |
| Chang <i>et al.</i> (2013)    | -   | Condiz com LMWL                                | Água subterrânea resultante da precipitação atual                         |
|                               | -   | LMWL + (- 3 ‰)                                 | Zonas confinadas do SAG, águas mais antigas                               |

Outra característica observada neste grupo é que variabilidade das assinaturas de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  entre as amostras, que pode indicar possibilidade de misturas de águas subterrâneas provenientes de diferentes sistemas de fluxos regionais ou fracionamentos isotópicos distintos durante a infiltração da água da chuva relacionados às condições de recarga e características do perfil subterrâneo. Gastmans *et al.* (2017), em um estudo envolvendo amostras de águas subterrâneas do compartimento sul do SAG, atribuíram a variação da composição isotópica (de -25,6 ‰ a -39,0 ‰ para  $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$  e de -4,86 ‰ a -6,52 ‰ para  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ ) às variações temporais e climáticas durante a recarga.

Águas subterrâneas dos grupos 2 e 3, representados por amostras de apenas um poço de abastecimento, são mais empobrecidas que as águas do grupo 1. A variabilidade expressiva de  $\delta^{18}\text{O}$  das águas subterrâneas amostradas a uma curta distância, contemplando áreas de recarga e condições de confinamento do SAG, sugere condições climáticas distintas durante a recarga dessas águas (Gastmans *et al.*, 2013; da Silva, 1983; Gastmans, Chang e Hutcheon, 2010; Hirata *et al.*, 2011). A distribuição espacial das assinaturas de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  nas águas subterrâneas do SAG apresenta contrastes marcantes nas diferentes seções do SAG no Brasil, delineando zonas de origem e dinâmica particulares (Chang *et al.*, 2013). As águas subterrâneas dos grupos 2 e 3 possuem médias mais discrepantes das médias ponderadas das águas de precipitação, eliminando a possibilidade da origem meteórica recente. O *shift* no empobrecimento de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  mais expressivo é verificado entre os grupos 1 e 3, de até -2,44%. O

empobrecimento dessas amostras é um indício de que foram originadas em condições muito mais secas e frias das atuais, provavelmente na época do Pleistoceno (compreendida entre 2,55 milhões e 11,7 mil anos atrás), resultando em águas com razões isotópicas mais empobrecidas.

Outros autores também verificaram empobrecimentos em até -3‰ de  $\delta^{18}\text{O}$  ao longo dos caminhos de fluxo das águas subterrâneas no SAG, que, em geral, foram atribuídas às seções de maior confinamento pelo sistema aquífero Serra Geral (Gallo; Sinelli, 1980; Chang *et al.*, 2013 e Gastmans *et al.*, 2013) e explicadas por condições climáticas mais frias que as atuais durante a recarga do sistema aquífero, em período anterior ao Quaternário (Gallo; Sinelli, 1980; Foster *et al.*, 2009). Devido à geometria heterogênea do SAG e suas recargas sob diferentes condições climáticas, como indicado pelas distintas razões isotópicas, as assinaturas isotópicas descritas são verificadas em extensas áreas no Estado de São Paulo, tornando o SAG em sua parte confinada um sistema de águas subterrâneas completamente dominado por armazenamento, ressaltando-se as importantes implicações para o manejo da água (Foster *et al.*, 2009).

Os dados das assinaturas isotópicas apontam a possibilidade de mistura das águas subterrâneas de diferentes sistemas de fluxos subterrâneos entre os grupos 1 e 3, resultando na composição de águas do grupo 2, que apresentam características isotópicas intermediárias ( $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  médios: -55,90 ‰ e -8,42 ‰, respectivamente). A continuidade do estudo faz-se necessária a fim de se verificar essa suposição através de outras ferramentas como modelagem numérica do transporte de águas subterrâneas, de forma a integrar informações hidrogequímicas, isotópicas e hidrológicas, também adotadas por outros autores (Sracek; Hirata, 2002; Vuille, 2003; Marimon *et al.*, 2013; Mengistu *et al.*, 2015; Gastmans *et al.*, 2016; Jiang *et al.*, 2019).

A amostra de água subterrânea proveniente do poço de abastecimento Tutóia do Vale destaca-se por apresentar enriquecimento da assinatura isotópica ( $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$ : -44,80‰ e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ : -7,02‰), dentre as demais (Tabela 2-8). Possivelmente, essa água subterrânea é decorrente de condição de recarga recente, pois assemelha-se à média ponderada da composição isotópica dos meses com maiores quantidades de chuva (Tabela 2-6). Observa-se similaridade na composição isotópica dessa amostra com a de algumas águas superficiais (córregos Tijuco Preto e Água Quente) (Figura 2-6 e Tabelas 2-7 e 2-8), indicando possível influência de processos de evaporação nesse poço, mesmo considerando a inexistência de conexão hidráulica das águas desses córregos com as águas subterrâneas dos poços profundos. Esse resultado foi utilizado apenas com o objetivo de comparação das possíveis fontes de interferência antrópica, entre os dois sistemas isolados. A isto associam-se as características hidroquímicas específicas

da amostra Tutóia do Vale, como a presença de fluoreto ( $0,06 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^{-}$ ), cloreto ( $1,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^{-}$ ) e altas concentrações de nitrato ( $2,63 \text{ mg L}^{-1} \text{ N-NO}_3^{-}$ ) (Apêndice IV) e são coerentes com a menor profundidade de perfuração do poço (80 m).

### 3.2. Assinatura isotópica e idade relativa das águas subterrâneas

As atividades de  $^{14}\text{C}$  nas amostras de águas subterrâneas indicam águas modernas (97,70 e 90,00 pmC), antigas (76,70 pmC) e muito antigas (17,90 pmC), correspondendo a idades relativas de 440 a 13.830 RCYBP (Tabela 2-10 e Figura 2-8). Isso indica que as amostras apresentam diferentes períodos de residência médios no SAG, considerando esse conjunto amostral. As diferentes condições de confinamento dos aquíferos explorados através desses poços, conforme verificado pelos perfis construtivos (Figuras 2-9 e 2-10), assim como as direções do fluxo subterrâneo (Figura 5 - Introdução) influenciam no período de residência das águas subterrâneas.

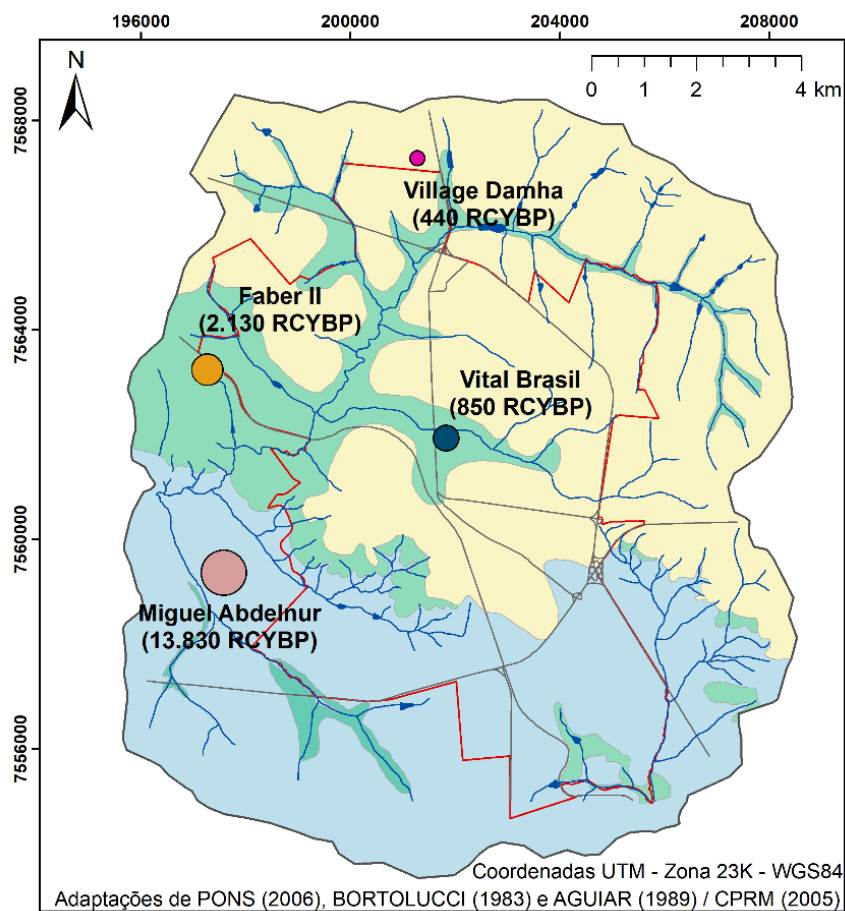
As amostras Village Damha e Vital Brasil apresentam assinaturas de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  coerentes com a composição isotópica das águas meteóricas (classificadas como grupo 1 no item anterior) e corroboram com períodos de residência médios mais curtos. Essas águas subterrâneas “modernas” indicam a possibilidade de serem, ou estarem muito próximas, das áreas de recarga do SAG. Chacha *et al.* (2018) identificaram altas atividades de radiocarbono em águas de poços ( $> 87 \text{ pmC}$ ) de um aquífero explotado para abastecimento público na Tanzânia, as definindo como águas modernas. A presença de águas subterrâneas modernas em nascentes e nas águas subterrâneas sugeriram áreas do aquífero ativamente recarregadas, que podem responder positivamente às variações sazonais (Chacha *et al.*, 2018).

**Tabela 2-10.** Percentual do radiocarbono moderno (pmC), fração de radiocarbono, idade relativa e razões isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  das águas subterrâneas.

| Identificação   | pmC (%)      | F <sup>14</sup> C (‰) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | Idade <sup>14</sup> C (RCYBP) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | $\delta^2\text{H}$ (‰) |
|-----------------|--------------|-----------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------------|
| Village Damha   | 94,70 ± 0,30 | 0,9468 ± 0,0035       | -15,80                    | 440                           | -7,60                     | -48,70                 |
| Vital Brasil    | 90,00 ± 0,30 | 0,8998 ± 0,0033       | -15,80                    | 850                           | -7,40                     | -48,10                 |
| Faber II        | 76,70 ± 0,30 | 0,7674 ± 0,0028       | -14,40                    | 2.130                         | -7,60                     | -50,00                 |
| Miguel Abdelnur | 17,90 ± 0,10 | 0,1789 ± 0,0009       | -13,10                    | 13.830                        | -9,40                     | -63,60                 |

Nota: A idade aparente de radiocarbono equivalente aos valores reportados de pmC ou F<sup>14</sup>C estão reportadas em RCYBP (*radiocarbon years before present*, “present” = AD 1950).

**Figura 2-8.** Mapa de distribuição da idade relativa de amostras de águas subterrâneas. O diâmetro dos círculos são proporcionais à idade relativa das águas.



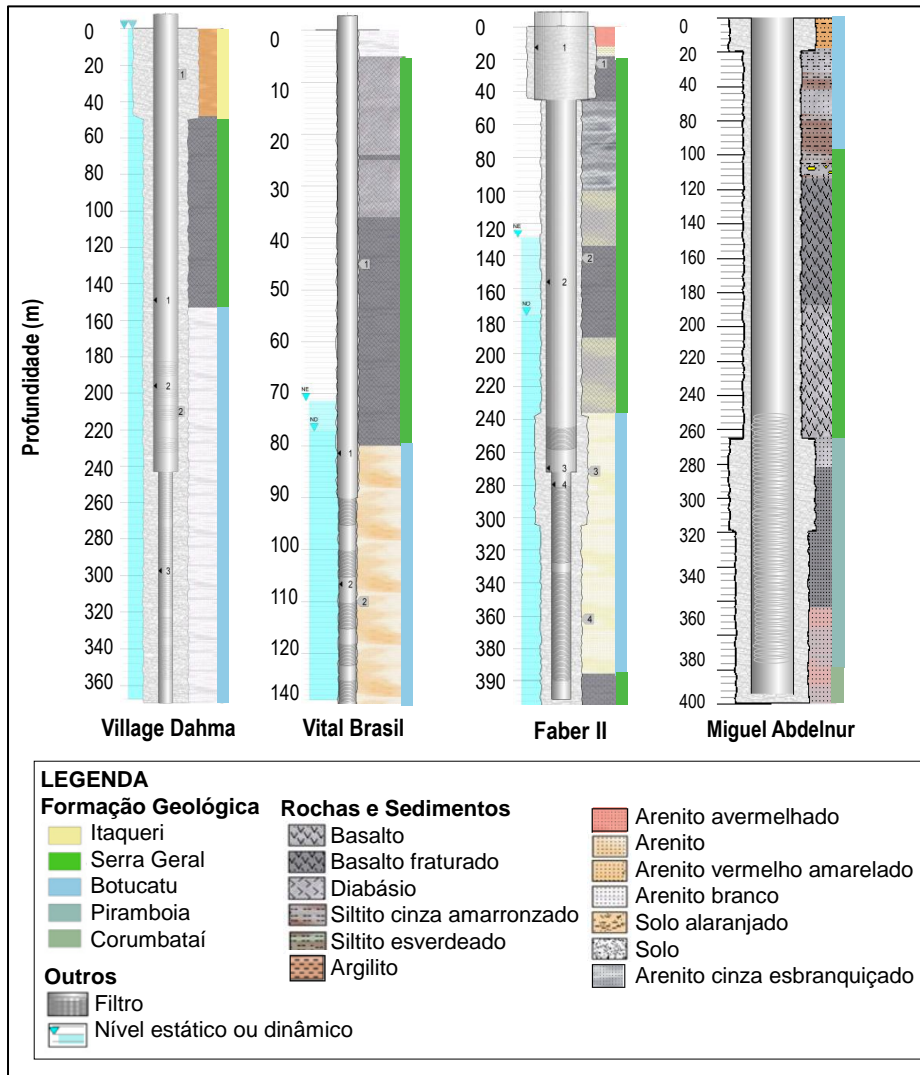
Fonte: Autor (2019).

Já a água do poço Miguel Abdelnur é, relativamente, a mais antiga da área de estudo (13.830 RCYBP) e também a mais empobrecida em  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ , conforme já explicitado anteriormente. Esses resultados são condizentes com as características hidroquímicas dessa água, como elevada CE ( $135 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ); pH alcalino (7,4); concentrações mais altas de  $\text{HCO}_3^-$  ( $62,7 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $\text{Ca}^{2+}$  ( $11,48 \text{ mg L}^{-1}$ ), o que indica maior mineralização. Isso reforça a hipótese de que na região sudoeste, onde aflora a Formação Botucatu e se localizam os poços Miguel Abdelnur e Antenor Garcia, existe uma barreira geológica formada pela Formação Serra Geral e *sill* de diabásio, que dificulta ou impede a recarga do aquífero na profundidade dos poços (Figura 2-9 e Figura 5 – Introdução).

Por fim, a água do poço Faber II apresenta idade relativa intermediária (2.130 RCYBP). Cabe ressaltar que a água do poço Faber II encontra-se em condições hidráulicas similares às dos poços Antenor Garcia, Miguel Abdelnur e Cidade Aracy e também encontra-se confinada por espessas camadas do SASG e *sill* de diabásio (Figura 2-9; 2-10 e Figura 5 – Introdução). Provavelmente, a água subterrânea do poço Faber II não responde facilmente à recarga como

os demais localizados em cotas mais altas, ou existe a possibilidade de uma mistura de águas por alguma conectividade hidráulica. Associado a isto, a localização dos filtros em diferentes profundidades dentro de um poço explica que as amostras coletadas representam águas subterrâneas mistas, compostas por uma mistura de águas jovens e mais antigas.

**Figura 2-9.** Perfil construtivo dos poços de abastecimento de São Carlos amostrados para análise de datação.



Fonte: Autor (2019). Software: PTubExpress®.

A análise de datação das amostras e sua relação com as assinaturas isotópicas  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$ , corroboram com a classificação de águas do SAG proposta por Hirata *et al.* (2011), associando os resultados da análise de  $^{14}\text{C}$  por Aravena (2009): *i*) águas subterrâneas da zona de recarga são caracterizadas por valores de  $\delta^{18}\text{O} > -7\text{‰}$ , geralmente associadas às águas subterrâneas mais modernas; *ii*) águas subterrâneas em zona confinada são caracterizadas por  $\delta^{18}\text{O} < -7\text{‰}$ , sendo importante mencionar que são águas bem mais velhas (>

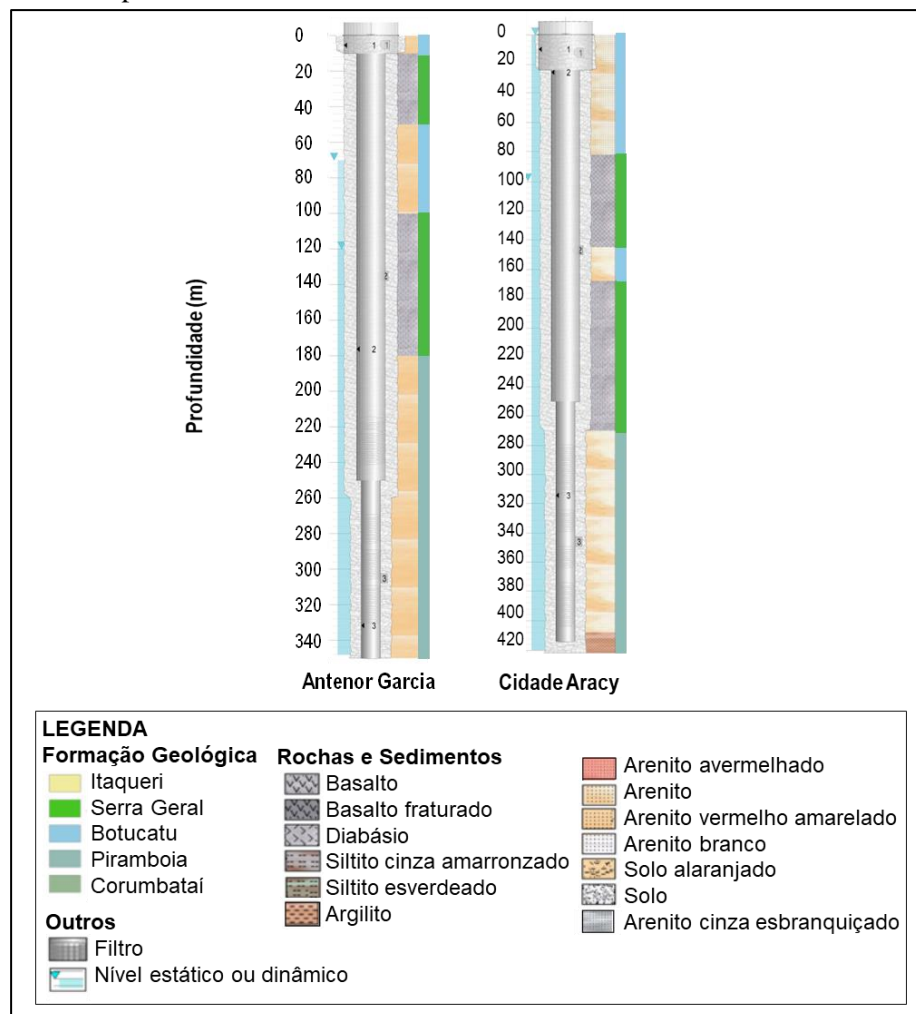


10.000 anos). Além disso, esses autores destacaram valores mais empobrecidos  $\delta^{18}\text{O}$  ( $< -9\%$ ), como verificados no trabalho atual, na região de Bauru/Agudos do estado de SP.

As idades mais antigas das águas podem estar associadas com um fluxo restrito de água subterrânea e conexões limitadas entre as porções confinadas e livres do SAG (Figura 5 – Introdução). Isto é consistente com o modelo conceitual do SAG, que indica que as velocidades de escoamento das águas subterrâneas muito baixas (ocasionadas por gradientes hidráulicos muito baixos) são observadas nas zonas confinadas do SAG (Hirata *et al.*, 2011).

Os resultados, reafirmam que as águas subterrâneas do SAG, recarregadas sob diferentes condições climáticas indicadas pelas assinaturas isotópicas, associam-se à geometria do SAG e são encontradas em áreas extensas do estado de São Paulo, tornando o SAG em sua porção confinada um sistema de água subterrânea completamente dominado por armazenamento, com implicações fundamentais para o gestão das águas (Foster *et al.*, 2009 *apud* Hirata *et al.*, 2011).

**Figura 2-10.** Perfil construtivo dos poços de abastecimento de São Carlos, cujo SAG encontra-se aflorante e confinado em profundidade.



Fonte: Autor (2019). Software: PTubeExpress®. Nota: O poço Miguel Abdelnur possui mesmo tipo de confinamento e foi apresentado na Figura anterior.

Os resultados obtidos pelos traçadores  $^{14}\text{C}$  e isótopos estáveis na investigação da idade relativa de águas subterrâneas são importantes para o gerenciamento dos recursos hídricos utilizados para abastecimento público no município de São Carlos, assim como do SAG, propriamente dito, já que nem todas as regiões da área de estudo estão sendo ativamente recarregadas. Os resultados de águas subterrâneas mais antigas (com idades relativas de 2.130 e 13.830 RCYBP) apontam a necessidade de exploração de forma sustentável. Por outro lado, as águas subterrâneas “modernas” (440 e 850 RCYBP) reafirmam a relação com as áreas de recarga do SAG, fundamentando que as estratégias de proteção dessas áreas são imperativas a fim de garantir a infiltração vertical, a partir da precipitação local, e impedir a contaminação do sistema aquífero.

### **3.3. Traçadores geológicos: assinaturas de elementos terras raras (ETR)**

#### ***ETR nas principais feições litológicas que compõem os aquíferos da área de estudo***

As medições de elementos terras raras (ETR) e ítrio (Y) nas amostras de rochas encontram-se representadas pelos valores médios das leituras na Tabela 2-11. As concentrações dos ETR nas rochas apresentam variações de acordo com a formação geológica à que pertencem, sendo o somatório de ETR verificado na seguinte ordem: Serra Geral > Itaqueri > Piramboia > Sedimentos Cenozoicos > Botucatu. As amostras de sedimentos apresentam distribuições de ETR semelhantes, com exceção das camadas mais argilosas 3 (R5-C3) e 5 (R5-C5) da Formação Piramboia, que se assemelham as composições dos basaltos (Tabela 2-11).

As concentrações de ETR em amostras de afloramentos de basaltos da Formação Serra Geral são semelhantes aos valores médios obtidos por Squisato *et al.* (2009), que avaliaram testemunhos rochosos de quatro regiões do estado de SP (Jaú, Ribeirão Preto, Franca e Fernandópolis): La = 30,0  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Ce = 66,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Nd = 37,4  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Sm = 8,0  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Eu = 2,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Gd = 7,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Dy = 6,8  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Er = 3,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Yb = 2,8  $\mu\text{g g}^{-1}$  e Lu = 0,4  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Da Silva *et al.* (2016) identificaram concentrações de ETR em amostras de solos de referência do Brasil conforme a seguinte ordem de distribuição: Ce > La > Nd > Pr > Y > Sm > Gd > Sc > Dy > Yb > Eu > Er > Tb > Ho > Lu > Tm, relacionadas ao material de origem. Menores concentrações de ETR foram encontradas em solos de origem sedimentar arenosa e maiores concentrações em solos originados de basalto, gnaiss e sedimentos argilosos. Em geral, estes resultados corroboram com os obtidos no presente trabalho.

**Tabela 2-11.** Concentrações de elementos terras raras e elementos traços ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em amostras de rochas presentes em afloramentos das principais feições geológicas de São Carlos, amostras controle (B1 e B2) e padrão de referência (BRP-1).

| $\mu\text{g g}^{-1}$                 | R1     | R2    | R3    | R4    | R4           | R5-C1 | R5-C2 | R5-C2        | R5-C3  | R5-C4 | R5-C5  | R5-C6 | R6     | R8     | R9     | R10    | R11    | R12    | R13   | BRP-1  | BRP-1          | Inc. | B1   | B2   |
|--------------------------------------|--------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|--------------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|----------------|------|------|------|
|                                      |        |       |       |       | <i>Dupl.</i> |       |       | <i>Dupl.</i> |        |       |        |       |        |        |        |        |        |        |       |        | <i>Certif.</i> |      |      |      |
| <b>Y</b>                             | 36,34  | 1,62  | 7,61  | 11,37 | 11,11        | 7,37  | 6,28  | 6,23         | 28,51  | 6,74  | 29,04  | 4,32  | 4,81   | 19,20  | 3,16   | 38,44  | 27,94  | 31,10  | 2,91  | 35,38  | 42,00          | 1,00 | 0,00 | <LD  |
| <b>La</b>                            | 38,68  | 3,63  | 7,61  | 11,13 | 9,95         | 20,07 | 19,19 | 19,34        | 73,44  | 10,73 | 26,30  | 4,14  | 16,01  | 37,23  | 10,10  | 41,35  | 27,63  | 31,95  | 9,37  | 38,03  | 42,60          | 1,00 | 0,01 | <LD  |
| <b>Ce</b>                            | 86,04  | 8,76  | 13,98 | 23,93 | 21,01        | 29,77 | 28,15 | 28,48        | 112,38 | 18,35 | 60,01  | 8,32  | 82,15  | 90,71  | 41,86  | 97,76  | 63,73  | 75,65  | 22,46 | 87,97  | 93,30          | 1,20 | 0,02 | 0,01 |
| <b>Pr</b>                            | 11,47  | 0,93  | 2,03  | 2,80  | 2,47         | 4,09  | 4,02  | 4,06         | 16,80  | 2,56  | 8,32   | 1,12  | 2,93   | 11,50  | 2,42   | 12,63  | 8,39   | 9,91   | 2,10  | 11,40  | 12,30          | 0,20 | <LD  | <LD  |
| <b>Nd</b>                            | 49,60  | 3,71  | 8,20  | 10,59 | 9,35         | 14,91 | 14,42 | 14,51        | 63,26  | 9,96  | 34,68  | 4,39  | 9,88   | 49,35  | 9,02   | 54,56  | 36,79  | 43,21  | 7,58  | 49,06  | 51,90          | 0,90 | 0,01 | 0,00 |
| <b>Sm</b>                            | 10,44  | 0,75  | 1,64  | 1,88  | 1,67         | 2,38  | 2,26  | 2,35         | 10,49  | 1,87  | 7,48   | 0,83  | 1,65   | 10,24  | 1,58   | 11,69  | 7,95   | 9,31   | 1,27  | 10,22  | 11,20          | 0,20 | <LD  | 0,00 |
| <b>Eu</b>                            | 3,37   | 0,23  | 0,40  | 0,46  | 0,46         | 0,60  | 0,59  | 0,61         | 2,89   | 0,51  | 2,30   | 0,23  | 0,37   | 2,85   | 0,37   | 3,63   | 2,71   | 3,07   | 0,28  | 3,27   | 3,42           | 0,08 | <LD  | <LD  |
| <b>Gd</b>                            | 10,82  | 0,71  | 1,71  | 2,12  | 1,90         | 2,30  | 2,27  | 2,29         | 10,07  | 1,85  | 7,68   | 0,89  | 1,84   | 9,07   | 1,31   | 11,85  | 8,15   | 9,42   | 1,21  | 10,53  | 10,40          | 0,30 | 0,00 | <LD  |
| <b>Tb</b>                            | 1,55   | 0,09  | 0,26  | 0,32  | 0,30         | 0,28  | 0,27  | 0,27         | 1,27   | 0,25  | 1,17   | 0,14  | 0,20   | 1,19   | 0,15   | 1,66   | 1,18   | 1,36   | 0,14  | 1,51   | 1,52           | 0,05 | 0,00 | <LD  |
| <b>Dy</b>                            | 8,64   | 0,48  | 1,51  | 1,93  | 1,80         | 1,48  | 1,39  | 1,37         | 6,60   | 1,38  | 6,67   | 0,77  | 1,11   | 6,03   | 0,74   | 9,11   | 6,51   | 7,46   | 0,73  | 8,35   | 8,50           | 0,30 | 0,00 | <LD  |
| <b>Ho</b>                            | 1,53   | 0,08  | 0,30  | 0,38  | 0,36         | 0,26  | 0,24  | 0,24         | 1,16   | 0,26  | 1,20   | 0,16  | 0,20   | 0,97   | 0,13   | 1,60   | 1,17   | 1,34   | 0,13  | 1,51   | 1,62           | 0,06 | <LD  | <LD  |
| <b>Er</b>                            | 4,31   | 0,22  | 1,00  | 1,13  | 1,08         | 0,78  | 0,70  | 0,67         | 3,32   | 0,75  | 3,35   | 0,50  | 0,63   | 2,64   | 0,44   | 4,40   | 3,24   | 3,67   | 0,39  | 4,15   | 4,20           | 0,10 | <LD  | <LD  |
| <b>Tm</b>                            | 0,55   | 0,03  | 0,15  | 0,16  | 0,14         | 0,11  | 0,10  | 0,09         | 0,45   | 0,11  | 0,45   | 0,07  | 0,10   | 0,35   | 0,07   | 0,57   | 0,43   | 0,47   | 0,06  | 0,55   | 0,57           | 0,02 | <LD  | <LD  |
| <b>Yb</b>                            | 3,61   | 0,26  | 1,04  | 0,98  | 0,88         | 0,72  | 0,67  | 0,60         | 2,90   | 0,72  | 2,92   | 0,53  | 0,71   | 2,35   | 0,53   | 3,68   | 2,76   | 3,05   | 0,43  | 3,54   | 3,48           | 0,09 | <LD  | <LD  |
| <b>Lu</b>                            | 0,50   | 0,04  | 0,15  | 0,14  | 0,13         | 0,10  | 0,10  | 0,09         | 0,42   | 0,10  | 0,40   | 0,08  | 0,10   | 0,32   | 0,08   | 0,51   | 0,39   | 0,42   | 0,07  | 0,49   | 0,50           | 0,02 | <LD  | <LD  |
| <b>Hf</b>                            | 8,40   | 1,03  | 3,47  | 3,25  | 3,63         | 2,38  | 2,33  | 1,94         | 8,13   | 2,28  | 3,05   | 2,35  | 7,00   | 5,46   | 5,09   | 8,55   | 6,43   | 7,32   | 1,72  | 8,22   | 8,00           | 0,20 | <LD  | 0,00 |
| <b>Ta</b>                            | 1,84   | 0,14  | 0,21  | 0,31  | 0,35         | 0,66  | 0,53  | 0,53         | 3,31   | 0,40  | 0,94   | 0,19  | 3,10   | 1,17   | 1,25   | 1,81   | 1,28   | 1,59   | 0,28  | 1,82   | 1,96           | 0,08 | 0,00 | 0,00 |
| <b>W</b>                             | 0,56   | 0,17  | 0,97  | 0,27  | 0,27         | 0,63  | 0,45  | 0,41         | 2,46   | 0,29  | 0,66   | 0,10  | 1,37   | 0,71   | 0,87   | 0,64   | 0,40   | 0,31   | 0,38  | 0,52   | -              | -    | 0,04 | 0,04 |
| <b>Pb</b>                            | 5,19   | 5,74  | 5,13  | 8,07  | 8,16         | 7,81  | 8,66  | 8,87         | 31,15  | 5,67  | 12,82  | 3,92  | 9,51   | 8,61   | 9,39   | 6,58   | 4,00   | 4,52   | 26,74 | 5,38   | 5,50           | 0,30 | 0,00 | <LD  |
| <b>Bi</b>                            | 0,02   | 0,02  | 0,04  | 0,05  | 0,05         | 0,06  | 0,05  | 0,05         | 0,20   | 0,03  | 0,08   | 0,01  | 0,24   | 0,09   | 0,22   | 0,03   | 0,02   | 0,02   | 0,06  | 0,03   | -              | -    | <LD  | <LD  |
| <b>Th</b>                            | 4,00   | 0,59  | 2,62  | 3,74  | 2,68         | 3,74  | 2,60  | 2,71         | 12,23  | 1,82  | 4,54   | 1,24  | 12,91  | 3,92   | 6,06   | 4,72   | 2,68   | 3,46   | 2,83  | 3,87   | 3,97           | 0,10 | 0,01 | 0,00 |
| <b>U</b>                             | 0,90   | 0,44  | 0,52  | 0,76  | 0,60         | 0,69  | 0,60  | 0,56         | 1,77   | 0,49  | 1,07   | 0,38  | 2,11   | 1,39   | 1,15   | 1,18   | 0,61   | 0,72   | 0,60  | 1,02   | 0,82           | 0,03 | <LD  | <LD  |
| <b><math>\Sigma\text{ETR}</math></b> | 267,46 | 21,53 | 47,58 | 69,32 | 62,59        | 85,23 | 80,62 | 81,19        | 333,94 | 56,14 | 191,95 | 26,48 | 122,68 | 243,99 | 71,95  | 293,42 | 198,97 | 231,40 | 49,13 | -      | -              | -    | -    | -    |
| <b>(La/Yb)<sub>N</sub></b>           | 0,79   | 1,02  | 0,54  | 0,84  | 0,84         | 2,07  | 2,13  | 2,40         | 1,87   | 1,10  | 0,67   | 0,58  | 1,67   | 1,17   | 1,42   | 0,83   | 0,74   | 0,77   | 1,60  | -      | -              | -    | -    | -    |
| <b>(Ce/Ce*)<sub>N</sub></b>          | 0,94   | 1,10  | 0,82  | 0,99  | 0,98         | 0,76  | 0,74  | 0,74         | 0,74   | 0,81  | 0,94   | 0,89  | 2,77   | 1,01   | 1,95   | 0,99   | 0,97   | 0,98   | 1,17  | -      | -              | -    | -    | -    |
| <b>(Eu/Eu*)<sub>N</sub></b>          | 1,49   | 1,49  | 1,13  | 1,08  | 1,22         | 1,22  | 1,22  | 1,24         | 1,32   | 1,30  | 1,43   | 1,27  | 1,01   | 1,39   | 1,22   | 1,45   | 1,59   | 1,54   | 1,08  | -      | -              | -    | -    | -    |
| <b>V</b>                             | 384,49 | 13,47 | 19,12 | 13,62 | 14,16        | 94,21 | 51,18 | 50,53        | 211,80 | 18,44 | 22,80  | 6,13  | 137,12 | 305,03 | 200,93 | 296,84 | 477,10 | 418,87 | 31,63 | 392,18 | 391,00         | 7,00 | 0,07 | 0,02 |
| <b>Rb</b>                            | 38,69  | 19,69 | 4,36  | 30,30 | 32,03        | 10,51 | 7,72  | 8,07         | 27,95  | 9,99  | 20,14  | 12,14 | 1,38   | 0,94   | 0,49   | 45,38  | 25,29  | 21,90  | 1,56  | 33,28  | 35,40          | 1,00 | <LD  | <LD  |
| <b>Sr</b>                            | 474,48 | 32,98 | 11,84 | 38,91 | 39,96        | 31,40 | 35,45 | 36,04        | 132,59 | 22,44 | 40,84  | 14,91 | 8,97   | 31,01  | 9,35   | 544,38 | 489,97 | 649,02 | 13,62 | 474,48 | 492,00         | 6,00 | 0,02 | <LD  |

Notas: “*Dupl.*” refere-se à análise em duplicata da amostral; “*Inc.*” refere-se à incerteza estimada a partir de dados históricos de Controle de Qualidade do laboratório e “*Certif.*” o valor de concentração certificado para o padrão. O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a média ( $\bar{x}$ ) mais 3 desvios-padrão ( $s$ ) de dez medidas do branco ( $\text{LD} = \bar{x} + 3s$ ). B refere-se às amostras controle. Anomalias de Ce e Eu identificadas como  $(\text{Ce/Ce}^*)_{\text{N}}$ , sendo N a indicação de valores normalizados pelo padrão internacional PAAS.

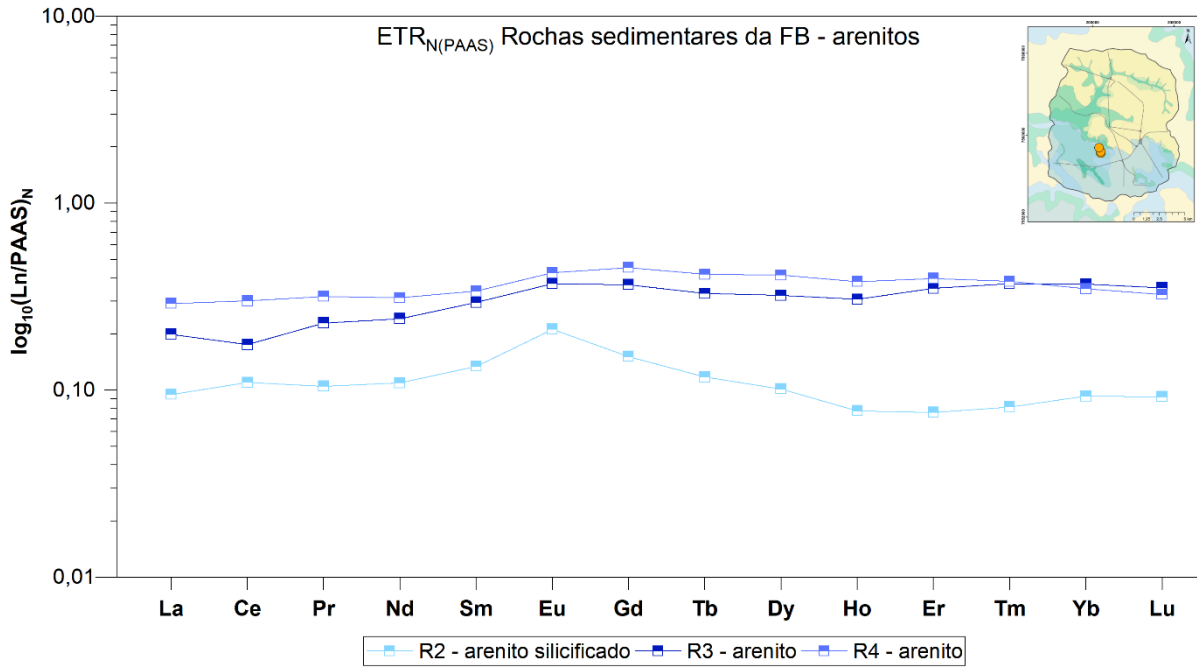
As concentrações do ETR nas rochas normalizadas pelos valores do padrão de referência *Post-Archean Australian Shale* (PAAS – McLennan, 1989) foram apresentadas em diagramas de abundância (Figuras 2-11 a 2-14), sendo possível avaliar a distribuição dos ETR e identificar as anomalias presentes. Verificou-se que as amostras sedimentares da Formação Botucatu (R2, R3 e R4) apresentam menor concentração total e menor fracionamento entre os elementos leves e pesados  $(La/Yb)_N$ , do que os basaltos provenientes da Formação Serra Geral (R1, R10, R11 e R12) (Tabela 2-11). Considerando as anomalias nas rochas, todas as amostras apresentaram  $(Eu/Eu^*)_N$  maiores que 1,0, sendo essas anomalias positivas mais expressivas nos basaltos, em comparação aos sedimentos arenosos (Tabela 2-11 e Figuras 2-11 a 2-13). Excetuam-se deste contexto as amostras do arenito silicificado da Formação Botucatu e as camadas 3 e 5 da Formação Piramboia, que apresentaram valores mais altos ou próximos aos da Formação Serra Geral (Figuras 2-11 e 2-13). Já os valores de  $(Ce/Ce^*)_N$  são próximos a 1,0 (Tabela 2-11), com exceção das amostras de solo (R8 e R9), que, tipicamente apresentam anomalias positivas de Ce, e das amostras de sedimentos provenientes da Formação Itaqueri e sedimentos Cenozoicos (R6 e R13) (Tabela 2-11 e Figura 2-14).

As amostras de solo apresentaram padrões de distribuição de ETR semelhantes a de outros trabalhos, em que há o predomínio de ETR leves em relação aos ETR pesados em amostras de solo (Fiorentino; Enzweiler; Angélica, 2011). Associado a isso, essas amostras possuem anomalias positivas de  $(Ce/Ce^*)_N$  (1,01; 1,95 e 2,77, respectivamente), típicas de materiais intemperizados. Mortatti e Enzweiler (2019) também verificaram que amostras de rocha não possuem anomalia Ce, enquanto que materiais intemperizados, coletados ao longo do rio Atibaia e Jaguari, apresentaram anomalia positiva maiores que 2,0.

Outro aspecto a ser considerado, é a tendência geral do Ce de ser considerado o elemento menos móvel dentre os ETR (Fiorentino; Enzweiler; Angélica, 2011). Estes resultados corroboram com a tendência geral de que, durante intemperismo químico, os ETR leves são menos móveis do que os ETR pesados (Ma *et al.*, 2007; Fiorentino; Enzweiler; Angélica, 2011).

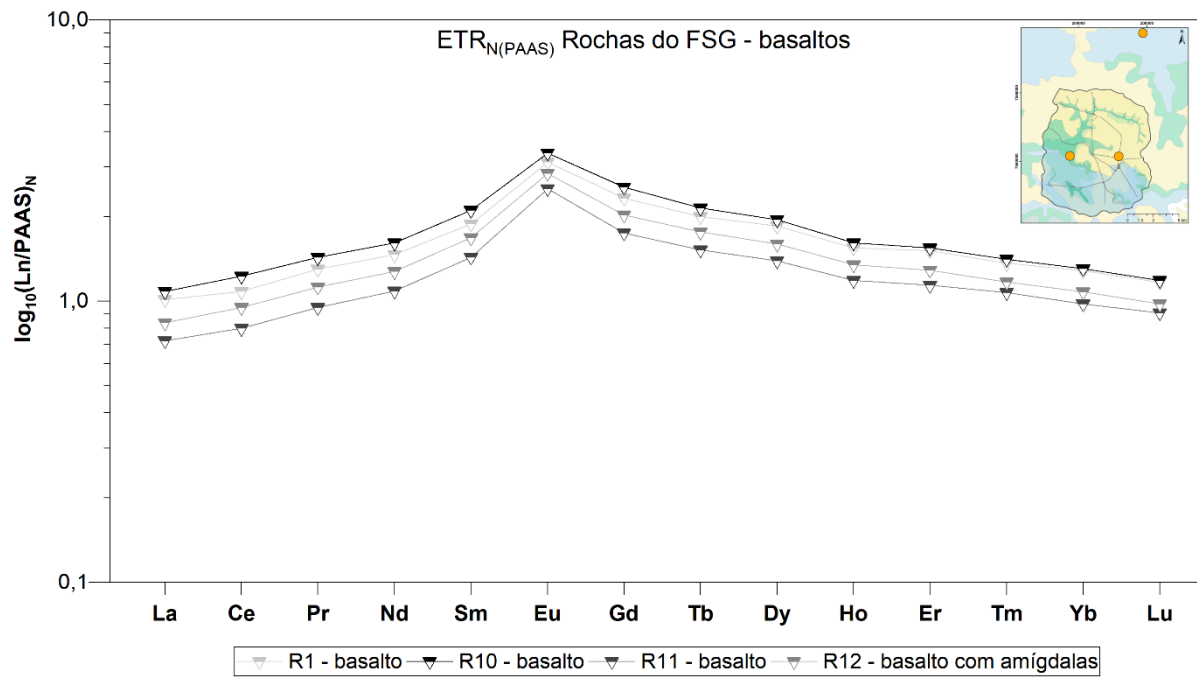
Os padrões de abundância relativa dos ETR normalizados em relação ao PAAS, nas amostras de rocha, apresentaram tendências distintas e se relacionam com a forma como os elementos se comportam nos minerais presentes nas rochas. Neste sentido, alguns minerais identificados na análise de difratometria de raios-X (DRX) estão correlacionados com a presença de ETR, como: plagioclásio (labradorita), piroxênio (augita) e um argilomineral 2:1 (montmorilonita) dentre os minerais predominantes nas amostras de basaltos (R1, R10, R11 e R12) (Figuras 2-15 a 2-18). Os plagioclásios são responsáveis por expressivas anomalias positivas de Eu na fração mineral e empobrecimento da solução em ETR leves (Tabela 2-11).

**Figura 2-11.** Distribuição dos ETR nas amostras sedimentares da Formação Botucatu. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS.



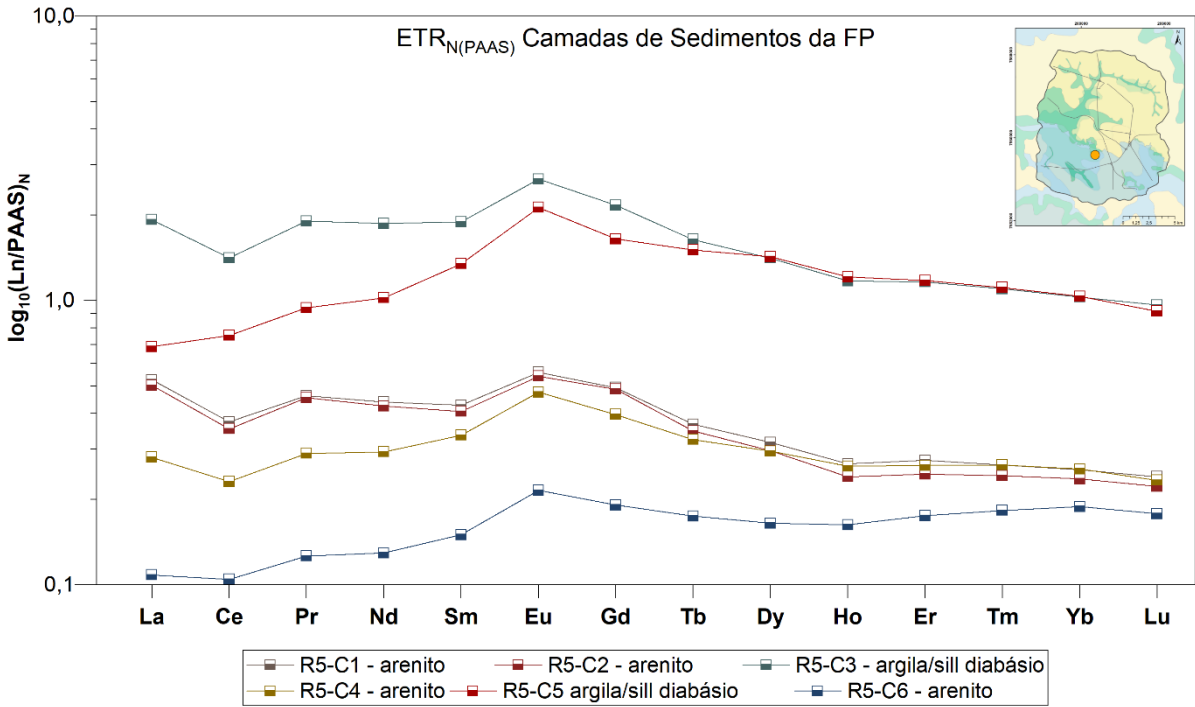
Autor (2019). Pontos de coleta indicados no mapa.

**Figura 2-12.** Distribuição dos ETR nas amostras de basalto da Formação Serra Geral. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS.



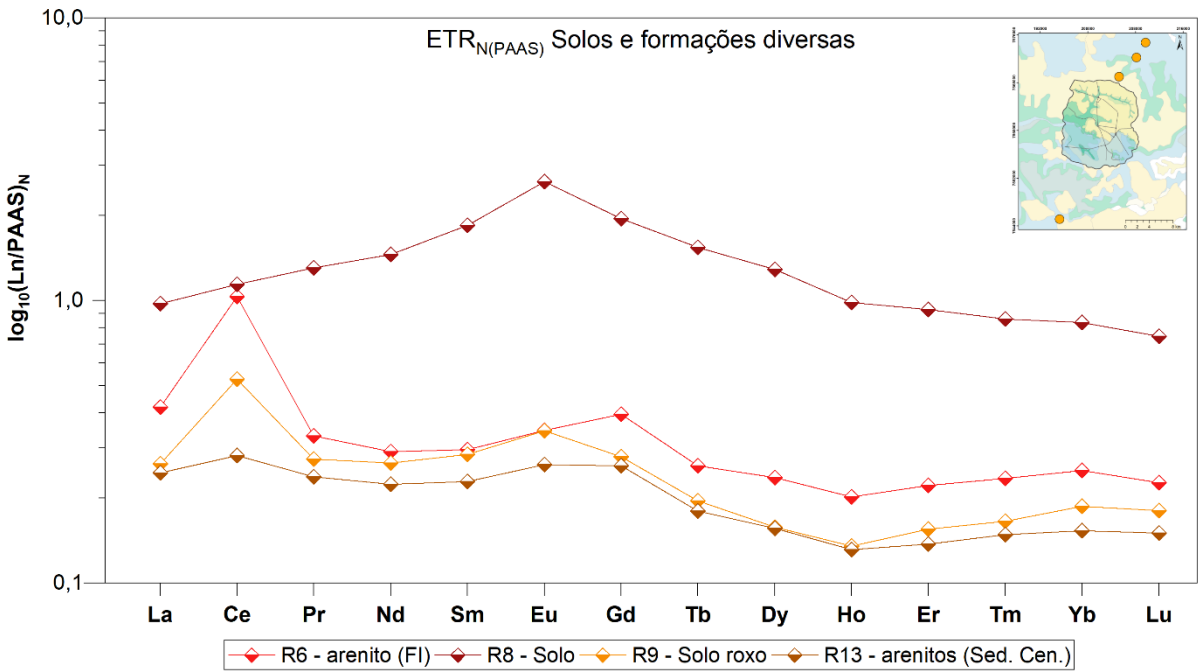
Autor (2019). Pontos de coleta indicados no mapa.

**Figura 2-13.** Distribuição dos ETR nas camadas (C1 a C6) da Formação Piramboia. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS.



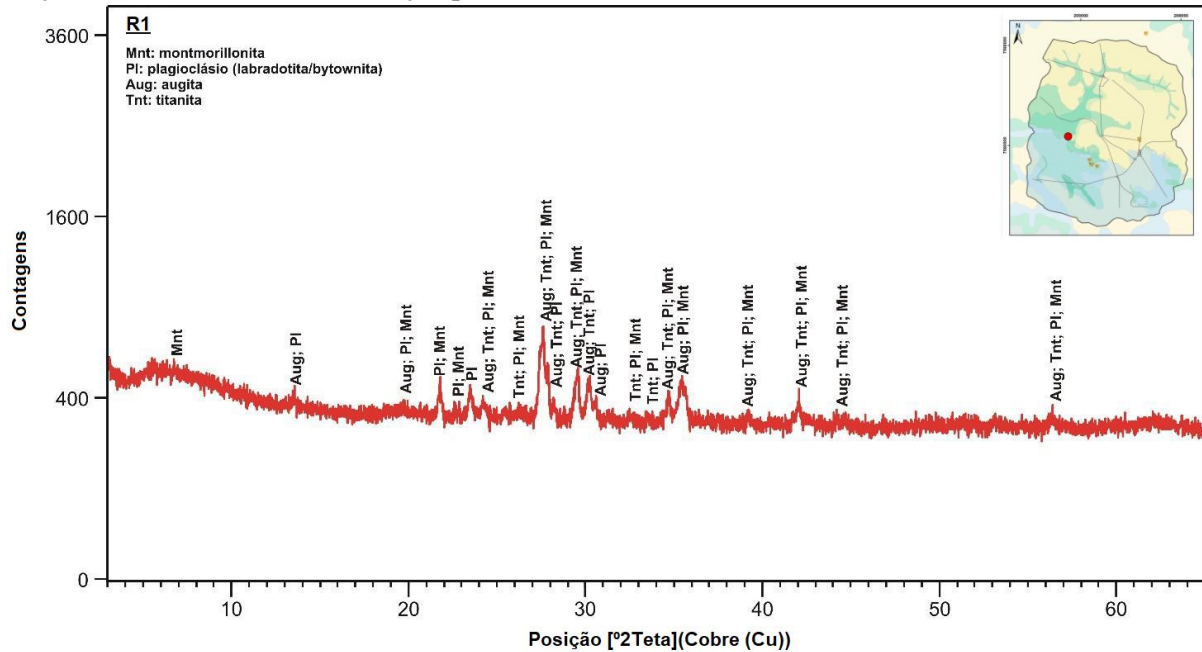
Autor (2019). Pontos de coleta indicados no mapa.

**Figura 2-14.** Distribuição dos ETR nas amostras de solo e sedimentos Cenozoicos. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS.



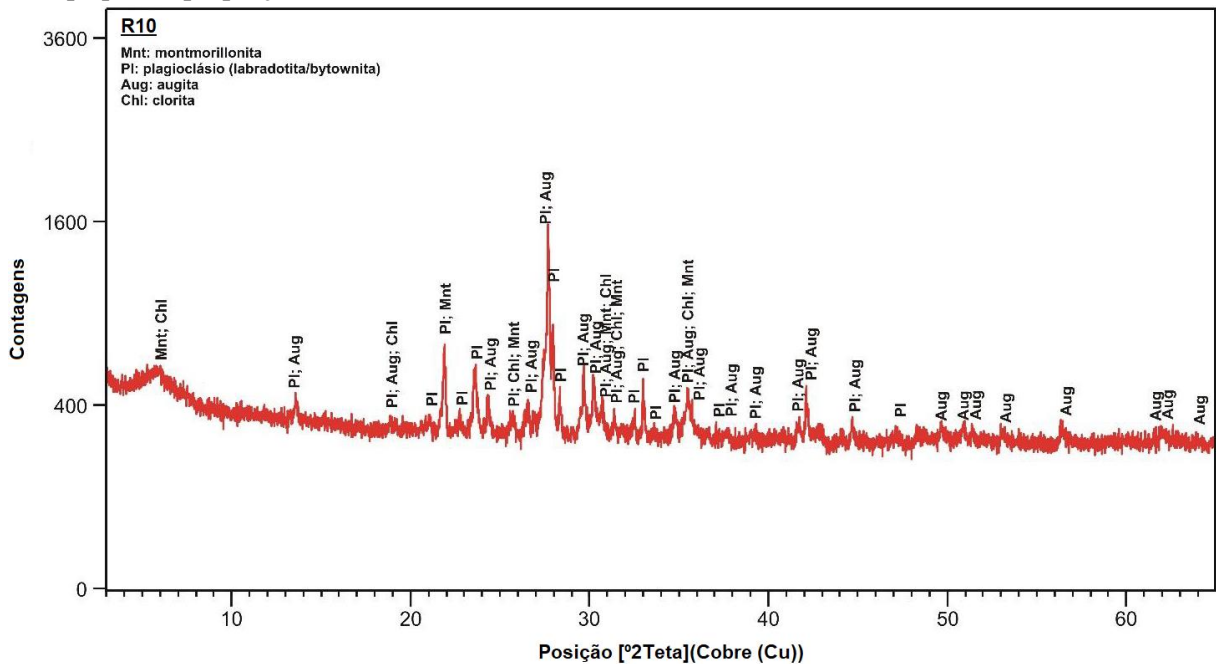
Autor (2019). Pontos de coleta indicados no mapa.

**Figura 2-15.** Difratoograma de amostra total – R1 (pastilha prensada, basalto da Formação Serra Geral). Os principais componentes são plagioclásio (labradorita/bytownita) e piroxênio (augita), seguidos por traços de titanita e início de alteração para montmorillonita.



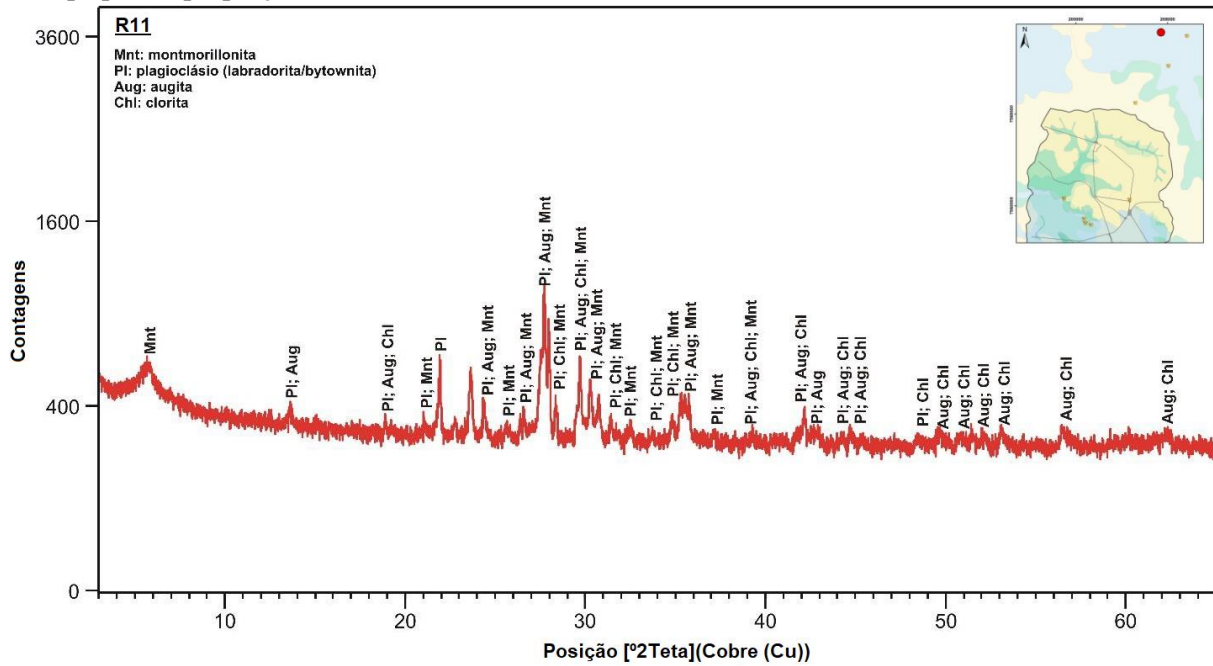
Autor (2019). Pontos de coleta indicados no mapa.

**Figura 2-16.** Difratoograma de amostra total – R10 (pastilha prensada, basalto da Formação Serra Geral). A amostra é composta predominantemente por plagioclásio (labradorita/bytownita) e piroxênio (augita), com pequenas proporções de clorita e montmorillonita.



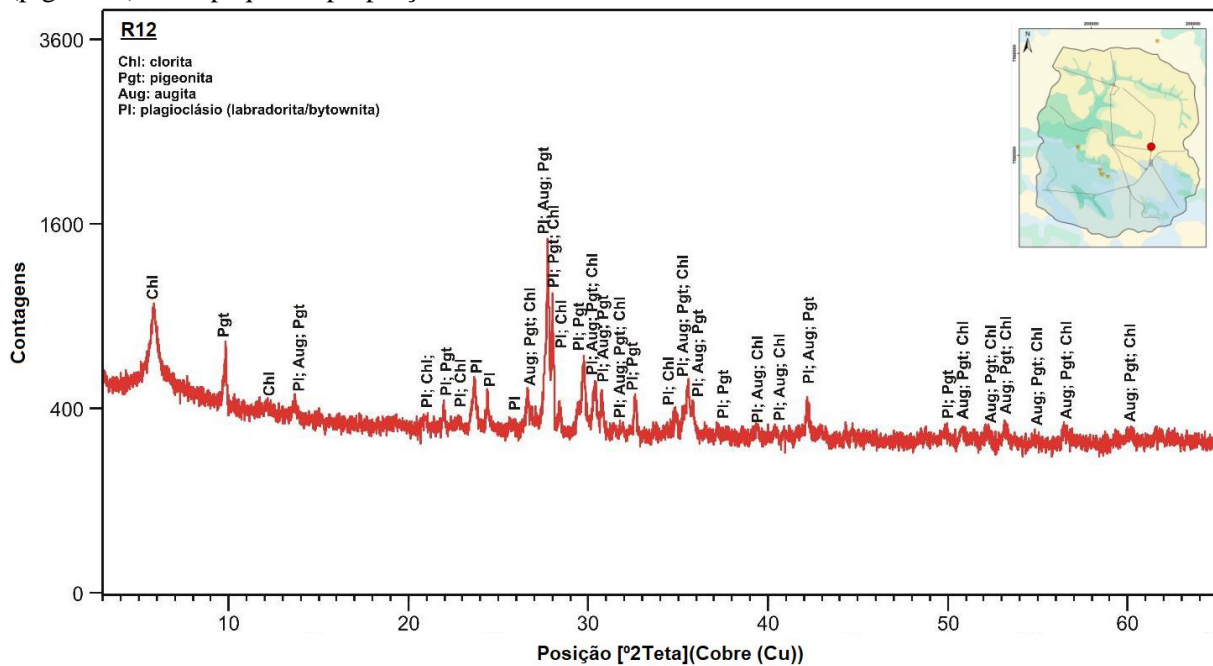
Autor (2019). Pontos de coleta indicados no mapa.

**Figura 2-17.** Difratoograma de amostra total – R11 (pastilha prensada, basalto da Formação Serra Geral). A amostra é composta predominantemente por plagioclásio (labradorita/bytownita) e piroxênio (augita), com pequenas proporções de clorita e montmorillonita.



Autor (2019). Pontos de coleta indicados no mapa.

**Figura 2-18.** Difratoograma de amostra total – R12 (pastilha prensada, basalto da Formação Serra Geral). A amostra é composta predominantemente por plagioclásio (labradorita/bytownita) e piroxênio (pigeonita), com pequenas proporções de clorita.



Autor (2019). Pontos de coleta indicados no mapa.

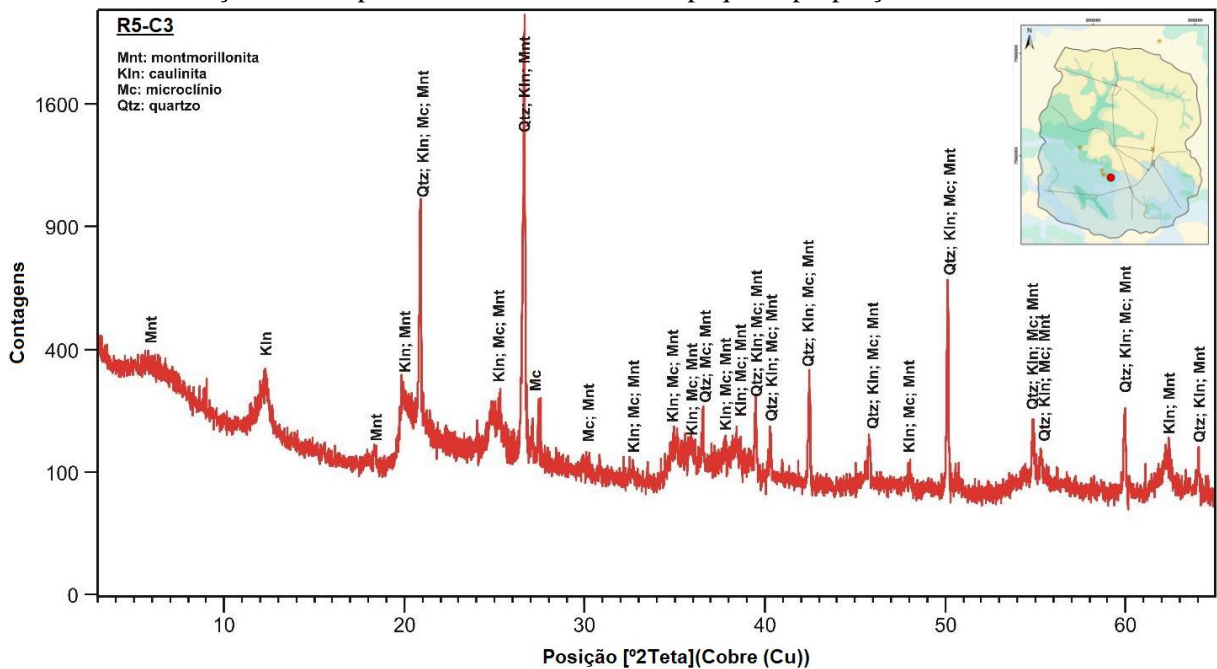


Os mesmos minerais presentes na Formação Botucatu foram identificados nos sedimentos da Formação Piramboia (R5-C1 a R5-C6), com variações entre as camadas, e no Sedimento Cenozoico (Figuras 2-14). Destaca-se nas camadas R5-C3 e R5-C5, a identificação de caulinita e gibbsita (R5-C5) (Figuras 2-19 e 2-20), o que justifica as anomalias de Eu maiores (Tabela 2-11) e o caráter mais argiloso.

As amostras de arenitos da Formação Botucatu (R2, R3 e R4) são caracterizadas principalmente por quartzo (Figuras 2-21 a 2-23). Entretanto, o quartzo não é comumente associado à presença de ETR. Nessas amostras também foram verificadas menores proporções de plagioclásio sódico (albita) (R2 e R4); feldspato potássico (microclínio) (R3) e argilominerais 2:1 (montmorilonita) (R4) e 1:1 (caulinita – nacrita) (R3), que podem estar associados a presença de ETR.

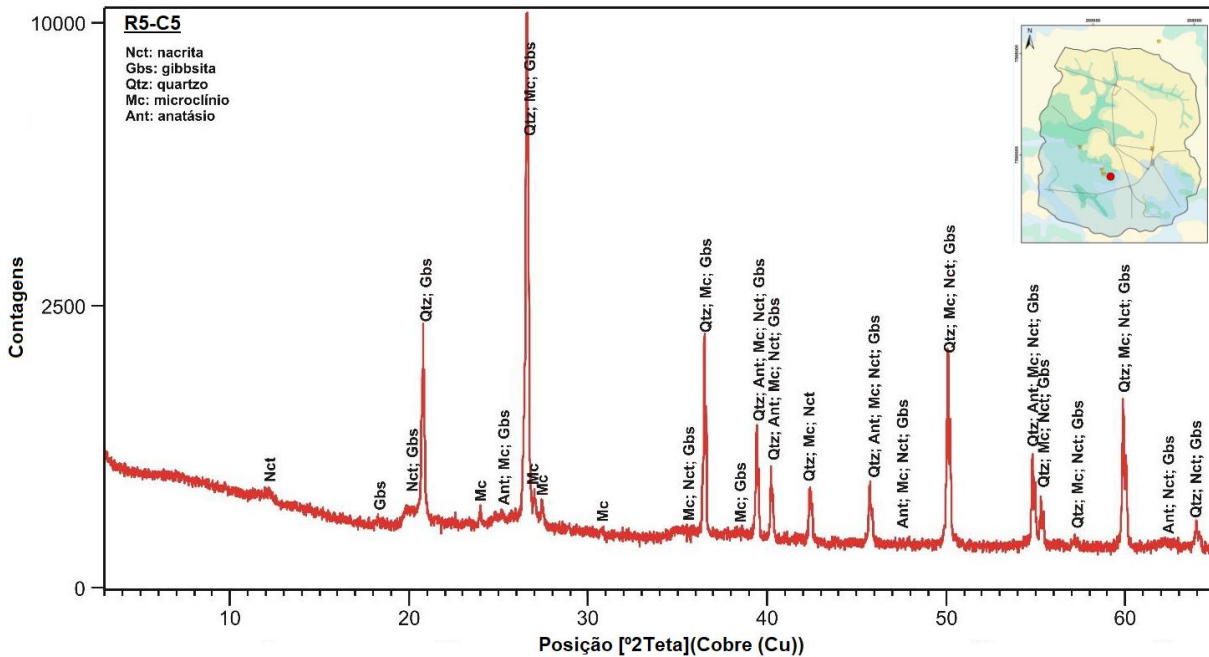
Os argilominerais identificados nas formações Botucatu e Piramboia estão presentes na cobertura dos grãos de sedimentos e são responsáveis por caracterizar os sítios de troca catiônica do SAG (Hirata *et al.*, 2011). Esses autores supõem que a frente de troca catiônica no SAG é governada pelas características dos sedimentos da Formação Piramboia: alta concentração de argilominerais e a infiltração de argilas nos sedimentos.

**Figura 2-19.** Difratoograma de amostra total – R5-C3 (pastilha prensada). A amostra é composta predominantemente por quartzo e microclínio, com certa proporção de caulinita, provavelmente derivada da alteração de feldspatos, e montmorilonita em pequena proporção.



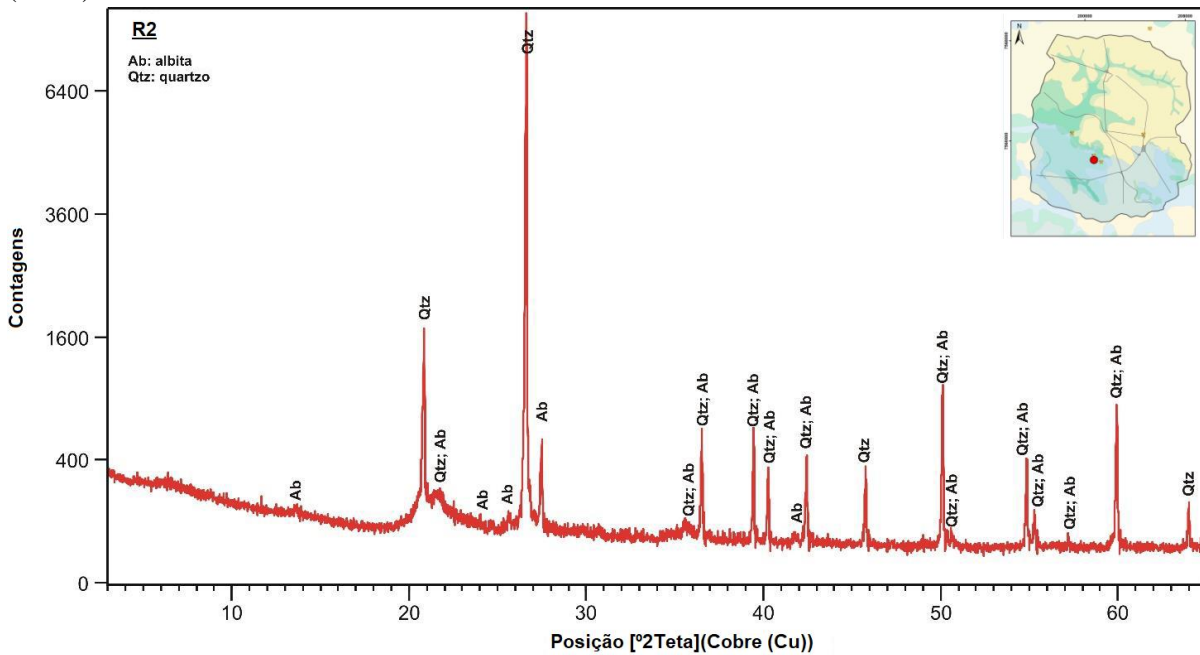
Autor (2019). Pontos de coleta indicados no mapa.

**Figura 2-20.** Difratoograma de amostra total – R5-C5 (pastilha prensada). A amostra é composta essencialmente por quartzo, traços de microclínio e anatásio, e pequenas proporções de mineral do grupo da caulinita (nacrita) e gibbsita, este último indicador de estágio mais avançado de pedogênese.



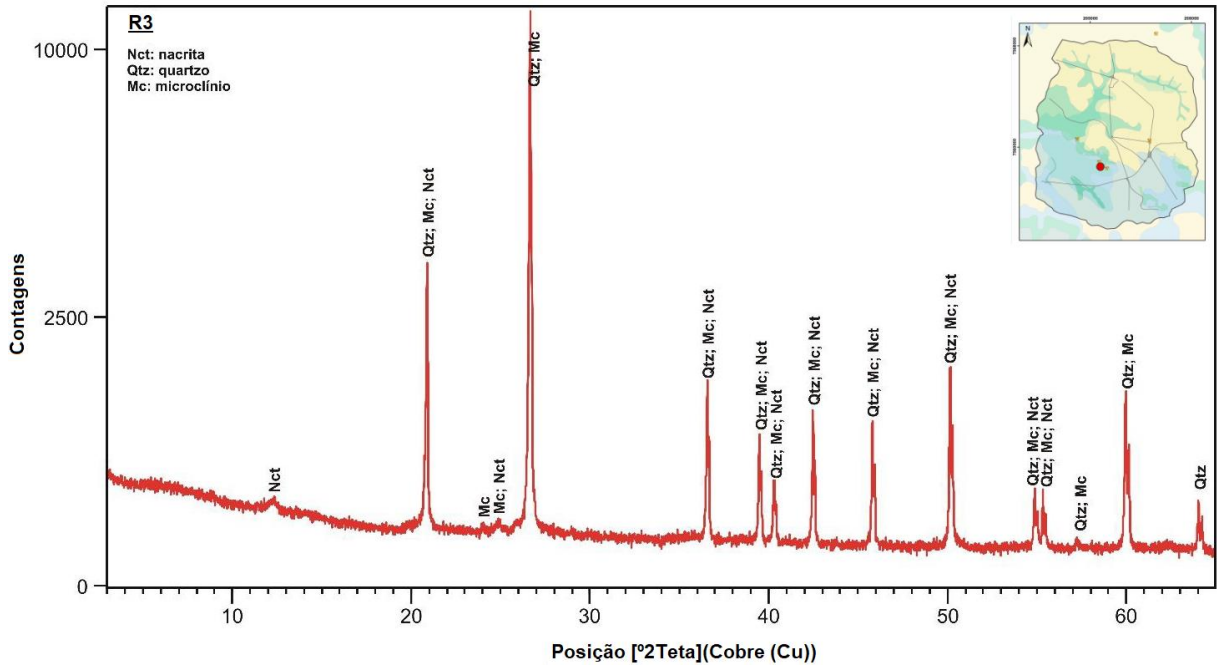
Autor (2019). Pontos de coleta indicados no mapa.

**Figura 2-21.** Difratoograma de amostra total – R2 (pastilha prensada, arenito silicificado Formação Botucatu). O principal mineral presente é o quartzo, com pequena proporção de plagioclásio sódico (albita).



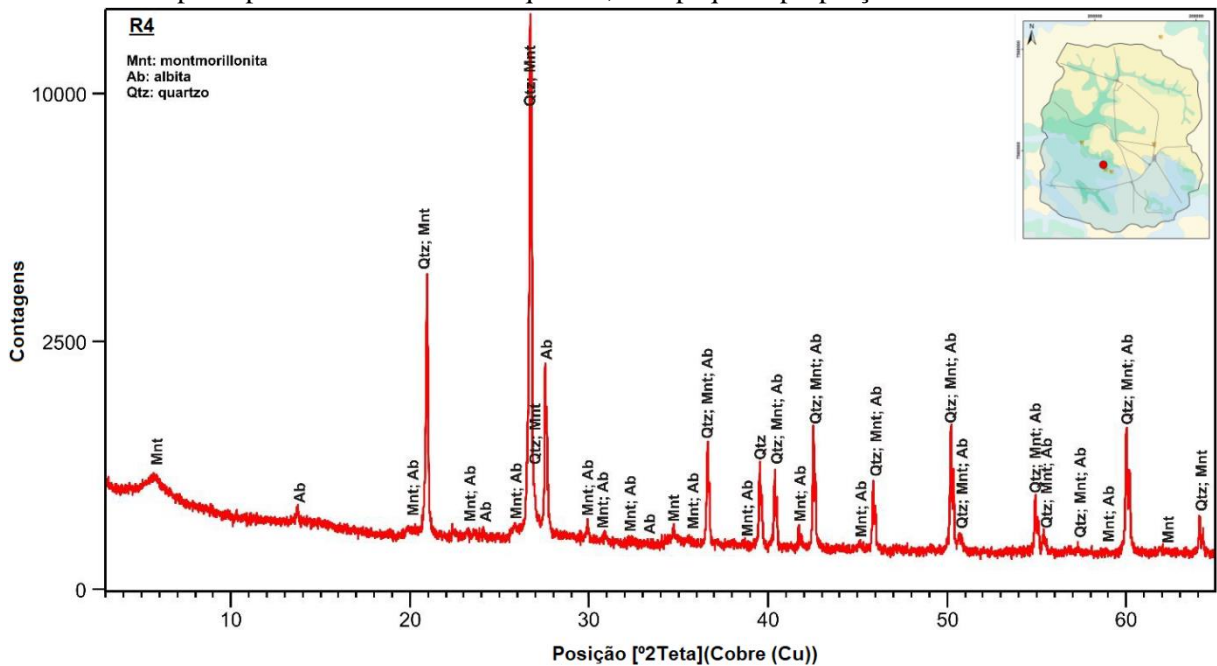
Autor (2019). Pontos de coleta indicados no mapa.

**Figura 2-22.** Difratoograma de amostra total – R3 (pastilha prensada, arenito Formação Botucatu). O principal componente é o quartzo, com traços de feldspato potássico (microclínio) em início de processo de alteração, resultando na formação do mineral do grupo caulinita (nacríta).



Autor (2019). Pontos de coleta indicados no mapa.

**Figura 2-23.** Difratoograma de amostra total – R4 (pastilha prensada, arenito Formação Botucatu). A amostra é composta predominantemente de quartzo, com pequena proporção de albita e montmorilonita.



Autor (2019). Pontos de coleta indicados no mapa.

As amostras de solo (R8 e R9) são essencialmente compostas por quartzo, pequenas proporções de caulinita (nacríta), gibbsita e traços de hematita (Figuras 2-24). Por fim, o

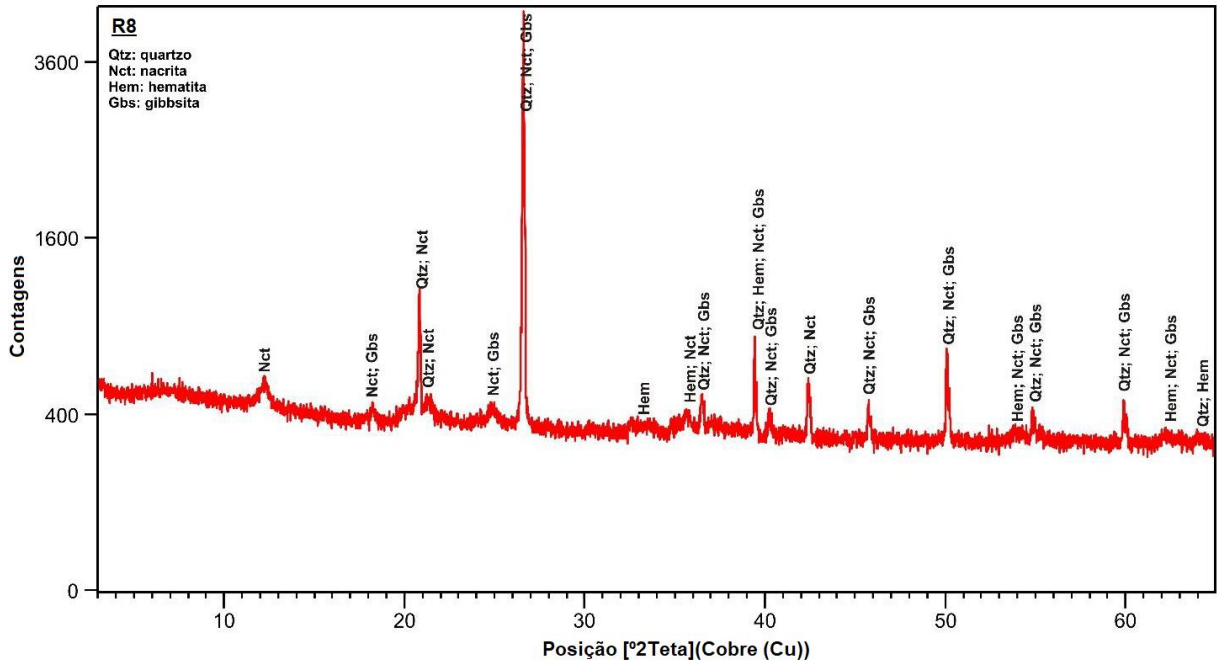
sedimento da Formação Itaqueri (R6) é composto essencialmente por quartzo, e pequenas proporções de caulinita e gibsitita (Figura 2-25). Durante o intemperismo mineral, os ETR trivalente, quando liberados de suas fases minerais hospedeiras, podem adsorverem parcialmente as fases sólidas recém-formadas, como esmectita, caulinita (Coppin *et al.*, 2002). Isso pode explicar as anomalias positivas de Ce determinadas para essas amostras.

Os resultados da análise mineralógica (DRX) são condizentes com a análise quantitativa dos principais óxidos das amostras de rochas e solos (FRX) (Tabela 2-12). A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) nas amostras de arenitos (R2, R3, R4 e R13) correspondem a mais de  $95 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$ , com exceção da amostra da Formação Itaqueri (R6), que se assemelha a composição das amostras de solo (R8 e R9). Isso justifica as menores concentrações de elementos terras-raras nestas últimas, já que possuem pouca afinidade de ligação com os silicatos. Por outro lado, as amostras de basaltos da Formação Serra Geral (R1, R10, R11 e R12) são compostas por aproximadamente  $50 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$  de silicatos, sendo também verificadas proporções de óxidos de Fe, Al ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e cálcio (CaO) consideráveis.

Nas amostras de solo (R6, R8 e R9) também verificou-se concentrações de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e MnO elevadas. Nos perfis dos solos, os ETR são transferidos das camadas superiores para as inferiores, por meio de complexos orgânicos em solução aquosa (Ma *et al.*, 2007), que podem ficar retidos por fases secundárias na base de o perfil do solo, onde Fe e Mn, importantes constituintes dessas fases, também são relativamente enriquecidos em comparação com o restante do perfil (Fiorentino; Enzweiler; Angélica, 2011).

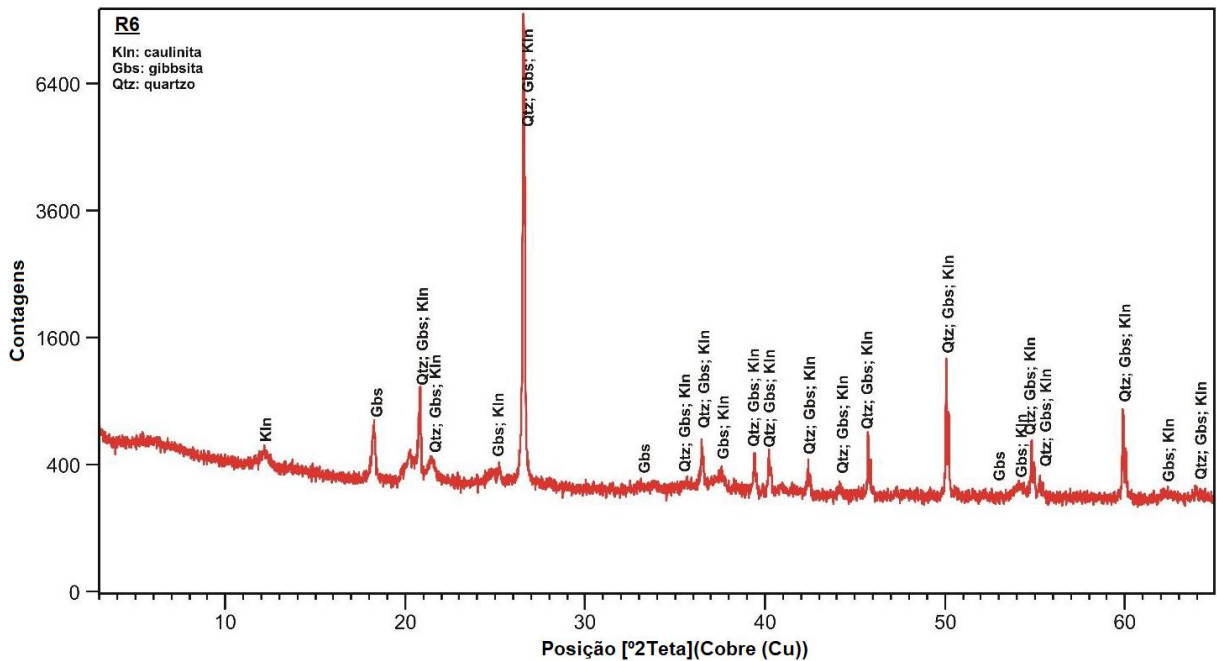
A caracterização química e mineralógica das rochas dos reservatórios permite inferir sobre a concentração e distribuição dos ETR nas águas subterrâneas, sendo as variações regidas por processos de formação das rochas e diferentes graus de intemperismo. Nesse sentido, as rochas graníticas alcalinas (compostas, principalmente, por quartzo e feldspatos) são fontes primárias de ETR e os depósitos sedimentares, fontes secundárias de disponibilização de ETR (Omonona; Okogbue, 2017).

**Figura 2-24.** Difratoograma de amostra total – R8 (pastilha prensada, solo). A amostra é composta essencialmente por quartzo, e pequenas proporções de mineral do grupo da caulinita (nacríta) e gibbsita, este último indicador de estágio mais avançado de pedogênese.



Autor (2019).

**Figura 2-25.** Difratoograma de amostra total – R6 (pastilha prensada, Formação Itaqueri). A amostra é composta essencialmente por quartzo, e pequenas proporções de caulinita e gibbsita, este último indicador de estágio mais avançado de pedogênese.



Autor (2019).

**Tabela 2-12.** Caracterização química das amostras de rochas por Fluorescência de raios-X.

| Análise<br>(g 100g <sup>-1</sup> ) | R1    | R2    | R3    | R4    | R5-C1 | R5-C2 | R5-C3 | R5-C4 | R5-C5 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                   | 49,13 | 94,80 | 95,91 | 93,45 | 91,10 | 94,58 | 64,40 | 94,74 | 89,00 |
| TiO <sub>2</sub>                   | 3,982 | 0,066 | 0,154 | 0,249 | 0,508 | 0,434 | 2,463 | 0,330 | 0,557 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 12,70 | 2,07  | 2,28  | 2,95  | 5,01  | 2,85  | 20,96 | 2,71  | 6,03  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 16,09 | 0,43  | 0,57  | 0,80  | 0,93  | 0,63  | 2,32  | 0,36  | 0,47  |
| MnO                                | 0,204 | 0,008 | 0,010 | 0,021 | 0,005 | 0,004 | 0,026 | 0,004 | 0,007 |
| MgO                                | 3,84  | 0,14  | 0,11  | 0,28  | 0,17  | 0,10  | 0,66  | 0,10  | 0,20  |
| CaO                                | 7,50  | 0,05  | 0,02  | 0,03  | 0,02  | 0,02  | 0,03  | 0,01  | 0,02  |
| Na <sub>2</sub> O                  | 2,21  | 0,05  | 0,03  | 0,06  | 0,02  | 0,02  | 0,05  | 0,03  | 0,05  |
| K <sub>2</sub> O                   | 1,57  | 0,93  | 0,16  | 1,37  | 0,29  | 0,23  | 0,93  | 0,34  | 0,54  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      | 0,621 | 0,027 | 0,016 | 0,024 | 0,038 | 0,039 | 0,133 | 0,025 | 0,037 |
| P.F. <sup>(1)</sup>                | 1,83  | 1,23  | 1,02  | 0,79  | 2,15  | 1,25  | 8,3   | 1,10  | 2,85  |
| Soma                               | 99,7  | 99,8  | 100,3 | 100,0 | 100,2 | 100,2 | 100,3 | 99,7  | 99,8  |
|                                    | R5-C6 | R6    | R8    | R9    | R10   | R11   | R12   | R13   |       |
| SiO <sub>2</sub>                   | 97,97 | 71,38 | 71,76 | 75,41 | 51,43 | 49,63 | 48,66 | 96,05 |       |
| TiO <sub>2</sub>                   | 0,134 | 1,483 | 2,467 | 1,848 | 3,242 | 3,574 | 3,854 | 0,287 |       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0,90  | 13,39 | 9,98  | 9,57  | 12,50 | 12,71 | 12,84 | 2,14  |       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0,15  | 6,12  | 9,89  | 7,78  | 14,95 | 15,71 | 14,52 | 0,54  |       |
| MnO                                | 0,003 | 0,015 | 0,092 | 0,032 | 0,206 | 0,204 | 0,169 | 0,104 |       |
| MgO                                | 0,04  | 0,09  | 0,08  | 0,06  | 3,64  | 4,69  | 4,55  | 0,04  |       |
| CaO                                | 0,01  | 0,01  | 0,03  | 0,01  | 7,44  | 8,57  | 8,10  | 0,01  |       |
| Na <sub>2</sub> O                  | 0,04  | 0,03  | 0,02  | 0,01  | 2,82  | 2,56  | 2,55  | <0,02 |       |
| K <sub>2</sub> O                   | 0,47  | 0,03  | 0,02  | 0,02  | 2,00  | 1,41  | 2,16  | 0,03  |       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      | 0,013 | 0,045 | 0,136 | 0,063 | 0,791 | 0,423 | 0,540 | 0,026 |       |
| P.F. <sup>(1)</sup>                | 0,25  | 7,29  | 5,63  | 5,29  | 0,58  | 0,10  | 1,66  | 0,98  |       |
| Soma                               | 100,0 | 99,9  | 100,1 | 100,1 | 99,6  | 99,6  | 99,6  | 100,2 |       |

Nota: <sup>(1)</sup> Porcentagem de perda ao fogo 1000 °C

### ***ETR nas águas subterrâneas de abastecimento público de São Carlos***

As medições de elementos terras raras (ETR) e ítrio (Y) nas águas subterrâneas foram conduzidas para todas as amostras e representadas pelos valores médios das leituras na Tabela 2-13. Entretanto, observa-se que alguns valores estão abaixo do Limite de Detecção (LD). Nas análises em que os valores obtidos são próximos aos LD e, considerando o desvio padrão dos valores da amostra de referência *SRSL-5* (*SRSL-5m* e *SRSL-5r*), assume-se que pode haver uma leve superestimativa nas determinações, desconsideradas nas interpretações a seguir.

**Tabela 2-13.** Concentrações de elementos terras raras (ng L<sup>-1</sup>) e elementos traços (ng g<sup>-1</sup>) em amostras de águas subterrâneas, amostras controle e padrões de referência.

| ng L <sup>-1</sup>    | Faber III | Faber II | Santa Felícia | Parque Fehr | Embaré | Jockey Club | Nova Estância | Santa Eudóxia | Tutóia do Vale | Douradinho | Vila Alpes | Azulville | Vital Brasil | Vital Brasil |
|-----------------------|-----------|----------|---------------|-------------|--------|-------------|---------------|---------------|----------------|------------|------------|-----------|--------------|--------------|
|                       |           |          |               |             |        |             |               |               |                |            |            |           |              | <i>Dupl.</i> |
| Y                     | 1,15      | 4,87     | 0,99          | 1,42        | 1,37   | 4,56        | 1,54          | 20,82         | 2661,4         | 4,80       | 5,34       | 7,72      | 3,41         | 3,40         |
| La                    | 2,04      | 3,84     | < LD          | < LD        | < LD   | 2,48        | < LD          | 6,47          | 773,9          | 2,81       | 4,67       | 3,53      | 3,52         | 2,45         |
| Ce                    | < LD      | 8,49     | < LD          | < LD        | < LD   | < LD        | < LD          | 7,30          | 1180,8         | 5,06       | 7,00       | 5,36      | < LD         | < LD         |
| Pr                    | < LD      | 0,71     | < LD          | < LD        | < LD   | 0,73        | < LD          | 1,70          | 233,1          | < LD       | 1,11       | 1,01      | 0,95         | < LD         |
| Nd                    | < LD      | < LD     | < LD          | < LD        | < LD   | 3,16        | < LD          | 8,37          | 1144,6         | < LD       | 4,46       | 4,41      | 3,79         | < LD         |
| Sm                    | < LD      | < LD     | < LD          | < LD        | < LD   | < LD        | < LD          | 2,14          | 274,4          | < LD       | < LD       | 1,35      | < LD         | < LD         |
| Eu                    | 0,10      | 0,24     | 0,08          | 0,19        | 0,13   | 0,44        | 0,11          | 0,68          | 110,0          | 0,39       | 0,57       | 0,55      | 0,28         | 0,27         |
| Gd                    | < LD      | < LD     | < LD          | < LD        | < LD   | 1,02        | < LD          | 2,80          | 346,4          | < LD       | 1,14       | 1,48      | < LD         | < LD         |
| Tb                    | < LD      | 0,11     | < LD          | < LD        | < LD   | 0,14        | < LD          | 0,40          | 60,5           | 0,11       | 0,16       | 0,21      | < LD         | < LD         |
| Dy                    | < LD      | 0,51     | < LD          | < LD        | < LD   | 0,65        | < LD          | 2,41          | 397,0          | 0,51       | 0,78       | 1,16      | 0,44         | 0,42         |
| Ho                    | 0,03      | 0,10     | 0,02          | 0,03        | 0,04   | 0,12        | 0,04          | 0,68          | 85,2           | 0,21       | 0,21       | 0,32      | 0,17         | 0,15         |
| Er                    | 0,06      | 0,27     | 0,04          | 0,06        | 0,08   | 0,29        | 0,08          | 1,55          | 248,7          | 0,26       | 0,36       | 0,57      | 0,19         | 0,22         |
| Tm                    | < LD      | 0,04     | < LD          | < LD        | < LD   | 0,04        | < LD          | 0,23          | 35,2           | 0,04       | 0,05       | 0,07      | 0,03         | 0,03         |
| Yb                    | 0,05      | 0,19     | < LD          | 0,06        | 0,09   | 0,24        | 0,06          | 1,35          | 207,7          | 0,18       | 0,37       | 0,34      | 0,19         | 0,17         |
| Lu                    | < LD      | < LD     | < LD          | < LD        | < LD   | < LD        | < LD          | 0,23          | 33,3           | < LD       | < LD       | < LD      | < LD         | < LD         |
| ΣETR                  | 3,43      | 19,38    | 1,13          | 1,76        | 1,72   | 13,89       | 1,83          | 57,15         | 7792,2         | 14,36      | 26,22      | 28,08     | 12,97        | 7,11         |
| (Ce/Ce*) <sub>N</sub> | n.c       | 0,48     | n.c           | n.c         | n.c    | n.c         | n.c           | 0,51          | 0,6            | n.c        | 0,71       | 0,66      | n.c          | n.c          |
| (Eu/Eu*) <sub>N</sub> | n.c       | n.c      | n.c           | n.c         | n.c    | n.c         | n.c           | 1,32          | 1,7            | n.c        | n.c        | 1,83      | n.c          | n.c          |
| (La/Er) <sub>N</sub>  | 2,70      | 1,06     | n.c           | n.c         | n.c    | 0,63        | n.c           | 0,31          | 0,2            | 0,81       | 0,96       | 0,46      | 1,36         | 0,83         |
| (La/Yb) <sub>N</sub>  | 3,06      | 1,50     | n.c           | n.c         | n.c    | 0,76        | n.c           | 0,35          | 0,3            | 1,13       | 0,92       | 0,76      | 1,37         | 1,07         |
| ng g <sup>-1</sup>    |           |          |               |             |        |             |               |               |                |            |            |           |              |              |
| V                     | 4,07      | 3,31     | 4,16          | 1,74        | 1,72   | 1,59        | 1,85          | 1,61          | 0,61           | 2,39       | 0,67       | 1,08      | 4,21         | 4,20         |
| Rb                    | 7,47      | 7,27     | 6,45          | 6,69        | 4,85   | 8,13        | 7,63          | 5,09          | 6,63           | 8,27       | 7,26       | 5,51      | 4,31         | 4,29         |
| Sr                    | 29,51     | 24,54    | 26,05         | 7,68        | 7,95   | 17,09       | 14,17         | 22,79         | 20,07          | 31,63      | 16,69      | 27,69     | 64,70        | 65,72        |

Notas: “*Dupl.*” Refere-se à análise em duplicata da amostra e “n.c.” são parâmetros impossíveis de calcular devido a dados insuficientes (concentração <LD). O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a média (x) mais 3 desvios-padrão (s) de dez medidas do branco (LD= x +3s). BC refere-se aos brancos de campo (amostras controle de água Milli-Q levadas nas coletas). Anomalias de Ce e Eu identificadas como (Ce/Ce\*)<sub>N</sub>, sendo N a indicação de valores normalizados pelo padrão internacional PAAS.

**Tabela 2-13. Continuação.** Concentrações de elementos terras raras ( $\text{ng L}^{-1}$ ) e elementos traços ( $\text{ng g}^{-1}$ ) em amostras de águas subterrâneas, amostras controle e padrões de referência.

| $\text{ng L}^{-1}$                                     | Boa Vista | Cruzeiro do Sul | Cidade Aracy | Antenor Garcia | Miguel Abdelnur | Miguel Abdelnur | BC1   | BC2   | BC3   | LD    | SLRS-5 m | SLRS-5 r     | Inc.  |
|--|-----------|-----------------|--------------|----------------|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|----------|--------------|-------|
|  |           |                 |              |                |                 | <i>Dupl.</i>    |       |       |       |       |          | <i>Cert.</i> |       |
| <b>Y</b>   | 4,84      | 2,90            | 2,98         | 15,36          | 24,55           | 22,79           | <LD   | 0,66  | <LD   | 0,61  | 113,09   | 112,00       | 9,00  |
| <b>La</b>  | 3,14      | 2,80            | <LD          | 2,59           | 9,23            | 4,74            | 2,57  | 10,70 | <LD   | 2,04  | 212,41   | 207,20       | 12,80 |
| <b>Ce</b>  | <LD       | <LD             | <LD          | <LD            | 10,98           | 8,15            | <LD   | 5,08  | <LD   | 5,05  | 261,07   | 252,30       | 59,70 |
| <b>Pr</b>  | 0,76      | <LD             | <LD          | <LD            | 2,29            | 1,23            | 0,88  | 2,63  | <LD   | 0,68  | 51,02    | 49,10        | 7,20  |
| <b>Nd</b>  | 3,15      | <LD             | <LD          | <LD            | 8,98            | 5,06            | 3,58  | 10,04 | <LD   | 3,07  | 218,07   | 192,10       | 46,40 |
| <b>Sm</b>  | <LD       | <LD             | <LD          | <LD            | 1,59            | 1,38            | <LD   | <LD   | <LD   | 1,33  | 35,77    | 33,70        | 4,40  |
| <b>Eu</b>  | 0,24      | 0,35            | 0,10         | 0,13           | 0,33            | 0,28            | <LD   | 0,06  | <LD   | 0,06  | 6,59     | 6,10         | 1,10  |
| <b>Gd</b>  | 0,93      | <LD             | <LD          | 0,98           | 1,63            | 1,43            | <LD   | <LD   | <LD   | 0,91  | 27,64    | 26,70        | 4,40  |
| <b>Tb</b>  | 0,13      | <LD             | <LD          | 0,14           | 0,25            | 0,22            | <LD   | <LD   | <LD   | 0,10  | 3,63     | 3,40         | 0,60  |
| <b>Dy</b>  | 0,66      | 0,40            | 0,35         | 1,00           | 1,80            | 1,58            | <LD   | <LD   | <LD   | 0,22  | 19,66    | 19,10        | 2,00  |
| <b>Ho</b>  | 0,18      | 0,09            | 0,10         | 0,36           | 0,49            | 0,41            | 0,03  | 0,12  | 0,10  | 0,02  | 3,95     | 3,70         | 0,40  |
| <b>Er</b>  | 0,34      | 0,18            | 0,22         | 0,85           | 1,39            | 1,25            | 0,04  | 0,06  | <LD   | 0,02  | 11,21    | 10,90        | 1,20  |
| <b>Tm</b>  | 0,04      | 0,02            | 0,04         | 0,13           | 0,20            | 0,18            | <LD   | <LD   | <LD   | 0,02  | 1,58     | 1,50         | 0,50  |
| <b>Yb</b>  | 0,24      | 0,10            | 0,26         | 0,70           | 1,05            | 1,03            | <LD   | 0,04  | <LD   | 0,04  | 10,27    | 10,10        | 1,60  |
| <b>Lu</b>  | <LD       | <LD             | <LD          | 0,12           | 0,19            | 0,18            | <LD   | <LD   | <LD   | 0,07  | 1,86     | 1,70         | 0,40  |
| <b><math>\Sigma\text{ETR}</math></b>                   | 14,65     | 6,83            | 4,05         | 22,36          | 64,95           | 49,93           | -     | -     | -     | -     | -        | -            | -     |
| <b><math>(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{N}}</math></b> | n.c       | n.c             | n.c          | n.c            | 0,55            | 0,78            | -     | -     | -     | -     | -        | -            | -     |
| <b><math>(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{N}}</math></b> | n.c       | n.c             | n.c          | n.c            | 0,97            | 0,95            | -     | -     | -     | -     | -        | -            | -     |
| <b><math>(\text{La}/\text{Er})_{\text{N}}</math></b>   | 0,69      | 1,17            | n.c          | 0,23           | 0,50            | 0,28            | -     | -     | -     | -     | -        | -            | -     |
| <b><math>(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}</math></b>   | 0,97      | 2,13            | n.c          | 0,27           | 0,65            | 0,34            | -     | -     | -     | -     | -        | -            | -     |
| <b><math>\text{ng g}^{-1}</math></b>                   |           |                 |              |                |                 |                 |       |       |       |       |          |              |       |
| <b>V</b>   | 2,27      | 0,74            | 4,36         | 7,53           | 16,07           | 15,95           | 0,34  | 0,317 | 0,033 | <LD   | <LD      | <LD          | 0,003 |
| <b>Rb</b>  | 6,18      | 8,80            | 5,08         | 0,96           | 1,45            | 1,44            | 1,19  | -     | -     | <LD   | <LD      | <LD          | 0,012 |
| <b>Sr</b>  | 17,60     | 10,05           | 27,09        | 448            | 203             | 201             | 54,24 | 53,6  | 1,3   | 0,042 | 0,027    | <LD          | 0,009 |

Notas: “*Dupl.*” Refere-se à análise em duplicata da amostra e “n.c.” são parâmetros impossíveis de calcular devido a dados insuficientes (concentração <LD). O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a média ( $x$ ) mais 3 desvios-padrão ( $s$ ) de dez medidas do branco ( $\text{LD} = x + 3s$ ). BC refere-se aos brancos de campo (amostras controle de água Milli-Q levadas nas coletas). Anomalias de Ce e Eu identificadas como  $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{N}}$ , sendo N a indicação de valores normalizados pelo padrão internacional PAAS.



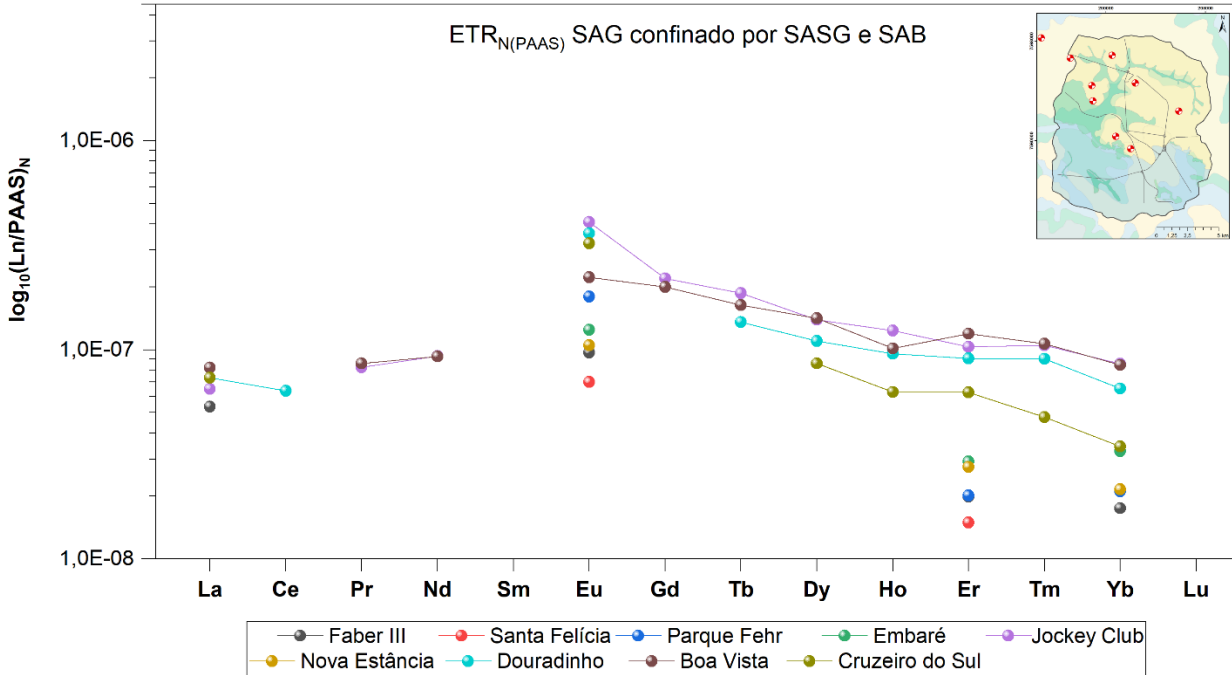
As concentrações dos ETR determinadas corroboram com valores verificados por Bonotto e Elliot (2017), que também avaliaram águas subterrâneas do SAG em pontos de coleta localizados em cidades do estado de SP (Itirapina; São Pedro; Avaré; Sarutaiá; Águas de Santa Bárbara; Bernardino de Campos; Santa Cruz do Rio Pardo; Paraguaçu Paulista; Presidente Prudente; Presidente Epitácio e Rio Claro). Esses autores apontaram que a concentração de ETR mais elevada encontra-se em áreas de com grandes extensões de falhas geológicas relativas ao posicionamento dos basaltos da Formação Serra Geral e arenitos das Formações Botucatu e Piramboia (Guedes *et al.*, 2015). Essas falhas geológicas levam a maior exposição das rochas que contém minerais enriquecidos em ETR, podendo ser liberados para a fase líquida. Ressalta-se que, no presente trabalho, concentrações mais baixas de todos os ETR foram determinadas em todas as amostras de água coletadas do SAG. Isso pode ser consequência do menor contato das águas subterrâneas com as rochas do aquífero ou dos diferentes métodos de determinação adotados.

As concentrações do ETR nas águas subterrâneas normalizadas pelos valores do PAAS (McLennan, 1989) foram apresentadas em diagramas de abundância (Figuras 2-26 a 2-29). Foram observadas variações nas concentrações e distribuição dos ETR nas águas subterrâneas, que podem ser explicadas pelas diferentes rochas do reservatório presentes nos principais aquíferos que compõem a área de estudo. Conforme visto no item anterior, as diferentes composições mineralógicas das rochas refletem distribuições distintas dos ETR, o que pode ser transferido para as águas subterrâneas.

Apesar de todos os poços de abastecimento público na área de estudo serem caracterizados pela exploração do SAG, os fluxos subterrâneos, assim como os caminhos preferenciais e a possibilidade de misturas de águas (Figura 5 – Introdução), possibilitam distintos processos químicos e graus de intemperismo, resultando em diferentes composições de ETR.

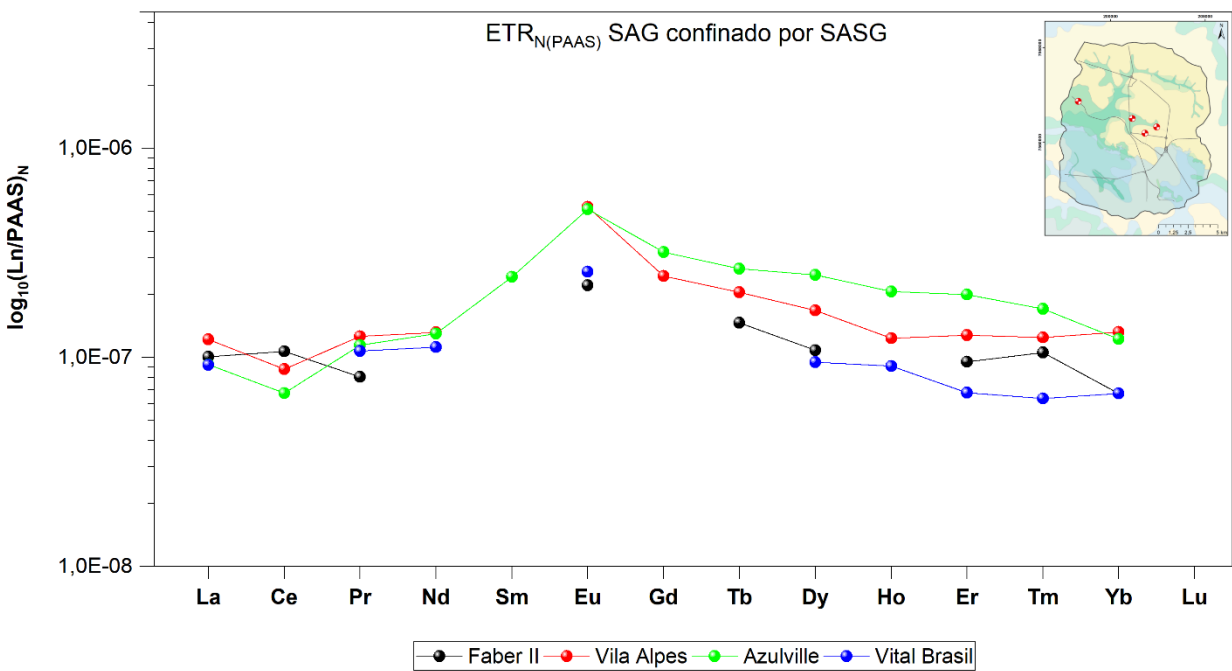
Os padrões de concentração de ETR normalizados em relação ao padrão de referência PAAS, nas águas subterrâneas apresentaram comportamentos agrupados em 4 subdivisões, propostas de acordo com as condições de confinamento do sistema aquífero explorado através do poço subterrâneo profundo: I) SAG confinado por uma camada espessa do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) sobre uma camada do SAB; II) SAG confinado apenas por uma camada do SASG aflorante; III) SAG aflorante e confinado em profundidade pelo SASG e *sill* de diabásio e IV) Litoestratigrafia variada (perfis construtivos apresentados no Apêndice I).

**Figura 2-26.** Distribuição dos ETR nas águas subterrâneas do grupo I. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS.



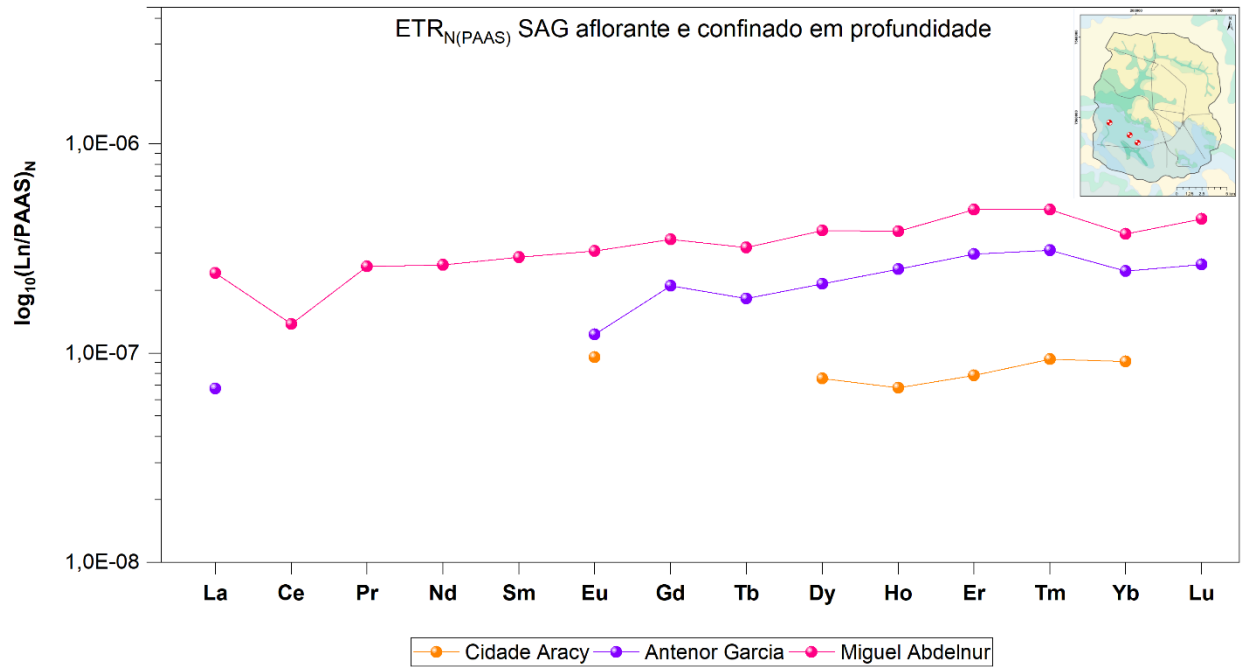
Autor (2019). Grupo I refere-se às amostras de água provenientes do SAG confinado por uma camada espessa do SASG sobre por camada do SAB. Pontos de coleta indicados no mapa.

**Figura 2-27.** Distribuição dos ETR nas águas subterrâneas do grupo II. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS.



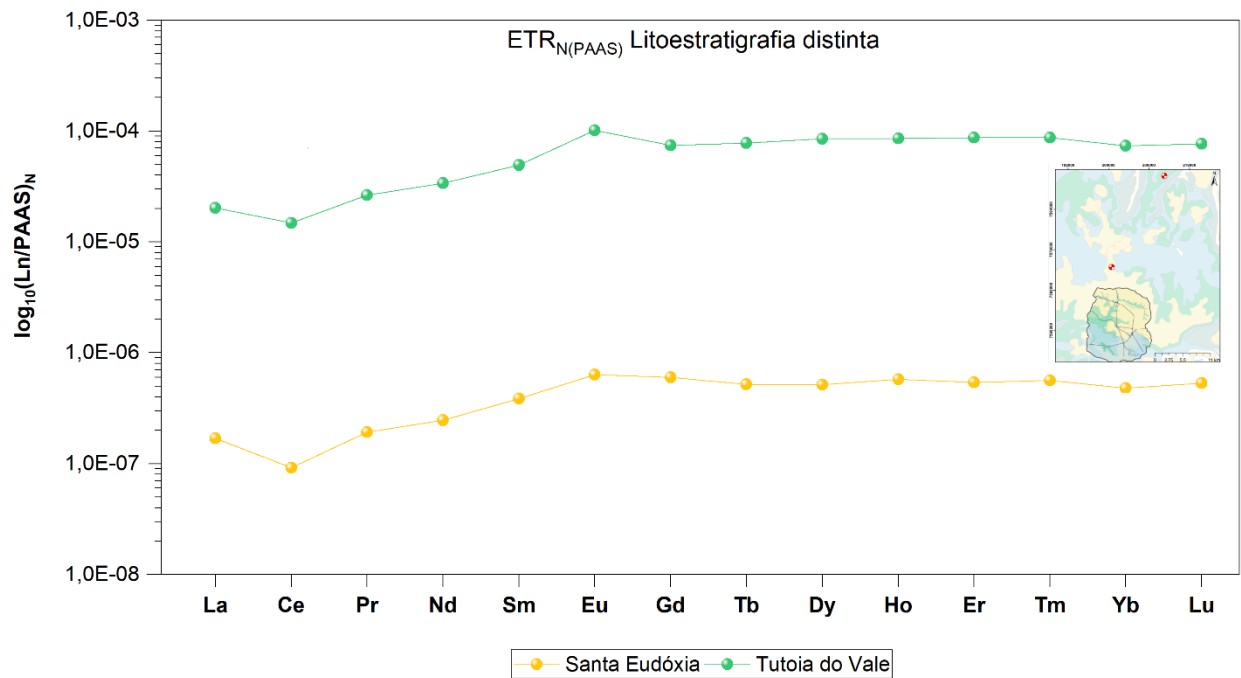
Autor (2019). Grupo II refere-se às amostras de água provenientes do SAG confinado apenas por uma camada do SASG aflorante. Pontos de coleta indicados no mapa.

**Figura 2-28.** Distribuição dos ETR nas águas subterrâneas do grupo III. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS.



Autor (2019). Grupo III refere-se às amostras de água provenientes do SAG aflorante e confinado em profundidade pelo SASG. Pontos de coleta indicados no mapa.

**Figura 2-29.** Distribuição dos ETR nas águas subterrâneas do grupo IV. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS.



Autor (2019). Grupo IV refere-se às amostras de água provenientes de Formações com litoestratigrafia variada. Pontos de coleta indicados no mapa.

As amostras de águas do grupo I apresentam as concentrações mais baixas de ETR ( $\Sigma$  ETR médio: 6,62 ng L<sup>-1</sup>, valores de 1,18 a 14,65 ng L<sup>-1</sup>), seguidas pelas amostras do grupo II ( $\Sigma$  ETR médio: 18,75 ng L<sup>-1</sup>, valores entre 7,11 e 26,22 ng L<sup>-1</sup>) (Tabela 2-13 e Figuras 2-26 e 2-27). Essas baixas concentrações indicam menor interação água-rocha, ocasionada pelo menor tempo de residência das águas subterrâneas no sistema aquífero ou pelas características hidroquímicas, que não favorecem a liberação de ETR.

As reações de complexação e adsorção envolvendo a solução e a fase sólida desempenham papéis importantes no fracionamento dos ETR durante a interação água-rocha, levando ao enriquecimento de ETR pesados na solução aquosa e a concentração de ETR leves nas fases residuais (como argilas) (Zhou *et al.*, 2005). Na ausência de ligantes de complexação, os ETR tendem a serem adsorvidos às fases sólidas, o que remove esses elementos das águas subterrâneas, resultando no decréscimo das concentrações dissolvidas (Benedict *et al.*, 1997; Johannesson *et al.*, 1999). De fato, os dois primeiros grupos avaliados caracterizam-se por águas subterrâneas pouco mineralizadas, com baixas concentrações dos ânions bicarbonatos e fosfatos (Apêndice IV), o que implica na menor evidência de ETR complexados em solução.

Os padrões de abundância relativa dos ETR normalizados em relação ao PAAS, nas amostras de água subterrânea, apresentaram tendências distintas nos quatro grupos, possibilitando a identificação de assinaturas geológicas distintas. Os grupos I e II, que incluem maior cobertura espacial das águas subterrâneas na área de estudo, apresentam padrões de distribuição semelhantes, com menor representatividade de ETR leves e médios (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb) e maior presença de ETR pesados (Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu), sendo a assinatura de Eu existente em todas as amostras (Figuras 2-26 e 2-27). A menor desorção dos ETR leves das rochas para as águas subterrâneas reflete a forte adsorção desses elementos aos minerais, principalmente os que são compostos por carbonatos em rochas sedimentares (Zhuravlev *et al.*, 2016). Entretanto, esses minerais não estão presentes nas amostras da Formação Botucatu (R2, R3 e R4), conforme a caracterização mineralógica qualitativa de DRX (Figuras 2-21 a 2-23).

As amostras classificadas nos grupos I e II apresentaram assinaturas de ETR que podem ser indicativas da interação com basaltos, identificada pelos picos do elemento Eu. Embora a anomalia  $(Eu/Eu^*)_N$  tenha sido verificada nos diagramas de abundância, só foi possível sua quantificação para uma amostra do grupo (Azulville: 1,83), já que as concentrações dos elementos vizinhos nas demais amostras fica abaixo do limite de detecção (Tabela 2-13).

Anomalias  $(Eu/Eu^*)_N$  positivas (maior que 1,0) nas águas e no reservatório podem ser explicadas pelos processos de dissolução de minerais formadores das rochas (ex. plagioclásios)

nos aquíferos que, conseqüentemente, ocasionam aumento das concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$  na água, conforme relatado por Taylor e McLennan (1985), Brookins (1989) e Hannigan (2005).

Assim, os *trends* positivos de Eu nas amostras de águas subterrâneas dos grupos I e II (Figuras 2-26 e 2-27), assim como a anomalia positiva (maior que 1,0) de  $(\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1,83)$  na amostra Azulville é um indício que as águas subterrâneas podem ter sido marcadas pela dissolução dos plagioclásios nos basaltos (R1, R10, R11 e R12) (Figuras 2-15 a 2-18), durante processo de dissolução mineral. Conforme discutido anteriormente, anomalias positivas de Eu também foram identificadas em algumas amostras de basalto, sendo possível inferir sobre a interação água-rocha. Embora não tenha sido possível calcular as anomalias  $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)$  para grande parte das amostras de água (Tabela 2-13), esses efeitos estão ilustrados nos diagramas de abundância de ETR nas amostras de águas e rochas (Figuras 2-26, 2-27 e 2-12).

Anomalias negativas de Ce nas águas refletem assinaturas herdadas das rochas dos aquíferos, conforme evidenciado por Smedley (1991) *apud* Johannesson (2005) na condição de um aquífero multisedimentar. As anomalias  $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_N$  negativas (menores que 1,0) foram verificadas nas águas dos poços Azulville (0,66) e Vila Alpes (0,71) (Tabela 2-13 e Figura 2-12). Alguns autores indicam que isso pode ser decorrente da precipitação do elemento Ce na forma do composto insolúvel  $\text{CeO}_2$ , num processo decorrente da oxidação do Ce (III) ao Ce (IV), devido às variações de pH e Eh (Hannigan, 2005; Brookins, 1988; deBaar *et al.*, 1988; Brookins, 1989; Braun *et al.*, 1990 *apud* Johannesson, 2005). Entretanto, nas amostras de água citadas não constatou-se variação significativa desses parâmetros durante o período amostral.

Além disso, verifica-se que as anomalias negativas dessas águas são menores às das rochas dos aquíferos de origem (Tabela 2-11). Por exemplo, os valores de  $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_N$  das amostras da Formação Botucatu são próximos a 1,0 e as amostras de solo (R8 e R9) e o arenito da formação Itaqueri (R6) possuem anomalias positivas. Os comportamentos antagônicos das amostras de rochas, solos e de águas subterrâneas demonstram o caráter químico competitivo entre as fases sólida e líquida, considerando as reações de adsorção e dessorção que resultam no fracionamento do Ce nas diferentes matrizes, como verificado por Hannigan (2005).

Amostras de águas subterrâneas provenientes da região sudoeste da área de estudo, onde o SAG é aflorante, confinado pelo SASG em profundidade (grupo III) apresentam  $\sum \text{ETR} = 35,32 \text{ ng L}^{-1}$  (valores entre 4,05 e 64,95  $\text{ng L}^{-1}$ ) (Figura 2-28). O comportamento singular na distribuição dos ETR nesse grupo revela maior interação entre água e rocha origem, ocasionada pelo maior período de residência dessas águas nos aquíferos (Johannesson; Stetzenbach; Hodge, 1997) que favorece os processos de intemperismo químico e, conseqüentemente, a maior dessorção de ETR pesados. De fato, a água do poço Miguel Abdelnur é a mais antiga

dentre as avaliadas na área de estudo, conforme verificado no estudo sobre o período de residência das águas subterrâneas. Associado a isso, alguns parâmetros químicos dessas águas subterrâneas, como a expressividade das espécies iônicas  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$  e o pH alcalino (6,02 – 7,94), são condizentes com a maior mineralização das águas, ocasionadas pelo intemperismo de minerais (Apêndice IV). Essas condições favorecem a formação de complexos com ETR, presentes na solução. A complexação em solução dos ETR com ligantes inorgânicos ou orgânicos pode resultar na formação de complexos de ETR aquosos fracos ou não adsorventes, facilitando sua permanência em solução (Johannesson *et al.*, 1999; Johannesson; Hendry, 2000). Isso pode explicar a maior concentração de ETR normalizados em relação ao PAAS nas águas subterrâneas do grupo III.

As águas do grupo III apresentaram distribuições mais fracionadas de ETR, sendo a razão  $(\text{La/Yb})_N = 0,27$  e  $0,65$  nas amostras Antenor Garcia e Miguel Abdelnur, respectivamente (Tabela 2-13). Estes valores das razões  $(\text{La/Yb})_N$  representam o predomínio dos ETR pesados, também observado pelos padrões lineares de distribuição dos ETR caracterizados pelo pequeno empobrecimento de ETR leves em relação aos médios e pesados (Figura 2-28). Durante o intemperismo, os ETR leves liberados são, subsequentemente, capturados por sítios de ligação de argilominerais secundários, provenientes do intemperismo mineral, enquanto os ETR pesados são preferencialmente liberados das rochas e removidos dos sítios de intemperismo pelas reações de complexação envolvendo ligantes orgânicos/inorgânicos em solução (Nesbitt, 1979; Duddy, 1980; Schau; Henderson, 1983; Braun *et al.*, 1993 *apud* Johannesson, 2005). Destaca-se a alta estabilidade dos complexos formados entre os ETR pesados e os ânions de bicarbonatos, durante o processo de interação água-rocha pelo intemperismo químico dos minerais (Johannesson *et al.*, 1999; Tang; Johannesson, 2005; Zhuravlev *et al.*, 2016).

Os processos de intemperismo geralmente resultam em padrões de enriquecimento de ETR pesados nas águas subterrâneas, que são atribuídos a alteração seletiva de minerais ricos em ETR pesados e a formação preferencial de complexos fortes dissolvidos entre ETR pesados e íons carbonatos. Em alguns casos, esses complexos se formam com ligantes orgânicos, que facilitam o transporte de ETR pesados na solução (Nesbitt, 1979). A formação de complexos estáveis em solução inibe a readsorção dos ETR pesados aos sítios de adsorção nas superfícies de minerais dos aquíferos ao longo dos fluxos subterrâneos, e assim, a evolução de águas subterrâneas enriquecidas em ETR pesados aumenta (Johannesson *et al.*, 1999).

Foi observada uma possível tendência de evolução das águas subterrâneas em relação a composição de ETR do grupo III, sendo a amostra Cidade Aracy a mais empobrecida e não representada por ETR leves. Em seguida, a água do poço Antenor Garcia apresenta

concentrações maiores de ETR pesados e um ETR leve foi identificado (La), e, por fim, a amostra do poço Miguel Abdelnur é bem mais enriquecida em todos os ETR (Tabela 2-13 e Figura 2-28). Ainda sobre a amostra Miguel Abdelnur, foi possível calcular as razões  $(Ce/Ce^*)_N$  e  $(Eu/Eu^*)_N$ . A anomalia  $(Ce/Ce^*)_N = 0,55, < 1,0$ , indica oxidação do elemento e incorporação em fases minerais, conforme explicitado anteriormente. Por outro lado, a razão  $(Eu/Eu^*)_N$  próxima da unidade não representa anomalia do elemento Eu.

A última subdivisão (grupo IV), formada por águas subterrâneas dos poços Tutóia do Vale e Santa Eudóxia, apresentou elevadas concentrações de ETR. O poço Tutóia do Vale que explora água da Formação Itaqueri, é composto por uma camada litoestratigráfica formada por siltitos e sedimentos arenosos. Essa amostra apresenta a mais alta concentração de ETR normalizados em relação ao PAAS de todo conjunto amostral ( $\sum$  ETR: 7.792,2 ng L<sup>-1</sup>) (Figura 2-29). Isso atribui-se à condição de pH mais ácido (Apêndice IV), refletindo a importante correlação inversa do pH com a concentração total de ETR nas águas subterrâneas (Noack *et al.*, 2014). Em condições de pH ácido, o intemperismo dos minerais é intensificado conforme verificado por Smedley (1991) e Dia *et al.* (2000). A amostra Santa Eudóxia (grupo IV), apesar de ser proveniente do SAG, como as águas dos grupos I, II e III, é caracterizada por grande heterogeneidade geológica em profundidade e apresenta  $\sum$  ETR: 57,15 ng L<sup>-1</sup>, também considerado superior em comparação às demais.

O grupo IV apresenta distribuição de ETR lineares, praticamente horizontais, a partir do elemento Eu, caracterizados por um pequeno empobrecimento de ETR leves (Figura 2-29). Esse fracionamento entre ETR leves e pesados também verifica-se pelas menores razões  $(La/Yb)_N$ : 0,30 e 0,35 para as amostras Tutóia do Vale e Santa Eudóxia, respectivamente (Tabela 2-13). Anomalias negativas de  $(Ce/Ce^*)_N$  e positivas de  $(Eu/Eu^*)_N$  foram verificadas para ambas amostras. Essas características corroboram com os parâmetros químicos da amostra Tutóia do Vale, como o pH mais baixo (4,33) e ORP elevado (829,9 mV) (Apêndice IV); condições essas em que a dessorção dos ETR é favorecida e a incorporação do Ce em oxihidróxidos de Fe e Mn pronunciada, visto a maior oxidação do elemento Ce<sup>3+</sup> a Ce<sup>4+</sup>.

Considerando os perfis estratigráficos desses poços (Apêndice I), verifica-se a exploração de água de uma camada litológica de composição siltosa no poço Tutóia do Vale e diversas texturas em camadas de deposição de sedimentos do poço Santa Eudóxia. Estas camadas distintas podem favorecer a disponibilização de ETR nas águas subterrâneas, mesmo considerando a origem meteórica e a semelhança às águas superficiais, conforme verificado as análises das razões isotópicas de <sup>2</sup>H e <sup>18</sup>O na amostra Tutóia do Vale.

### ***Relação entre a interação água-rocha e os padrões de distribuição dos ETR***

Estudos pioneiros apontam que, durante o intemperismo, os ETR podem ser mobilizados e liberados das rochas hospedeiras alteradas e podem apresentar fracionamentos quanto a sua distribuição (Nesbitt, 1979; Shau; Henderson, 1983; Braun *et al.*, 1993 *apud* Johannesson, 2005). A fim de avaliar a influência da interação água-rocha na composição de ETR das águas subterrâneas na área de estudo, realizou-se a normalização das concentrações nas águas pelas concentrações nas rochas hospedeiras (Figuras 2-30 a 2-33). Para tanto, duas amostras de água subterrânea de cada grupo foram selecionadas para representação nesses diagramas, sendo suas concentrações de ETR divididas pelas concentrações nas formações litoestratigráficas associadas. Considerou-se as formações presentes nos perfis estratigráficos dos poços profundos (Apêndice I).

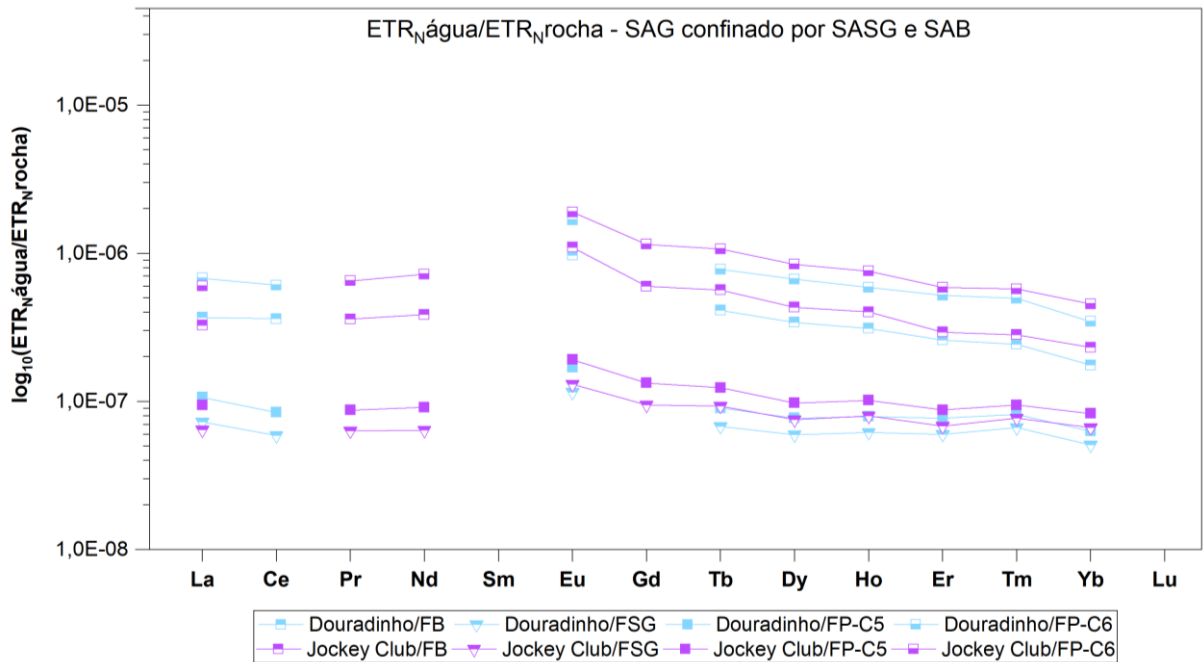
Com essas considerações, foi possível identificar diferentes padrões de distribuição dos ETR, indicando formas distintas de interação entre águas subterrâneas e as rochas do reservatório. Como previsto, as concentrações de ETR nas amostras de águas são substancialmente mais baixas do que nas rochas, em fatores de  $10^{-8}$  a  $10^{-4}$  (Figuras 2-30 a 2-32) e não apresentaram um padrão de distribuição homogêneo nos 4 grupos, sugerindo diferentes origens, condições de confinamento ou fluxo. Em geral, os comportamentos dos fracionamentos de ETR nas amostras são semelhantes às padronizações com o PAAS, entretanto, apresentam extensão suavizada quando normalizadas pelos sedimentos associados. Embora todas as amostras de água subterrânea, com exceção da Tutóia do Vale, tenham sido coletadas de poços com filtros para captação localizados no SAG, os diagramas das padronizações água/rocha apontam a influência do SASG (Formação Serra Geral) na composição química, o que indica a possibilidade de mistura.

Nos grupos I e II verificou-se ajustes próximos a uma reta nas padronizações com as formações Piramboia, Botucatu e Serra Geral (Figuras 2-30 e 2-31). Isso pode indicar que as águas subterrâneas destes grupos percorrem as três Formações indicadas, guardando sua composição e distribuição de ETR.

Para o grupo I também testou-se a padronização com as concentrações presentes na Formação Itaqueri, entretanto, essa distribuição apresentou-se muito distinta das demais, sendo desconsiderada sua influência nas águas subterrâneas.

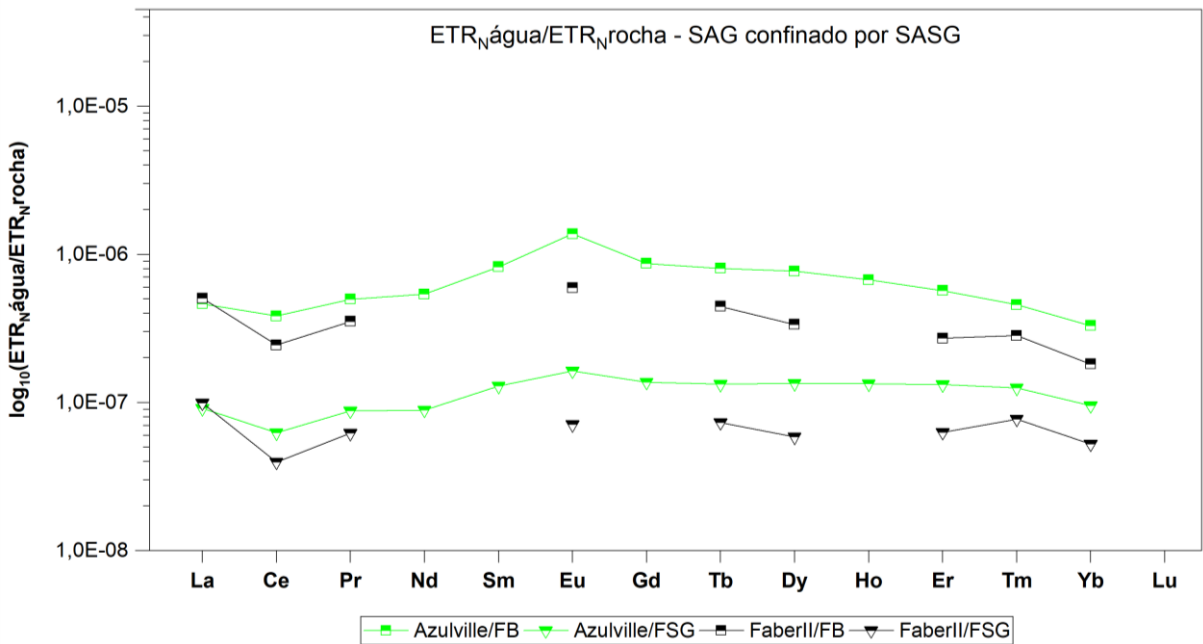


**Figura 2-30.** Padrões de distribuição de ETR em normalizações água subterrânea/rocha do reservatório para o grupo I. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS.



Autor (2019). Grupo I refere-se às amostras de água provenientes do SAG confinado por uma camada espessa do SASG sobre por camada do SAB. Pontos de coleta indicados no mapa. FB, FSG e FP referem-se à Formação Botucatu, Serra Geral e Piramboia, respectivamente.

**Figura 2-31.** Padrões de distribuição de ETR em normalizações água subterrânea/rocha do reservatório para o grupo II. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS.



Autor (2019). Grupo II refere-se às amostras de água provenientes do SAG confinado apenas por uma camada do SASG aflorante. Pontos de coleta indicados no mapa. FB, FSG e FP referem-se à Formação Botucatu, Serra Geral e Piramboia, respectivamente.

Assim, padrões planos com leve enriquecimento de ETR médios foram verificados, sendo que as normalizações com basalto (FSG) ou camada 5 da Formação Piramboia e FSG são mais planas, para os grupos I e II, respectivamente. Isso indica influência dos minerais presentes nessas formações na composição de ETR nas águas desses grupos. O comportamento marcado pelo enriquecimento de ETR médios em soluções lixiviadas de rochas sedimentares pode refletir a distribuição dos ETR nas fases de óxi/hidróxidos de Fe e Mn presentes em rochas sedimentares clásticas (Johannesson; Zhou, 1999; Zhou *et al.*, 2005).

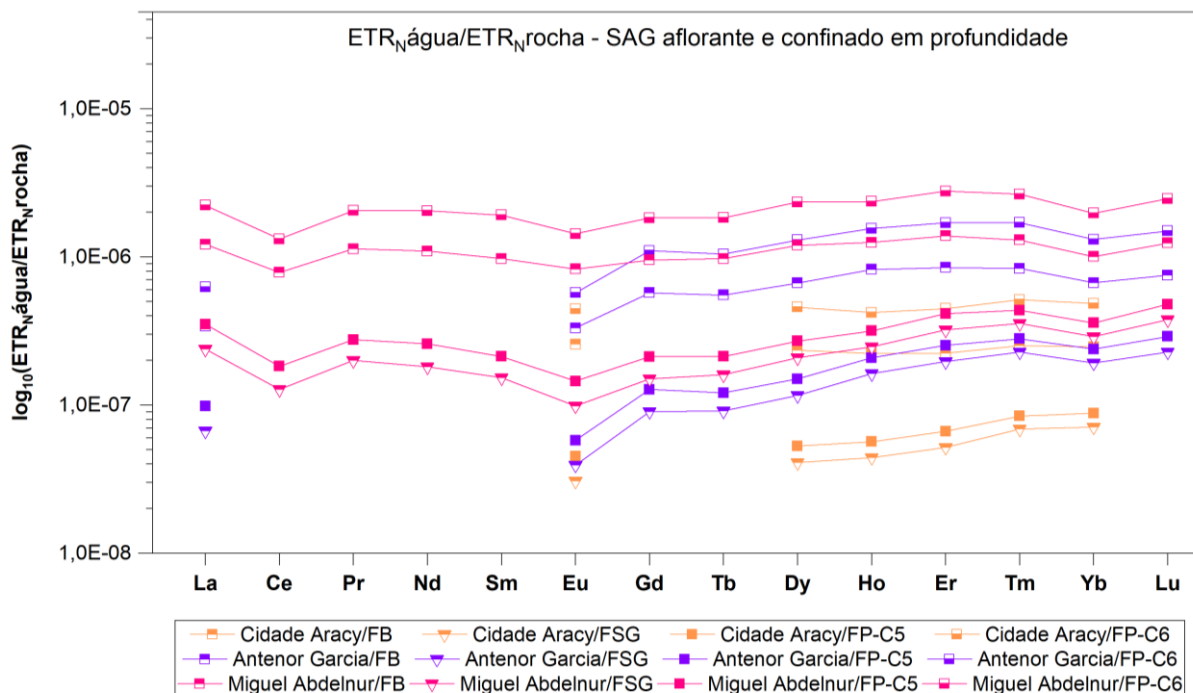
Os padrões de distribuição do grupo III (Figura 2-32) demonstram linearidade nas normalizações com as formações Botucatu e Piramboia (camada 6), enquanto que a padronização com a Formação Serra Geral e camada 5 da Formação Piramboia está associada a um maior fracionamento entre ETR leves/pesados. Aparentemente, essas águas subterrâneas refletem o maior tempo de residência e, conseqüentemente, maior contato com as rochas do reservatório, o que explica o maior fracionamento de ETR pesados nas águas subterrâneas, em relação às rochas armazenadoras.

Conforme já explicitado, amostras desse grupo apresentam maior concentração de ânions capazes de complexar essa classe de ETR. Para Zhou *et al.* (2005) é concebível que no início do intemperismo das rochas por soluções levemente ácidas (como águas meteóricas), os ETR são lixiviados dos aquíferos em proporções semelhantes às que ocorrem nas rochas, entretanto, o aumento do intemperismo e o fluxo através do aquífero tornam a complexação em solução cada vez mais importante (pelo aumento da produção de bicarbonato nas novas condições de pH), levando ao fracionamento dos ETR nas águas (Johannesson *et al.*, 2000b; Johannesson, 2005).

Outra evidência da maior interação das águas subterrâneas com esse grupo de rochas, ocasionadas pelo maior tempo de contato, é a maior concentração dos elementos-traços Sr, Rb e V (Tabela 2-11). Usualmente, assinaturas de Sr são utilizadas em hidrogeologia para caracterizar o processo de mineralização, condicionado pela interação água-rocha (Gill *et al.*, 2018). A evolução do Sr nas águas subterrâneas ao longo dos caminhos de fluxo depende da litologia do aquífero, níveis de alteração das rochas e a intensificação da interação com as rochas, condicionadas pelo fator tempo (Lasaga *et al.*, 1994). Águas dos poços Miguel Abdelnur e Antenor Garcia apresentaram as maiores concentrações de Sr (203 e 448 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente), muito superiores às demais, e as menores concentrações de Rb (0,96 e 1,45 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente) (Tabela 2-11). A relação inversa da concentração desses dois elementos-traços ocorre devido a liberação de <sup>87</sup>Sr pelo decaimento do nuclídeo <sup>87</sup>Rb (Kendall; McDonnell, 1999). Maiores concentrações do elemento V também foram verificadas nas águas

dos poços Miguel Abdelnur e Antenor Garcia (7,53 e 16,07 ng g<sup>-1</sup>, para os poços Miguel Abdelnur e Antenor Garcia, respectivamente).

**Figura 2-32.** Padrões de distribuição de ETR em normalizações água subterrânea/rocha do reservatório para o grupo III. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS.



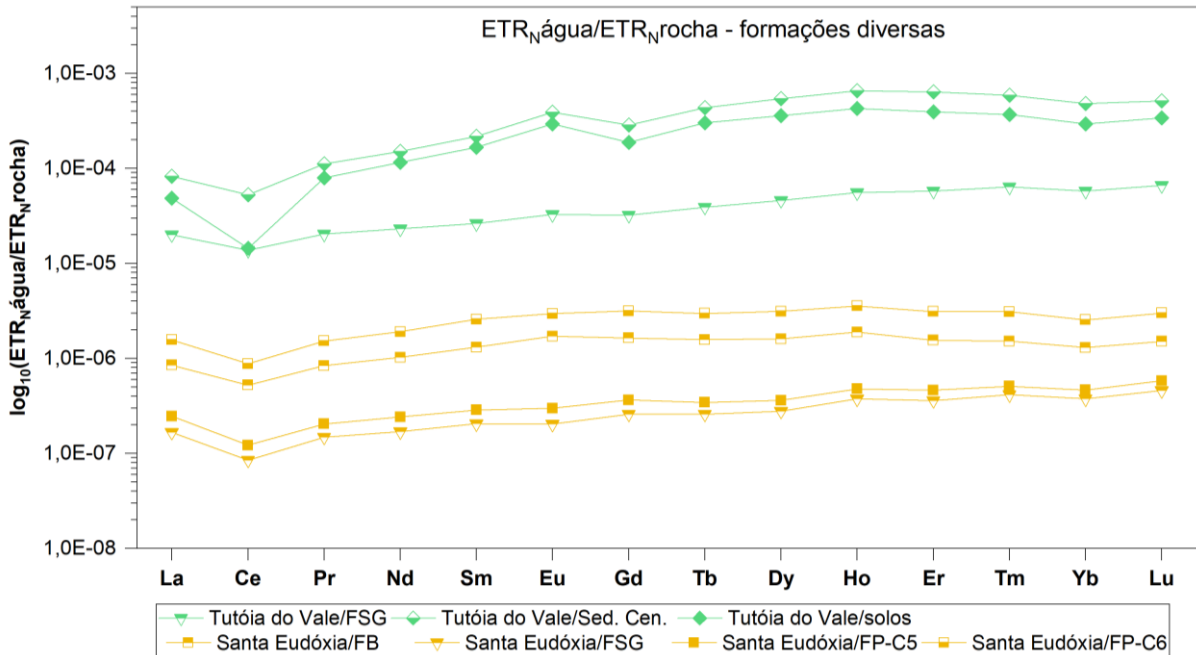
Autor (2019). Grupo III refere-se às amostras de água provenientes do SAG aflorante e confinado em profundidade pelo SASG. FB, FSG e FP referem-se à Formação Botucatu, Serra Geral e Piramboia, respectivamente.

A expressividade desses elementos-traço nas águas pode estar relacionada as maiores concentrações nos basaltos: Sr (474 a 649 μg g<sup>-1</sup>), Rb (21,9 a 45,4 μg g<sup>-1</sup>) e V (297 a 477 μg g<sup>-1</sup>) (Tabela 2-11), fato que também indica a influência do SASG na composição química das águas explotadas do SAG. A água do poço Cidade Aracy, que também pertence a este grupo apresentou concentrações mais baixas desses elementos-traço e padrões de distribuição água/sedimento semelhantes aos grupos I e II. Supõe-se que exista uma conectividade hidráulica entre esses grupos de águas explotados em diversas camadas do SAG, sob distintas condições de confinamento. Assim, supõe-se que as águas explotadas em camadas superiores do SAG podem se misturar com as águas confinadas por uma camada de basalto do SASG e um *sill* de diabásio, no poço Cidade Aracy.

Por fim, verificou-se que as amostras Tutóia do Vale e Santa Eudóxia, no último grupo, apresentam possível influência de diferentes tipos de rochas, entretanto com distribuições semelhantes de ETR semelhantes (Figura 2-33). A distribuição dos ETR na água do poço Tutóia

do Vale possui comportamento plano quando padronizada com basaltos da FSG ou sedimentos inconsolidados (solos).

**Figura 2-33.** Padrões de distribuição de ETR em normalizações água subterrânea/rocha do reservatório para o grupo IV. Sufixo “N” indica a normalização das concentrações do lantanídeo (Ln) na amostra pelo padrão PAAS.



Autor (2019). Grupo IV refere-se às amostras de água provenientes de Formações com litoestratigrafia variada. FB, FSG e FP referem-se à Formação Botucatu, Serra Geral e Piramboia, respectivamente.

Já a amostra de Santa Eudóxia apresentou padrões de distribuição mais planos quando correlacionada com as Formações Botucatu e Piramboia (camada 6) e um pequeno fracionamento de ETR pesados na padronização com basaltos ou a camada mais argilosa da Formação Piramboia (camada 5). Essas duas amostras apresentam as maiores concentrações de ETR, entretanto, não são verificadas concentrações elevadas dos elementos-traços Sr, Rb e V, em comparação a todo conjunto amostral (Tabela 2-11). Isto sugere que a maior expressividade nas concentrações de ETR, neste caso, não está condicionada ao fator tempo de interação entre água e rocha do reservatório e sim a outras condições que proporcionam o intemperismo dos minerais, como os parâmetros químicos pH e ORP. As análises isotópicas são condizentes com essa interpretação, pois indicam a origem meteórica dessas águas.

#### 4. CONCLUSÃO

Nesta etapa do trabalho foi abordado um estudo envolvendo traçadores naturais meteóricos (razões isotópicas  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ) e geológicos (ETR) com o objetivo de identificar as

origens das águas subterrâneas de São Carlos – SP. Para tanto, a partir caracterização hidroquímica preliminar (*Cap. 1*) selecionou-se 18 poços de abastecimento que considerando a composição iônica, distribuição e condições de confinamento das águas explotadas do SAG, foram analisadas quanto à composição dos isótopos estáveis da água e às concentrações de ETR. Os resultados foram contrastados com a composição isotópica das águas meteóricas locais e com as concentrações de ETR em amostras de rochas das principais feições litoestratigráficas da área de estudo.

Os sinais isotópicos das águas subterrâneas puderam ser distribuídos em três grupos, sendo o primeiro representado pela maior parte do conjunto amostral e cuja composição isotópica ficou localizada próxima à Curva Meteórica Local (LMWL). Constatou-se uma semelhança entre a composição isotópica do primeiro grupo com a média ponderada das águas de chuvas no verão, indicando uma origem meteórica decorrente da contribuição de recarga sob condições climáticas dos verões chuvosos característicos da região tropical. Em relação à interação água-rocha, este mesmo grupo foi subdividido de acordo com as condições de confinamento do SAG para discussão dos padrões de fracionamento dos ETR e apresentaram as concentrações mais baixas ( $\Sigma$  ETR médio: 6,62 ng L<sup>-1</sup> e 18,75 ng L<sup>-1</sup>). As amostras coletadas nas porções do SAG confinado pelo SASG sotoposto pelo SAB e SAG confinado pelo SASG aflorante apresentaram menor representatividade de ETR leves e médios e maior presença de ETR pesados. Observou-se que as águas subterrâneas nas condições de confinamento explicitadas podem percorrer as formações Piramboia, Botucatu e Serra Geral, guardando a composição e distribuição de ETR. Nesses subgrupos a anomalia Eu/Eu\* positiva pode indicar a dissolução mineral de plagioclásios presentes nos basaltos e mobilização do Eu<sup>2+</sup>, já a anomalia Ce/Ce\* negativa de algumas amostras podem mostrar possível precipitação do elemento Ce na forma do composto insolúvel CeO<sub>2</sub>. As baixas concentrações de ETR indicam menor interação água-rocha e corroboram com a estimativa do período de residência, relativamente menor, dessas águas subterrâneas no SAG (440 a 850 RCYBP). Essas águas subterrâneas, consideradas jovens em escala geológica, fundamentam a importância de estratégias de proteção dessas áreas a fim de impedir a contaminação do sistema aquífero.

Apenas duas amostras de águas subterrâneas (poços Miguel Abdelnur e Antenor Garcia) apresentaram composições isotópicas divergentes e mais empobrecidas em comparação às demais (grupos 2 e 3). Essas águas provenientes da região onde o SAG aflora em superfície e é confinado em profundidade por uma grande barreira geológica sugerem que a recarga dessa porção do sistema aquífero ocorreu em condições climáticas distintas das atuais. A idade relativa estimada da amostra Miguel Abdelnur (13.830 RCYBP), significativamente superior às

demais, corrobora com os resultados isotópicos, revelando a possibilidade de um fluxo restrito e conexões hidráulicas limitadas entre as porções confinadas e livres do SAG. Isso reafirma a importância de que a exploração ocorra de forma quantitativamente sustentável. As duas amostras mencionadas, assim como águas do poço Cidade Aracy, se enquadraram no grupo de concentração intermediária de ETR (média  $\sum \text{ETR} = 35,32 \text{ ng L}^{-1}$ ). O comportamento singular na distribuição dos ETR nesse grupo revela maior interação entre água e rocha origem, ocasionada pelo maior período de residência dessas águas nos sistemas aquíferos, favorecendo os processos de intemperismo químico e, conseqüentemente, a maior dessorção de ETR pesados. Nesse caso, os ETR pesados provavelmente permanecem nas águas subterrâneas como complexos formados com ânions presentes na solução (principalmente  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Outra evidência acerca da maior interação com as rochas, ocasionadas pelo maior tempo de contato, é a maior concentração dos elementos-traços Sr, Rb e V para as águas desses três poços. Entretanto, supõe-se que as águas do poço Cidade Aracy podem estar conectadas hidráulicamente com o grupo dos demais poços, já que certas características (isotópicas e químicas) são semelhantes à grande maioria dos poços distribuídos na área de estudo.

Por fim, destaca-se que a água subterrânea proveniente do poço Tutóia do Vale, cuja composição isotópica compara-se às águas de precipitação e superficiais, apresentou as concentrações mais elevadas de ETR ( $\sum \text{ETR}: 7.792,2 \text{ ng L}^{-1}$ ). Isto sugere que a maior expressividade nas concentrações de ETR, neste caso, não está condicionada ao fator tempo de interação entre água e rocha do reservatório, mas sim às condições que proporcionam o intemperismo dos minerais, como os parâmetros químicos pH e ORP.

Finalmente, conclui-se que as águas subterrâneas da área de estudo, apesar de serem explotadas majoritariamente do SAG, apresentam heterogeneidade quanto à origem e interação com as rochas do reservatório. Assim, foram demonstradas origens relacionadas tanto à recarga por chuvas de composição isotópica semelhante às precipitações atuais, quanto de condições climáticas distintas, da época do Pleistoceno. Além disso, quatro assinaturas geológicas distintas de padrões de distribuição de ETR foram verificadas, o que demonstra as formas diferentes de interação com os minerais presentes nos sistemas aquíferos. Essas divergências são ocasionadas pelo tempo de contato e pelas características do meio, que influenciam a dissolução mineral e a mobilização iônica nas águas subterrâneas. Tendo em vista a datação das águas subterrâneas do SAG na área de estudo, em que foram estimadas idades relativas 440 a 13.830 RCYBP, reitera-se a importância das estratégias de proteção e exploração sustentável das águas subterrâneas, a fim de garantir condições de recarga do sistema aquífero, impedir a contaminação e evitar superexploração de águas muito antigas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAR, E.; NATIV, R. Isotopes as tracers in a contaminated fractured chalk aquitard. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 65, n. 1-2, p. 19–39, 2003.
- AESCHBACH-HERTIG, W.; SCHLOSSER, P.; STUTE, M.; SIMPSON, H. J.; LUDIN, A.; CLARK, J. F. A  $^3\text{H}/^3\text{He}$  study of ground water flow in a fractured bedrock aquifer. **Ground Water**, v. 36, p. 661-670, 1998.
- AHMAD, M.; TASNEEM, M. A.; MUHAMMAD RAFIQ; KHAN, I. H.; FAROOQ, M.; SAJJAD, M. I. Interwell tracing by environmental isotopes at Fimkassar Oilfield, Pakistan. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 58, n. 5, p. 611–619, 2003.
- AMIN, I. E.; CAMPANA, M. E. A general lumped parameter model for the interpretation of tracer data and transit time calculation in hydrologic systems. **Journal of Hydrology**, v. 179, n. 1–4, p. 1–21, 1996.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2012. 1496 p.
- ARAVENA, R. Estudio de la dinámica del agua subterránea en el Sistema Acuífero Guaraní (SAG) mediante técnicas isotópicas. Proyecto para la Protección Ambiental y Desarrollo Sostenible del Sistema Acuífero Guaraní. Consorcio Guaraní Montevideo: **Informe Técnico**, 54 p., 2009.
- BAKARI, S. S.; AAGAARD, P.; VOGT, R. D.; RUDEN, F.; BRENNWALD, M. S.; JOHANSEN, I.; GULLIKSEN, S. Groundwater residence time and paleorecharge conditions in the deep confined aquifers of the coastal watershed, south-east Tanzania. **Journal of Hydrology**, v. 466, p. 127–140, 2012.
- BALARAM, V. Geoscience Frontiers Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, v. 10, n. 4, p. 1285–1303, 2019.
- BANKS, D.; HALL, G.; REIMANNA, C.; SIEWERS, U. Distribution of rare earth elements in crystalline bedrock groundwaters: Oslo and Bergen regions, Norway. **Applied Geochemistry**, v. 14, p. 27–39, 1999.
- BANNER, J. L.; WASSERBURG, G. J.; DOBSON, P. F.; CARPENTER, A. B.; MOORE, C. H. Isotopic and trace element constrains on the origin and evolution of saline ground waters from central Missouri. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, p. 383-398, 1989.
- BAU, M.; ALEXANDER, B.; CHESLEY, J. T.; DULSKI, P.; BRANTLEY, S. L. Mineral dissolution in the Cape Cod aquifer, Massachusetts, USA. I. Reaction stoichiometry and impact of accessory feldspar and glauconite on strontium isotopes, solute concentrations, and REY distribution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 6, p. 119–1216, 2004.
- BENEDICT Jr., F. C.; DECARLO, E. H.; ROTH, M. Kinetics and thermo-dynamics of dissolved rare earth uptake by alluvial materials from the Nevada Test Site, southern Nevada, U.S.A. In: **Proceedings** of the 30<sup>th</sup> International Geological Congress, 1997, Utrecht. v. 19, p. 173–188, Utrecht, 1997.

- BEYER, M.; MORGENSTERN, U.; VAN DER RAAIJ, R.; MARTINDALE, H. Halon-1301 – further evidence of its performance as an age tracer in New Zealand groundwater. **Hydrology and Earth System Sciences Discussions**, v. 21, p. 4213-4231, 2017.
- BIDDAU, R.; BENSIMON, M.; CIDU, R.; PARRIAUX, A. Rare earth elements in groundwater from different Alpine aquifers. **Chemie der Erde**, v. 69, n. 4, p. 327–339, 2009.
- BONOTTO, D. M.; ELLIOT, T. Trace elements, REEs and stable isotopes (B, Sr) in GAS groundwater, São Paulo State, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 7, p. 1–15, 2017.
- BÖHLKE, J. K.; DENVER, J. M. Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. **Water Resources Research**, v. 31, n. 9, p. 2319–2339, 1995.
- BRAUN, J. J.; PAGEL, M.; MULLER, J. P.; BILONG, P.; MICHARD, A.; GUILLET, B. Cerium anomalies in lateritic profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 781–795, 1990.
- BRAUN, J. J.; PAGEL, M.; HERBILLON, A.; ROSEN, C. Mobilization and redistribution of anomalies in lateritic profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 597-605, 1993.
- BROOKINS, D. G. **Eh-pH diagrams for geochemistry**. London: Springer, 1988.
- BROOKINS, D. G. Aqueous geochemistry of rare earth elements. In: LIPIN, B. R.; MCKAY, G. A. (Org.). **Geochemistry and Mineralogy of rare earth elements**. Reviews in Mineralogy, v. 21. Washington: Mineralogical Society of America, 1989, p. 201-225.
- BRYNE, R. H.; KIM, K. H. Rare earth element scavenging in seawater. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 2645-2656, 1990.
- BULIA, I.L., ENZWEILER, J., Rare earth elements and uranium in groundwater under influence of distinct aquifers in Campinas (SP). **Revista Águas Subterrâneas**, v. 29, p. 224–243, 2015.
- CHACHA, N.; NJAU, K. N.; LUGOMELA, G. V.; MUZUKA, A. N.N. Groundwater age dating and recharge mechanism of Arusha aquifer, northern Tanzania: application of radioisotope and stable isotope techniques. **Hydrogeology Journal**, v. 26, n. 8, p. 2693–2706, 2018.
- CHANG, H. K.; ARAVENA, R.; GASTMANS, D.; HIRATA, R.; MANZANO, M.; VIVES, L.; RODRIGUES, L.; AGGARWAL, P.; ARAGUAS, L. Role of isotopes in the development of a general hydrogeological conceptual model of the Guarani Aquifer (GAS). In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (Org.). **Isotopes in Hydrology, Marine Ecosystems and Climate Change Studies**. 1<sup>st</sup> ed. Viena: International Atomic Energy Agency, 2013, p. 281–290.
- CLARK A. M. Mineralogy of the rare earth elements. In: HENDERSON, P. **Rare Earth Element Geochemistry**, New York: Elsevier Science, 1984, p. 33-54.
- CLARK, I. D.; FRITZ, P. **Environmental Isotopes in Hydrogeology**. New York: CRC Press, 1997.



- CONDIE, K. C.; DENGATE, J.; CULLERS, R. L. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 2, p. 279–294, 1995.
- COPPIN, F.; BERGER, G.; BAUER, A.; CASTET, S.; LOUBET, M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. **Chem. Geol.**, v. 182, p. 57–68, 2002.
- COTTA, A. J. B.; ENZWEILER, J. Quantification of major and trace elements in water samples by ICP-MS and collision cell to attenuate Ar and Cl-based polyatomic ions. **J. Anal. At. Spectrom.** v. 24, p. 1406-1413, 2009.
- COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- CRAIG, H. Standard for reporting concentration of deuterium and oxygen-18 in natural waters. **Science**, v. 133, p. 1702-1703 1961.
- CRAIG, H. Isotopic variations in meteoric waters. **Science**, v. 133, 1702-1703, 1961b.
- DANSGAARD, W., Stable isotopes in precipitation. **Tellus**, v. 16, p. 436–468, 1964.
- de BOER, J. L. M.; VERWEIJ, W.; van der VELDE-KOERTS, T.; MENNES, W. Levels of rare earth elements in Dutch drinking water and its sources. Determination by inductively coupled plasma mass spectrometry and toxicological implications. A pilot study. **Water Res.**, v. 30, n. 1, p. 190–198, 1996.
- deBAAR, H. J. W.; GERMAN, C. R.; ELDERFIELD, H.; Van GAANS, P. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, p. 1203-1220, 1988.
- DIA, A.; GRUAU, G.; OLIVIE-LAUQUET, G.; RIOU, C.; MOLENAT, J.; CURMI, P. The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 24, p. 4131–4151, 2000.
- DOSTAL, J. Rare earth element deposits of alkaline igneous rocks. **Resources**, v. 6, n. 34, p. 1-12, 2017.
- DZOMBAK, D. A.; MOREL, F. M. M. **Surface Complexation Modeling**. New York: John Wiley & Sons, 1990.
- DUDDY, I. R. Redistribution and fractionation of the rare-earth and other elements in a weathering profile. **Geochemical Geology**, v. 30, p. 363-381, 1980.
- ELDERFIELD, H. The oceanic chemistry of the rare-earth elements. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 325, p. 105-126, 1988.
- ELDERFIELD, H.; UPSTILL-GODDARD, R.; SHOLKOVITZ, E. R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 971-991, 1990.
- ERIKSSON, E. Compartment Models and Reservoir Theory. **Annual Review of Ecology and Systematics**, v. 2, n. 1, p. 67–84, 1971.
- FEE, J. A.; GAUDETTE, H. E.; LYONS, W. B.; LONG, D. T. Rare earth elements distribution in the Lake Tyrrell groundwaters, Victoria, Australia. **Chemical Geology**, v. 96, p. 67-93, 1992.
- FIGUEIREDO, M. C. H. Introdução à geoquímica dos elementos terras raras. **Boletim IG-USP. Série Científica**, v. 16, p. 15-31, 1985.

- FIorentino, J. C.; ENZWEILER, J.; ANGÉLICA, R. S. Geochemistry of Mercury Along a Soil Profile Compared to Other Elements and to the Parental Rock: Evidence of External Input. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 221, p. 63-75, 2011.
- FOSTER, S.; HIRATA, R.; VIDAL, A.; SCHMIDT, G.; GARDUÑO, H. **Sustainable Groundwater Management: Management Concepts Lessons and Tools from Practice The Guarani Aquifer Initiative – Towards Realistic Groundwater Management in a Transboundary Context**. Washington: World Bank-LCR, 2009.
- FRITZ, P.; FONTES, J. C. Handbook of environmental isotope geochemistry. Netherlands: Elsevier, 1980.
- GAILLARDET, J.; VIERS, J.; DUPRÉ, B. Trace Elements in River Waters. In: \_\_\_\_\_ **Treatise on Geochemistry**. 2<sup>nd</sup> ed., v. 7, 2014, p. 195-235.
- GALLO, G.; SINELLI, O. Estudo Hidroquímico e Isotópico das Águas Subterrâneas na Região de Ribeirão Preto (SP). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 10, p. 129–140, 1980.
- GALVAO, P.; HIRATA, R.; HALIHAN, T.; TERADA, R. Recharge sources and hydrochemical evolution of an urban karst aquifer, Sete Lagoas, MG, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 4, p. 159-179, 2017.
- GAMBOGI, J. **Mineral Commodity Summaries: Rare earths**. U.S. Geological Survey, 2019. Disponível em: < <https://www.usgs.gov/centers/nmic/rare-earths-statistics-and-information>>. Acesso em: 11 set. 2019.
- GASTMANS, D.; CHANG, H. K.; HUTCHEON, I. Applied Geochemistry Groundwater geochemical evolution in the northern portion of the Guarani Aquifer System (Brazil) and its relationship to diagenetic features. **Applied Geochemistry**, v. 25, n. 1, p. 16–33, 2010.
- GASTMANS, D.; MENEGÁRIO, A. A.; MOURA, C. C. Hidrogeoquímica das Águas Subterrâneas do Aquífero Serra Geral na Porção Centro Sul do Groundwater Hydrogeochemistry From Serra Geral Aquifer in the Southern Portion of the São Paulo State. **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.; 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, 2017.
- GAT, J. R. The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation. In: FRITZ, P.; FONTES, J. C. (Org.). **Handbook of Environmental Isotope Geochemistry**. Netherlands: Elsevier, v. 1, p. 22-48, 1980.
- GERASIMOVSKY V. I. Geochemistry of rare earth elements. **International Geology Review**, v. 1, p. 72-79, 1959.
- GILL, L. W.; BABECHUK, M. G.; KAMBER, B. S.; MCCORMACK, T. MURPHY, C. Use of trace and rare earth elements to quantify autogenic and allogenic inputs within a lowland karst network. **Applied Geochemistry**, v. 90, p. 101–114, 2018.

- GLEESON, T.; BEFUS, K. M.; JASECHKO, S.; LUIJENDIJK, E.; CARDENAS, M. B. The global volume and distribution of modern groundwater. **Natural Geosciences**, v. 9, p. 161–167, 2016.
- GOLDSTEIN, S. J.; JACOBSEN, S. B. Rare earth elements in river waters. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 89, n. 1, p. 35–47, 1988.
- GOSSELIN, D. C.; SMITH, M. R.; LEPEL, E. A.; LAUL, J. C. Rare earth elements in chloride-rich groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, n. 4, p. 1495–1505, 1992.
- GRÖNING, M.; LUTZ, H. O.; ROLLER-LUTZ, Z.; KRALIK, M.; GOURCY, L.; PÖLTENSTEIN, L. A simple rain collector preventing water re-evaporation dedicated for d18O and d2H analysis of cumulative precipitation samples. *Journal of Hydrology*, v. 448–449, p. 195–200, 2012.
- GUEDES, I. C.; MORALES, N.; ETCHEBEHERE, M. L.; SAAD, A. T. Indicações de deformações neotectônicas na bacia do Rio Pardo – SP através de análises de parâmetros fluviomorfológicos e de imagens SRTM. **Geociências**, v. 34, n. 3, p. 364–380, 2015.
- HACH. **Water Analysis Handbook**. 2. ed. Loveland: Hach Co., 1992.
- HANNIGAN, R. Geochemistry of the Taupo Volcanic Zone. *Chemical Geology*, 175, 495–508. In: JOHANNESSON, K. H. (Org.) **Rare earth elements in groundwater flow systems**. 2005. Netherlands: Springer, 2005, cap. 3, p. 67–88.
- HASTENRATH, S. In search of zonal circulations in the Equatorial Atlantic sector from the NCEP-NCAR reanalysis. **International Journal of Climatology**, v. 21, p. 31–47, 2001.
- HASKIN, L. A.; HASKIN, M. A.; FREY, F. A.; WIDEMAN, T.R. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. Origin and distribution of the elements. **Internat. Ser. Monog. Earth Sci.**, v. 30, p. 889–912, 1968.
- HENDERSON, P. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: \_\_\_\_\_. *Rare Earth Element Geochemistry*, Netherlands: Elsevier, p. 1–32, 1984.
- HIRATA, R.; GESICKI, A.; SRACEK, O.; BERTOLO, R.; GIANNINI, P. C.; ARAVENA, R. Relation between sedimentary framework and hydrogeology in the Guarani Aquifer System in São Paulo state, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 31, p. 444–456, 2011.
- HOQUE, M. A.; BURGESS, W. G. <sup>14</sup>C dating of deep groundwater in the Bengal aquifer system, Bangladesh: implications for aquifer anisotropy recharge sources and sustainability. **Journal of Hydrology**, v. 444, p. 209–220, 2012.
- HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare earth elements in soils. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 37, p. 1381–420, 2006.
- HUANG, T.; PANG, Z.; LI, J. XIANG, Y.; ZHAO, Z. Mapping groundwater renewability using age data in the Baiyang alluvial fan, NW China. **Hydrogeology Journal**, v. 25, [n. 3](#), p. 743–755, 2017.
- IUPAC (Union of Pure and Applied Chemistry). **Nomenclature of inorganic chemistry**. The Royal Society of Chemistry, 2005. Disponível em: <http://old.iupac.org/publications/books/author/connelly.html>. Acesso em 11 set. 2019.
- JIANG, Z.; XU, T.; MALLANTS, D.; TIAN, H.; OWEN, D. R. D. Numerical modelling of stable isotope (<sup>2</sup>H and <sup>18</sup>O) transport in a hydro-geothermal system: Model development

- and implementation to the Guide Basin, China. **Journal of Hydrology**, v. 569, p. 93-105, 2019.
- JASECHKO, S.; BIRKS, J.; GLEESON, T.; WADA, Y.; FAWCETT, P. J.; SHARP, Z. D.; MCDONNELL, J. J.; WELKER, J. M. The pronounced seasonality of global groundwater recharge. **Water Resources Research**, v. 50, p. 8845-8867, 2014.
- JASECHKO, S.; TAYLOR, R. G. Intensive rainfall recharges tropical groundwaters. *Environmental Research Letters*, v. 10, n. 124015, 2015.
- JOHANNESSON, K. H.; LYONS, W. B.; FEE, J. A.; GAUDETTE, H. E.; MCARTHUR, J. M. Geochemical processes affecting the acidic groundwaters of Lake Gilmore. Yilgarn Block, Western Australia: A preliminary study using neodymium, samarium, and dysprosium. **Journal of Hydrology**, v. 154, p. 271-289, 1994.
- JOHANNESSON, K. H.; LYONS, W. B. The rare earth element geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing. **Limnol. Oceanogr.**, v. 39, p. 1141-1154, 1994.
- JOHANNESSON, K. H.; LYONS, W. B.; YELKEN, M. A.; GAUDETTE, H. E.; STETZENBACH, K. J. Geochemical of rare earth elements in hypersaline and dilute acidic waters: Complexation behavior and middle rare-earth enrichments. **Chemical Geology**, v. 133, n. 1-4, p. 125-144, 1996.
- JOHANNESSON, K. H.; STETZENBACH, K. J.; HODGE, V. F. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 17, p. 3605-3618, 1997.
- JOHANNESSON, K. H.; FARNHAM, I. M.; GUO, C.; STETZENBACH, K. J. Rare earth element fractionation and concentration variations along a groundwater flow path within a shallow, basin-fill aquifer, southern Nevada, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 18, 2697-2708, 1999.
- JOHANNESSON, K. H.; HENDRY, V. F. Rare earth element geochemistry of groundwaters from a till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, p. 1493-1509, 2000.
- JOHANNESSON, K. H.; ZHOU, X.; GUO, C.; STETZENBACH, K. J.; HODGE, V. F. Origin of rare earth element signatures in groundwater of circumneutral pH from southern Nevada and eastern California, USA. **Chemical Geology**, v. 164, p. 239-257, 2000.
- JOHANNESSON, K. H.; CORTÉS, A.; RAMOS, L. J.; RAMIREZ, A. G.; DURAZO, J. "Rock-like" versus "sewer-like" REE signatures of groundwaters. **Geological Society of America Annual Meeting Abstracts with Programs**, v. 32, n.A-188, 2000b.
- JOHANNESSON, K. H. **Rare earth elements in groundwater flow systems**. Netherlands: Springer, 2005.
- JURGENS, B.; BÖHLKE, J.; EBERTS, S. **TracerLPM (Version 1): An Excel® workbook for interpreting groundwater age distributions from environmental tracer data**. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Report 4-F3, 60 p., 2012. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/tm/4-f3/pdf/tm4-F3.pdf>>. Acesso em: 11 set. 2019.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. Third ed. Florida: CRC Press, 2001.

- KATSANOU, K.; LAMBRAKIS, N.; D'ALESSANDRO, W.; SIAVALAS, G. Chemical parameters as natural tracers in hydrogeology: a case study of Louros karst system, Greece. **Hydrogeology Journal**, v. 25, p. 487-499, 2017.
- KENDALL, C.; SKLASH, M.; BULLEN, Th. D. Isotope tracers of water and solute sources in catchments. In: TRUDGILL, S. T. (Org.). **Solute modelling in catchment systems**, New York: Willey, 1995.
- KENDALL, C.; MCDONNELL J. J. **Isotope tracers in catchment hydrology**. Netherlands: Elsevier Science, 1999.
- KLINKHAMMER, G.; ELDERFIELD; H.; HUDSON, A. Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents. **Nature**, v. 305, p. 185-188, 1983.
- LASAGA, A. C.; SOLER, J. M.; GANOR, J.; BURCH, T. E.; NAGY, K. L. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 10, p. 2361-2386, 1994.
- LEE, J. H.; BYRNE, R. H. Complexation of trivalent rare earth element (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonates ions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, p. 295-302, 1992.
- LIBBY, W. F.; ANDERSON, E. C.; ARNOLD, J. R. Age Determination by Radiocarbon Content: World-Wide Assay of Natural Radiocarbon. **Science**, v. 109, n. 2827, p. 227-228, 1949.
- LIDE, D. R. Abundance of elements in the earth's crust and sea. In: \_\_\_\_\_. **CRC Handbook of Physics and Chemistry**. 78<sup>th</sup> ed., Boca Raton: CRC Press, 1997.
- LONG, K. R.; VAN GOSEN, B. S.; FOLEY, N. K.; CORDIER, D. **The principal rare earth elements deposits of the United States**. A summary of domestic deposits and a global perspective. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 5520, 2010. 96 p.
- LOUSADA, E. O.; CAMPOS, J. E. G. Estudos isotópicos em águas subterrâneas do Distrito Federal: Subsídios ao modelo conceitual de fluxo. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 41, n. 2, p. 355-365, 2011.
- MA, J. L.; WEI, G. J.; XU, Y. G.; LONG, W. L.; SUN, W. D. Mobilization and re-distribution of major and trace elements during extreme weathering of basalt in Hainan Island, South China. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.71, p. 3223-3237, 2007.
- MALOSZEWSKI, P.; ZUBER, A. Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (Org.). **Manual on mathematical models in isotope hydrogeology**, TECDOC-910. Vienna; Austria: International Atomic Energy Agency Publishing Section, p. 9-58, 1996.
- MARTINS, V. T. S.; PINO, D. S.; BERTOLO, R.; HIRATA, R.; BABINSKI, M.; PACHECO, D. F.; RIOS, A. P. Who to blame for groundwater fluoride anomaly in São Paulo, Brazil? Hydrogeochemistry and isotopic evidence. **Applied Geochemistry**, v. 90, p. 25-38, 2018.
- MARIMON, M. P. C.; ROISENBERG, A.; SUHOGUSOFF, A. V.; VIERO, A. P. Hydrogeochemistry and statistical analysis applied to understand fluoride provenance in the Guarani Aquifer System, Southern Brazil. **Environmental Geochemical Health**, v. 35, p. 391-403, 2013.
- MARTINS, C.; LIMA, P. C. R.; TEIXEIRA, L. S.; TEIXEIRA, M. P.; QUEIROZ FILHO, A. P. **Minerais estratégicos e terras-raras: série estudos estratégicos**. Edições Câmara. Brasília; DF: Centro de Documentação e Informação, nº 3, 2014, 237 p.

- MCLENNAN, S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: LIPIN, B. R.; MCKAY, G. A. (Org.). **Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements**. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, v. 21, p. 169-200, 1989.
- MELLO, I. S. C.; JUNIOR, M. C.; MOTTA, J. F. M. Terras-raras no estado de São Paulo: avaliação da potencialidade geológica. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 24, p. 203-222, 1994.
- MENGISTU, H.; TESSEMA, A.; ABIYE, T.; DEMLIE, M.; LIN, H. Numerical modeling and environmental isotope methods in integrated mine-water management: a case study from the Witwatersrand basin, South Africa, **Hydrogeology Journal**, v. 23, p. 533-550, 2015.
- MÖLLER, P.; DULSKI, P.; BAU, M.; KNAPPE, A.; PEKDEGER, A.; SOMMER-VON JARMERSTED, C. Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 69, p. 409-414, 2000.
- MÖLLER, P. **Rare earth elements and yttrium in geothermal fluids**. Potsdam: Geoforschungszentrum, 2003.
- MOELLER, T. **The Chemistry of the Lanthanides**. Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry. New York: Pergamon Press, 1975.
- MORTATTI, B. C.; ENZWEILER, J. Major ions and rare earth elements hydrogeochemistry of the Atibaia and Jaguari rivers subbasins (Southeast Brazil). **Applied Geochemistry**, v. 111, e104461, 2019.
- NESBITT, H. W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. **Nature**, v. 279, p. 206-210, 1979.
- NEWMAN, B. D.; OSENBRÜCK, K.; AESCHBACH-HERTIG, W.; SOLOMON, D. K.; COOK, P.; RÓZANŃSKI, K.; KIPFER, R. Dating of 'young' groundwaters using environmental tracers: Advantages, applications, and research needs. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, v. 46, n. 3, p. 259-278, 2010.
- NOACK, C. W.; DZOMBAK, D. A.; KARAMALIDIS, A. K. Rare earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 8, p. 4317-4326, 2014.
- OMONONA, O. V.; OKOGBUE, C. O. Geochemistry of rare earth elements in groundwater from different aquifers in the Gboko area, central Benue Trough, Nigeria. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 18, 2017.
- POURMAND, A.; DAUPHAS, N.; IRELAND, T. J. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: revising CI- chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. **Chemical Geology**, v. 291, p. 38-54, 2012.
- ROBSON, T. C.; WEBB, J. A. The use of environmental tracers to determine focused recharge from a saline disposal basin and irrigation channels in a semiarid environment in Southeastern Australia. **Journal of Hydrology**, v. 538, p. 326-338, 2016.
- ROZANŃSKI, K.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L. Spatial and temporal variability of stable isotope composition of precipitation over the South American continent. **Bull. Inst. Francais Études Andines**, v. 24, n. 3, p. 379-390, 1995.

- ROZANSKI, K.; ARAGUÁS-ARAGUÁS; L. GONFIANTINI, R. Isotopic patterns in modern global precipitation. In: *Continental Isotope Indicators of Climate*, American Geophysical Union Monograph, 1993.
- SHAU, M.; HENDERSON, J. B. Archean chemical weathering at three locations on the Canadian Shield. **Precambrian Research**, v. 20, p. 189-224, 1983.
- SCHÜLER, D.; BUCHERT, M.; LIU, R.; DITTRICH, S.; MERZ, C. **Study on Rare Earths and Their Recycling** - Final Report. The Greens/EFA Group in the European Parliament, 2011. Disponível em: <[http://www.ressourcenfieber.eu/publications/reports/Rare\\_earth\\_study\\_Oeko-Institut\\_Jan\\_2011.pdf](http://www.ressourcenfieber.eu/publications/reports/Rare_earth_study_Oeko-Institut_Jan_2011.pdf)>. Acesso em: 11 set. 2019.
- SANTOS, V.; GASTMANS, D.; SANTAROSA, L. V.; BATISTA, L. V.; SEBASTIAN, B. B.; OLIVEIRA, M. E. D.; PEREIRA FILHO, A. J. Variabilidade da Composição Isotópica da Precipitação na Região Central do Estado de São Paulo. **Águas Subterrâneas**, v. 33, n.2, p. 171-181, 2019a.
- SANTOS, V.; GASTMANS, D.; SÁNCHEZ-MURILLO, R.; GOZZO, L. F.; BATISTA, L. V.; MANZIONE, R. L.; MARTINEZ, J. Regional atmospheric dynamics govern interannual and seasonal stable isotope composition in southeastern Brazil. **Journal of Hydrology**, v. 579, e124136, 2019b.
- SANTOS, V.; OLIVEIRA, M. D.; BOLL, J.; SÁNCHEZ-MURILLO, R.; MENEGÁRIO, A. A.; GOZZO, L. F.; GASTMANS, D. Isotopic composition of precipitation during Strong El Niño – Southern Oscillation events in the Southeast Region of Brazil. **Hydrological Processes**, v. 33, p. 647-660, 2019c.
- SILVA, R. B. G. **Estudo hidrogeoquímico e isotópico de águas subterrâneas do Aquífero Botucatu, no estado de São Paulo**. 1983. Tese (Doutorado em Geologia Geral e de Aplicação) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1983. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44131/tde-28082015-135247/pt-br.php>>. Acesso em: 03 set. 2019.
- SHOLKOVITZ, E. R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. **Aquatic Geochemistry**, v. 1, p. 1-34, 1995.
- SMEDLEY, P. L. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 10, p. 2767–2779, 1991.
- SOLER I GIL, A.; BONOTTO, D. M. Hydrochemical and stable isotopes (H, O, S) signatures in deep groundwaters of Paraná basin, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 73, n. 1, p. 95–113, 2014.
- SPRINGER, A. E.; BOLDT, E. M.; JUNGHANS, K. M. Local vs. Regional Groundwater Flow Delineation from Stable Isotopes at Western North America Springs. **Groundwater**, v. 55, n. 1, p. 100–109, 2017.
- SQUISATO, E.; NARDY, A. J. R.; MACHADO, F. B.; MARQUES, L. S.; ROCHA JUNIOR, E. R. V.; DE OLIVEIRA, M. A. F. Litho-geochemistry and petrogenetic aspects of the basalts in Paraná Magmatic Province in center-north region of the São Paulo state, Brazil. **Geociências**, v. 28, n. 1, p. 27–41, 2009.
- SRACEK, O.; HIRATA, R. Geochemical and stable isotopic evolution of the Guarani Aquifer System in the state of São Paulo, Brazil. **Hydrogeology Journal**, v. 10, n. 6, p. 643–655, 2002.

- STEWART, M. K. A 40-year record of carbon-14 and tritium in the Christchurch groundwater system, New Zealand: dating of young samples with carbon-14. **Journal of Hydrology**, v. 430, p. 50–68, 2012.
- STUIVER, M.; POLACH, H. Reporting of  $^{14}\text{C}$  data. **Radiocarbon**, v. 19, n. 3, p. 355-363, 1977.
- TANG, J.; JOHANNESSEN, K. H. Adsorption of rare earth elements onto Carrizo sand: Experimental investigations and modeling with surface complexation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 22, p. 5247–5261, 2005.
- TAYLOR, S. R., MCLENNAN, S. M. **The Continental Crust: its composition and evolution, an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks**. Oxford: Blackwell Scientific Publication, 1985.
- TWEED, S. O.; WEAVER, T. R.; CARTWRIGHT, I.; SCHAEFER, B. Behavior of rare earth elements in groundwater during flow and mixing in fractured rock aquifer: an example from the Dandenong Ranges, Southeast Australia. **Chemical Geology**, v. 234, p. 291–307, 2006.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Method 3051a - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. 1998. Revision Feb 1<sup>st</sup> 2007. em: < <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3051a-microwave-assisted-acid-digestion-sediments-sludges-soils-and-oils>>. Acesso em: 11 set. 2019.
- VENDEMIATTO, M. A; ENZWEILER. Routine control of accuracy in silicate rock analysis by X-ray fluorescence spectrometry. **Geostandards Newsletter**, The Journal of Geostandards and Geoanalysis, v. 25 p. 103-112, 2001.
- VIERA, E. V. **Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão**. Série Tecnologia Mineral n° 73, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1997. 53p.
- VOGEL, J. C. Investigation of groundwater flow with radiocarbon: Isotopes in hydrology. In: **Proceedings** from Conference on Isotopes in Hydrology, Vienna: International Atomic Energy Agency, p. 355–368. 1967.
- VUILLE, M.; WERNER, M. Stable isotopes in precipitation recording South American summer monsoon and ENSO variability: Observations and model results. **Climate Dynamics**, v. 25, n. 4, p. 401–413, 2005.
- WAKITA, H.; REY, P.; SCHMITT, R. A. Abundances of the 14 rare earth elements and 12 other elements in Apollo 12 samples. In: **Proceedings** of the 2<sup>nd</sup> Lunar Science Conference, MIT Press, Cambridge, MA, p. 1319-1329, 1971.
- WEEKS, M. E.; LEICESTER, H. M. **Discovery of elements**. Pennsylvania, Easton: Journal of Chemical Education, 7<sup>th</sup> ed., 1968.
- WOOD, S. A.; SHANNON, W. M.; BAKER, L. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part 13: REE geochemistry of mine drainage from the Pine Creek area, Coeur D'alene river Valley, Idaho, USA. In: JOHANNESSEN, K. H. (Org.). **Rare earth elements in groundwater flow systems**, Netherlands: Springer, p. 89-110, 2005.
- YAN, X. P.; KERRICH, R., HENDRY, M. J. Distribution of the rare earth elements in porewaters from a clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. **Chemical Geology**, v. 176, n. 1–4, p. 151–172, 2001.



- YEGHICHEYAN, D.; BOSSY, C.; BOUHNİK LE COZ, M.; DOUCHET, C.; GRANIER, G.; HEIMBURGER, A.; LACAN, F.; LANZANOVA, A.; ROUSSEAU, T. C. C.; SEIDEL, J.; THARAUD, M.; CANDAUDAP, F.; CHMELEFF, J.; CLOQUET, C.; DELPOUX, S.; LABATUT, M.; LOSNO, R.; PRADOUX, C.; SIVRY, Y.; SONKE, J. E. A Compilation of silicon, rare earth element and twenty-one other trace element concentrations in the natural river water. Reference material SLRS-5 (NRC-CNRC). **Geostandards and geoanalytical research**, v. 37, n. 4, p. 449-467, 2013.
- ZHOU, X.; STETZENBACH, K. J.; ZHONGBO, Y.; JOHANNESSON, K. H. Origin of rare earth element signatures in groundwaters of South Nevada, USA: Implications from preliminary batch leach tests using aquifer rocks.2005. In: JOHANNESSON, K. H. (Org.) Rare Earth Elements in groundwater flow Systems. Netherlands: Springer, p. 141-160, 2005.
- ZHURAVLEV, A.; BERTO, M.; ARABADZHI, M.; GABRIELI, J.; TURETTA, C.
- COZZI, G.; BARBANTE, C. Trace and Rare-Earth Elements in Natural Ground Waters : Weathering Effect of Water-Rock Interaction. **Int. J. Environ. Res.**, v. 10, n. 4, p. 561–574, 2016.



### **CAPÍTULO 3: TRAÇADORES AMBIENTAIS COMO FERRAMENTA PARA AVALIAÇÃO E MONITORAMENTO DA INTERFERÊNCIA ANTRÓPICA EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS UTILIZADAS PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO DE SÃO CARLOS**

#### **1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

A qualidade das águas subterrâneas é influenciada pelos caminhos percorridos durante seu escoamento. Um exemplo é a composição química da água da chuva, que, ao passar pelos diversos compartimentos que compõem o ciclo hidrológico – vegetação, superfície terrestre, perfis de solo e rocha – pode apresentar variações (Drever, 1997). Portanto, sua composição é resultado da mistura de espécies iônicas da água infiltrada pelo solo e de sua evolução geoquímica, influenciada pelo perfil rochoso, onde se verifica mobilização ou precipitação dos elementos químicos.

A introdução de contaminantes por meio do solo, assim como a vulnerabilidade natural, correspondem às formas de alterações da qualidade de um aquífero (Foster, 1987; Braga, 2008). Alguns fatores são determinantes na vulnerabilidade de um aquífero, como o tipo de aquífero (livre ou confinado); a profundidade do nível d'água e características das rochas, ou seja, o grau de consolidação litológica (Braga, 2008). Neste contexto, diversos estudos hidrogeoquímicos têm sido desenvolvidos, de forma a comparar as informações da evolução dos parâmetros químicos nas águas subterrâneas com as atividades antrópicas a fim de auxiliar nas estratégias de gerenciamento para que sua utilização ocorra de forma sustentável.

Indicadores de poluição ou traçadores ambientais têm sido amplamente utilizados como ferramentas para identificação das possíveis fontes de contaminação da água. Além disso, essas ferramentas também são utilizadas para estudar os caminhos percorridos pela água e as reações do soluto (Cook; Herczeg, 2000), demonstrando sua importância na gestão de políticas, ações voltadas para prevenção e monitoramento da qualidade da água destinada ao consumo humano.

Dentre os contaminantes mais comuns em aquíferos urbanos, o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) destaca-se por apresentar riscos à saúde humana quando encontrado em concentrações acima de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  (em  $\text{N-NO}_3^-$ ) (WHO, 2011; USEPA, 2018; CONAMA nº 396/2008) e por ser considerado um indicador de poluição ambiental efetivo. Seu uso como indicador é consequência de sua alta solubilidade, comportamento não reativo sob condições oxidantes e sua associação com fontes antrópicas, uma vez que sua concentração frequentemente aumenta para níveis não encontrados naturalmente (Martinez *et al.*, 2014; Pastén-Zapata *et al.*, 2014). As fontes antrópicas podem

ser difusas, relacionadas ao uso de fertilizantes (orgânicos ou inorgânicos) ou pontuais, como vazamentos de sistemas de saneamento, por meio de esgoto humano ou animal; resíduos industriais, dentre outros (Kendall *et al.*, 2007; Suchy *et al.*, 2018). A identificação das fontes de nitrato na água torna-se essencial para a gestão a longo prazo de um aquífero, a fim de minimizar os impactos, reduzir as potenciais fontes de contaminação e impedir o alcance das concentrações máximas permitidas (Martinez *et al.*, 2014; Varnier *et al.*, 2017).

Em diversos estudos realizados no Brasil, foi possível identificar a presença de  $\text{NO}_3^-$  em águas subterrâneas nos sistemas aquíferos Bauru (SAB), Guarani (SAG) e Serra Geral (SASG). Especificamente no estado de São Paulo, na cidade de Urânia, foram observadas concentrações de nitrato em águas utilizadas para abastecimento público acima dos limites permitidos em poços rasos e profundos (Cagnon; Hirata, 2004; Gutierrez; Hirata, 2004) e principalmente na zona não saturada (Bertolo *et al.*, 2006; Varnier; Hirata; Aravena, 2008; Varnier; Hirata; Aravena, 2017).

Em outras regiões do estado de São Paulo, como nos municípios de Marília (Varnier *et al.*, 2010); São José do Rio Preto (Moura *et al.*, 2015) e Presidente Prudente (Godoy *et al.*, 2014) e na região nordeste do SASG (Gastmans *et al.*, 2016) também foram constatadas concentrações elevadas de nitrato nas águas subterrâneas. Isso ressalta a importância da avaliação das origens e rotas desse contaminante ao longo de seu percurso através dos sistemas aquíferos. Neste caso, os autores atribuíram as concentrações elevadas à contaminação por nitrogênio proveniente de fossas descomissionadas, que ocorre a longo prazo, mesmo após a construção de sistemas públicos de esgotamento sanitário nos últimos 50 anos em áreas urbanas do Brasil (Varnier, Hirata e Aravena, 2017). A contaminação por nitrogênio, após a inativação das fossas, permanece na zona não saturada dos sistemas aquíferos durante décadas e, sucessivamente, pode perpetuar nas águas subterrâneas ao atingir a zona saturada (Varnier; Hirata; Aravena, 2017).

Diversos estudos para obtenção da origem e destino das espécies de nitrogênio têm sido desenvolvidos, por meio de traçadores isotópicos, utilizando razões isotópicas dos isótopos estáveis do nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) e oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) em nitrato (Amberger; Schmidt, 1987; Mitchell *et al.*, 2003; Spalding *et al.*, 2019; Martinez *et al.*, 2014; Suchy *et al.*, 2018). O método isotópico duplo (DIM – do inglês, *dual isotope method*) é uma aplicação conjunta de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  e  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  que permite identificar o particionamento relacionado a desnitrificação e distinguir as contaminações causadas por diferentes usos do solo, tipos de fertilizantes, dejetos animais ou humanos (Heaton, 1986; Böttcher *et al.*, 1990; Aravena; Robertson, 1998, Janaut *et al.*, 2019). Esse método reduz as limitações inerentes ao uso somente do  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  e, com a identificação de

desnitrificação, permite-se avaliar evidências de atenuação de nitrato nas águas subterrâneas (Martinez *et al.*, 2014).

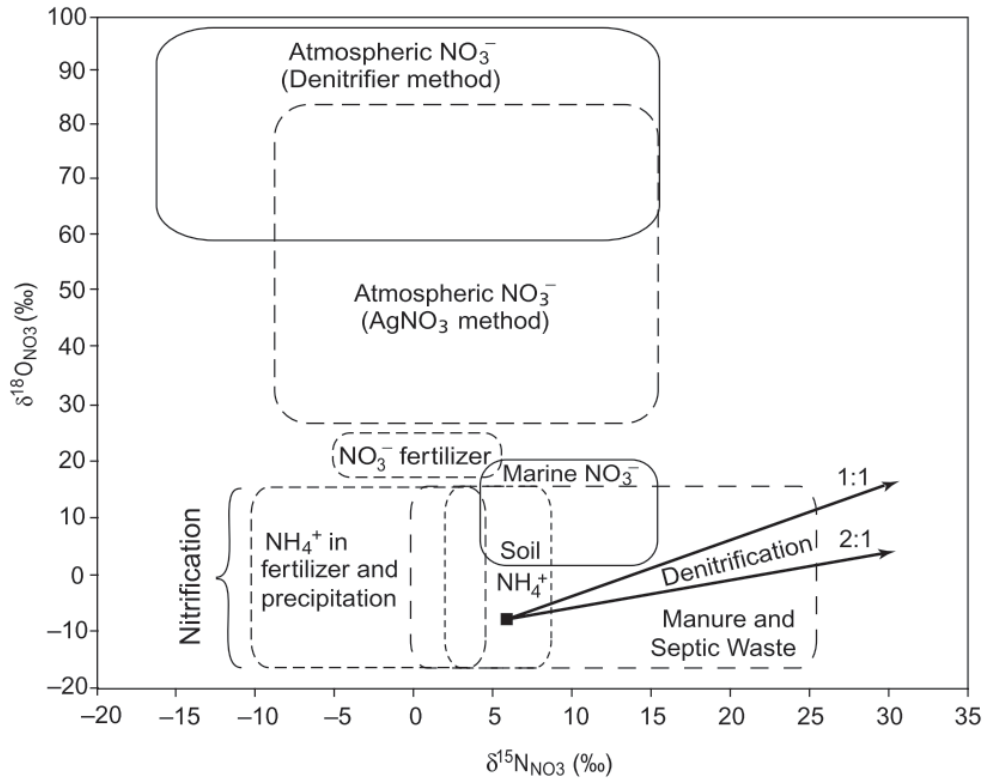
Diferentes fontes de N nos ecossistemas possuem uma vasta variação nos valores de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  (Figura 3-1, Kendall *et al.*, 2007). Assim, razões isotópicas características das assinaturas de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ , definidas por pesquisas científicas nas áreas de hidrogeologia, agricultura e ciência do solo são utilizadas para identificar as potenciais fontes de N. O  $\text{NO}_3^-$  proveniente de fertilizantes amoniacais apresentam valores de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  entre -4 a +4 ‰ (Kendall; Aravena, 2000); proveniente de N do solo entre +3 a +8 ‰ e de N provenientes de esterco de animais entre +10 a +25 ‰ (Kreitler, 1975; Heaton, 1986; Clark; Fritz, 1997; Mengis *et al.*, 2001; Böhlke *et al.*, 2002; Stanton; Fahlquist, 2006, Spalding *et al.*, 2019).

A composição isotópica de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  varia conforme as origens do “O” na molécula do  $\text{NO}_3^-$ , diferindo significativamente o nitrato “natural” do “sintético” (Clark; Fritz, 1997). Como exemplo, o nitrato biologicamente formado é composto por um átomo de O proveniente do  $\text{O}_2$  atmosférico e outros dois da água (Hollocher, 1984), mais empobrecidos em  $^{18}\text{O}$ . Já o nitrato presente em fertilizantes recebe principalmente átomos de oxigênio do  $\text{O}_2$  atmosférico (Clark; Fritz, 1997). A faixa de -10 a +10 ‰ de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  para fertilizantes amoniacais, N do solo e dejetos de animais foi estimada utilizando valores conhecidos de  $\delta^{18}\text{O}$  presentes na solução do solo ( $2/3 \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + 1/3 \delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) e convertidos em  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-}$  pela nitrificação do  $\text{NH}_4^+$  realizada por microrganismos (Kendall; Aravena, 2000).

Além do nitrato, outros compostos têm sido utilizados como traçadores de atividades humanas, incluindo isótopos de enxofre, estrôncio e gases nobres; clorofluorcarbonos, elementos traços e elementos terras-raras (ETR) (Cook; Herczeg, 2000). Em relação aos ETR, sua aplicação tem sido comumente associada às interações em aquíferos subterrâneos, a fim de avaliar as semelhanças entre as assinaturas de águas subterrâneas e rochas, sendo fortemente influenciadas pelo pH, de modo que maiores concentrações de ETR são encontradas para  $\text{pH} < 6$  (Smedley, 1991 *apud* Johannesson, 2005; Johannesson *et al.*, 1996). Por outro lado, nos últimos anos, a liberação de lantanídeos no meio ambiente tem aumentado devido a sua ampla utilização em atividades humanas (como catalizadores, nas indústrias) (Nigro *et al.*, 2018). Essas anomalias antropogênicas têm sido verificadas em rios, lagos e águas subterrâneas (Moller *et al.*, 2000; Rabiet *et al.*, 2005).

O gadolínio (Gd, um ETR) antropogênico é um marcador de águas residuais (Hatjie *et al.*, 2016). O Gd pode estar presente nas águas na forma de complexos aniônicos, o que impede sua adsorção às superfícies de argila ou matéria orgânica e confere sua alta estabilidade em condições naturais (Möller *et al.*, 2000).

**Figura 3-1.** Valores característicos de  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  de nitrato derivados ou nitrificados de várias fontes de N. Notas: os dados de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  atmosférico estão divididos em duas faixas, observadas para amostras analisadas utilizando os métodos desnitrificante e não-desnitrificante ( $\text{AgNO}_3$ ). As duas setas indicam inclinações típicas esperadas para os dados resultantes da desnitrificação inicial do nitrato com valores iniciais de  $\delta^{15}\text{N} = +6 \text{ ‰}$  e  $\delta^{18}\text{O} = -9 \text{ ‰}$ . Faixas de valores característicos  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  produzidos pela nitrificação de amônio e matéria orgânica são denotados “nitrificação”.



Fonte: Kendall et al. (2007).

O uso do Gd relaciona-se aos serviços médicos, utilizado na forma de ácido Gadopentético ( $\text{Gd}(\text{DTPA})^{-2}$ ) como um agente de contraste na ressonância magnética (Nigro *et al.*, 2018), de modo que esse elemento é, posteriormente, excretado pelo corpo humano e chega aos sistemas de esgoto, acarretando em um aumento significativo das concentrações nos recursos hídricos (Rogowska *et al.*, 2018). Devido à sua elevada estabilidade, os compostos químicos contendo Gd não são removidos nas estações de tratamento de águas residuais de forma significativa, sendo transferidos para as águas superficiais e podem estar presentes no meio ambiente em concentrações maiores que os demais ETR (Thomsen, 2017). Assim, excluindo os níveis naturais de Gd – que se assemelham ao tipo de sistema aquífero pelo qual a água subterrânea flui – as concentrações excedentes podem indicar contaminação associadas aos sistemas de esgoto sanitário.

O objetivo deste trabalho foi avaliar águas subterrâneas que indiquem interferência antrópica, utilizando diferentes traçadores ambientais ( $\text{NO}_3^-$ , Gd e outros elementos traços). O principal propósito desse estudo foi fornecer informações que contribuam para a caracterização

das possíveis fontes de contaminação do sistema aquífero e obter informações úteis para seu melhor gerenciamento, integrando técnicas de traçadores.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Métodos de coletas de águas subterrâneas e superficiais**

Foram realizadas 6 campanhas de coleta para a obtenção de amostras de águas subterrâneas entre setembro de 2016 e outubro de 2018 (setembro de 2016, janeiro de 2017, agosto de 2017, dezembro 2017, abril de 2018 e setembro de 2018) em 5 poços profundos, de alta capacidade de fornecimento de água, utilizados para abastecimento público de São Carlos (SP, Brasil) (Figura 3-2). Os poços foram selecionados utilizando a análise preliminar (presentes no Cap. 1), sendo somente considerados nesta etapa os que apresentaram concentrações de nitrato, sendo eles: Vital Brasil, Azulville, Vila Alpes, Cidade Aracy, Tutóia do Vale. A metodologia de coleta e mensuração de parâmetros *in situ* foi idêntica às descritas nos capítulos anteriores.

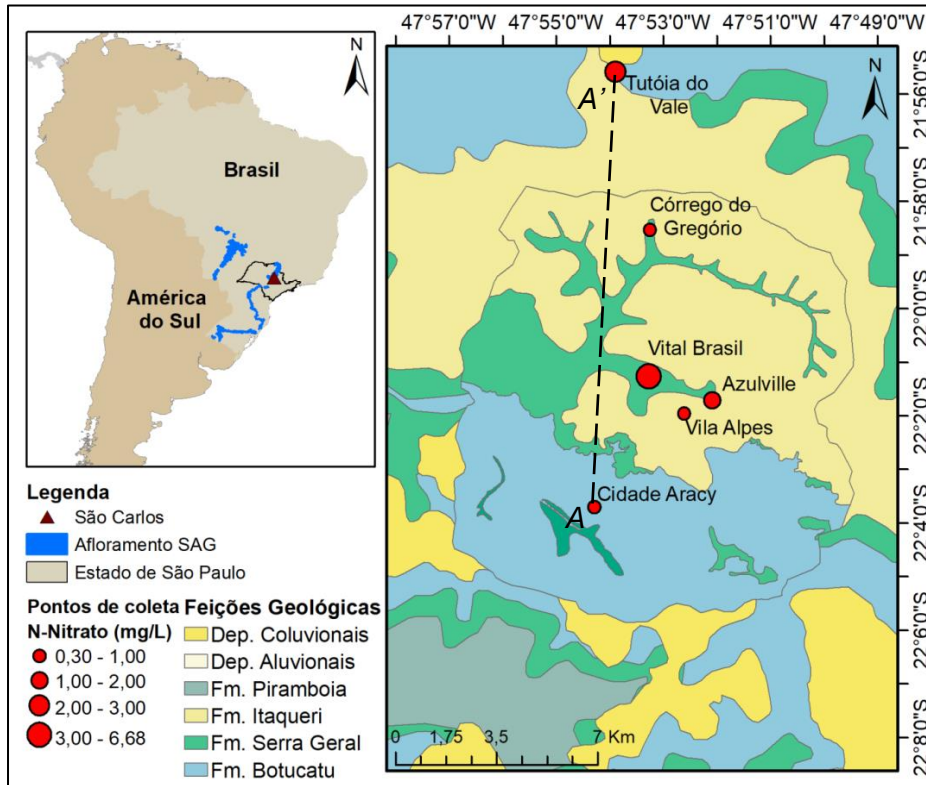
Adicionalmente, uma amostra de água superficial proveniente do Córrego do Gregório foi coletada em dezembro de 2017. Apesar desse ponto de coleta não possuir conexão hidráulica com as águas subterrâneas dos poços profundos, esse foi utilizado apenas com o objetivo de comparação das possíveis fontes de interferência antrópica, entre os dois sistemas isolados.

Os poços de coleta contemplam perfurações que atingem, em profundidade, as diversas camadas litoestratigráficas presentes na área de estudo (Figuras 3-3 a e b). As camadas de basalto do SASG confinam o SAG e podem interferir no armazenamento e mobilização de contaminantes nas águas subterrâneas. Isso se atribui a condição proposta pelas barreiras geológicas, que direcionam o fluxo subterrâneo, possibilitando a liberação de compostos antrópicos nas camadas mais profundas do SAG por meio de falhas e fraturas existentes.

### **2.2. Análises químicas das amostras de água**

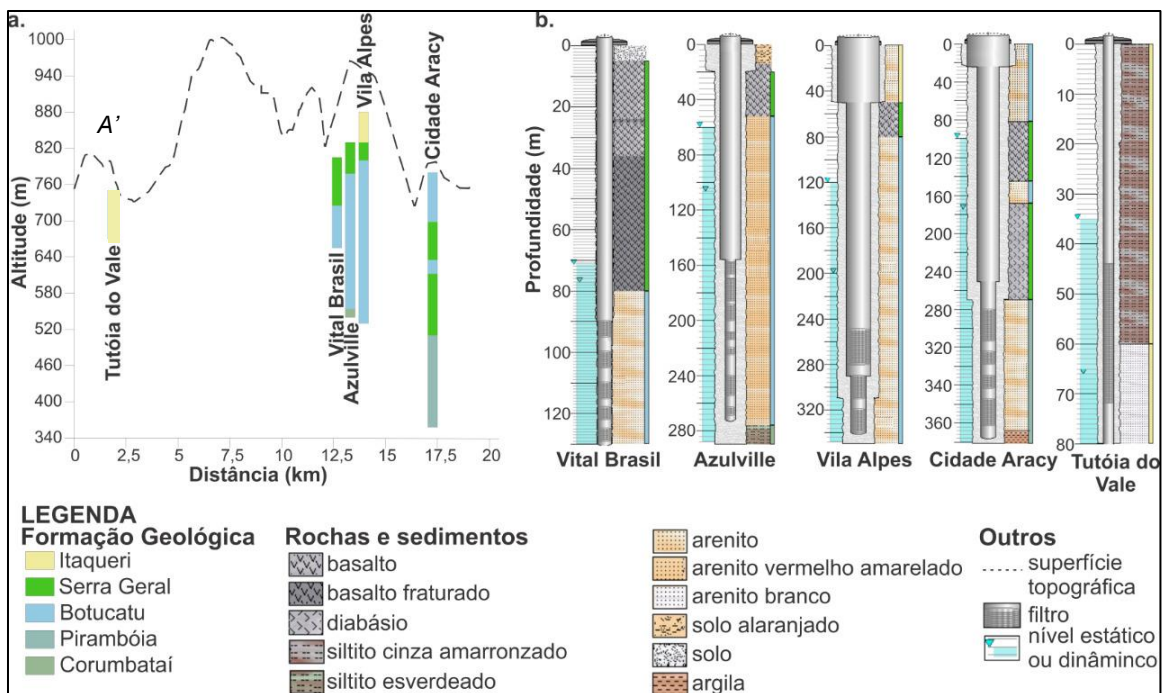
As amostras de águas subterrâneas foram encaminhadas para o Laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos e caracterizadas hidroquimicamente após filtração a vácuo, utilizando filtro de nitrato de celulose.

**Figura 3-2.** Área de estudo, identificação dos pontos de coleta considerados no estudo e distribuição das concentrações de nitrato.



Fonte: Autor (2019).

**Figuras 3-3. a)** Ilustração do perfil topográfico contendo os poços profundos. **b)** Feições geológicas e perfis construtivos de poços profundos de alta capacidade utilizados para abastecimento público e São Carlos (SP).



Fonte: Autor (2019).



Vale ressaltar que as amostras coletadas foram filtradas com controle de branco laboratorial, com exceção da campanha realizada em dezembro 2017, que não foram filtradas previamente às determinações de nitrato e nitrito, entretanto, as concentrações foram compatíveis com as demais amostragens, sendo então considerados para os cálculos dos valores médios.

Foram realizadas análises das concentrações iônicas  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NO}_2$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e determinações dos elementos  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ba}$  e  $\text{Al}$  (HACH, 1992; APHA, 2012). Os ânions da série do N, nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) e nitrito ( $\text{N-NO}_2$ ) foram determinados por método colorimétrico utilizando espectrômetro UV/Vis (MN).

Alíquotas das amostras coletadas em agosto de 2018 foram encaminhadas para o Departamento *Hydrogeologie* da *Ruhr Universität*, Bochum (Alemanha) para realização de análises complementares de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  por Cromatografia gasosa. Esses resultados foram utilizados para comparação e validação das análises conduzidas no Laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos. Essas determinações, assim como os dados de todas as análises químicas para todas as coletas podem ser observados no Apêndice IX. Neste capítulo somente foram abordados os parâmetros considerados essenciais para a discussão.

A amostra coletada no Córrego do Gregório em dezembro 2017 foi filtrada utilizando filtro de acetato de celulose 0,45  $\mu\text{m}$ . Essa amostra também foi caracterizada hidroquimicamente segundo os mesmos parâmetros realizados para as águas subterrâneas. Adicionalmente, foi realizada análise de nitrogênio total Kjeldahl (NKT), por meio de titulação ácida (colorimétrica) após os processos de digestão em meio ácido e destilação em meio alcalino com absorção em ácido bórico, de acordo com a metodologia 4500 N-org (APHA, 2012).

### **2.3. Traçadores ambientais associados às atividades antrópicas**

Com o objetivo de avaliar as possíveis influências de atividades antrópicas nas águas subterrâneas, um estudo complementar foi conduzido envolvendo análise de diferentes traçadores. Para esse propósito, a concentração de nitrato foi monitorada ao longo do tempo do período amostral indicado, sendo determinada e avaliada em todas as amostras coletadas.

Amostras de águas subterrâneas dos 5 poços e do Córrego do Gregório foram coletadas em 06/12/2017 para análise das razões isotópicas ( $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ) do nitrato. Alíquotas de 25 mL foram filtradas em filtros de 0,45  $\mu\text{m}$  (MN Chromafil® Xtra) e armazenados em frascos

herméticos de vidro. As amostras foram encaminhadas para o *UC Davis Stable Isotope Facility, Department of Plant Science – University of California* para análise isotópica.

O método isotópico duplo (DIM) foi conduzido para identificar possíveis fontes de nitrato nas águas subterrâneas. Para tanto, as razões isotópicas  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  associados ao nitrato ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ , em ‰) foram obtidas por análise de Espectrometria de Massas de Razões Isotópicas (IRMS, em inglês). Os padrões utilizados nas análises isotópicas foram VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*) e o nitrogênio atmosférico (Air) para o oxigênio e nitrogênio, respectivamente. As razões isotópicas  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  nas amostras de água foram expressas segundo as seguintes definições:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3} (\text{‰}) = \left\{ \left[ \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{NO}_3}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{VSMOW}}} - 1 \right] \times 1.000 \right\} \quad \text{Equação 3-1}$$

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3} (\text{‰}) = \left\{ \left[ \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{NO}_3}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{Air}}} - 1 \right] \times 1.000 \right\} \quad \text{Equação 3-2}$$

Fontes potenciais de N nas amostras foram interpretadas de acordo com as composições de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  utilizando valores de composições isotópicas típicas propostas em Kendall *et al.* (2007). Para garantir a qualidade e confiabilidade analítica, empregou-se vários padrões de referência (USGS32  $\text{KNO}_3$ , USGS34  $\text{KNO}_3$ , Acros  $\text{KNO}_3$ , Fisher  $\text{KNO}_3$ , Strem  $\text{KNO}_3$ , New Acros  $\text{KNO}_3$  e IAEA-NO-3  $\text{KNO}_3$ ), que foram analisados e comparados para ambas as razões isotópicas  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$  (‰) e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  (‰) (Tabelas 3-1 e 3-2).

Da mesma forma, foram coletadas amostras de águas subterrâneas dos mesmos poços em 25/09/2018 para análise de ETR. Alíquotas de 25 mL foram filtradas e armazenadas como mencionado acima. Estas foram encaminhadas para análises de  $^{157}\text{Gd}$  e elementos traços no Laboratório de Geologia Isotópica, Departamento de Geologia e Recursos Naturais – Unicamp. O elemento terra rara Gd foi determinado por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (SF-ICP-MS, em inglês) por um equipamento modelo Element XR (Thermo®) com sistema de injeção de amostras (Apex Omega®), conforme descrito no Cap. 2.

A anomalia de Gd ( $\text{Gd}/\text{Gd}^*$ )<sub>N</sub>, ou seja, o excesso de Gd nas águas subterrâneas, foi calculado utilizando interpolação da concentração normalizada (sufixo N, sobrescrito) de dois ETR vizinhos (Sm e Tb), através da seguinte equação (Rabiet *et al.*, 2005):

$$(\text{Gd}/\text{Gd}^*)_{\text{N}} = \text{Gd} / (0,33 \times \text{Sm}_{\text{N}} + 0,67 \times \text{Tb}_{\text{N}}) \quad \text{Equação 3-3}$$

Sendo o padrão utilizado para normalização, o PAAS (McLennan, 1989).

No presente trabalho, adotamos como aceitáveis os valores entre o intervalo (> 0,8 e < 1,2), considerando as incertezas analíticas e os valores de normalização, que podem influenciar

nessas proporções. Anomalias de Gd de origem antropogênica podem variar de 1,35 a 2,81, de acordo com trabalho de Campos e Enzweiler (2016), realizado com amostras de águas superficiais no trecho a jusante do rio Atibaia (SP), relacionado à descarga de águas brutas e tratadas.

**Tabela 3-1.** Comparação das determinações de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$  com os valores conhecidos para os padrões de referência. Os valores apresentados referem-se a média seguida pelo desvio médio padrão.

| <b>Padrão</b>            | <b><math>\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}</math> (‰) (medido)</b> | <b><math>\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}</math> (‰) (conhecido)</b> |
|--------------------------|---|--|
| USGS32 $\text{KNO}_3$    | $180,01 \pm 0,27$   | 180,00   |
| USGS34 $\text{KNO}_3$    | $-1,77 \pm 0,28$  | -1,80  |
| Acros $\text{KNO}_3$     | $14,59 \pm 0,25$  | 14,63  |
| Fisher $\text{KNO}_3$    | $-4,37 \pm 0,26$  | -4,42  |
| Strem $\text{KNO}_3$     | $-4,15 \pm 0,30$  | -3,99  |
| New Acros $\text{KNO}_3$ | $59,43 \pm 0,35$  | 59,25  |
| IAEA-NO-3 $\text{KNO}_3$ | $4,71 \pm 0,28$   | 4,70   |

**Tabela 3-2.** Comparação das determinações de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  com os valores conhecidos para os padrões de referência. Os valores apresentados referem-se a média seguida pelo desvio médio padrão.

| <b>Padrão</b>            | <b><math>\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}</math> (‰) (medido)</b> | <b><math>\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}</math> (‰) (conhecido)</b> |
|--------------------------|---|--|
| USGS34 $\text{KNO}_3$    | $-27,78 \pm 0,34$   | -27,78   |
| USGS35 $\text{NaNO}_3$   | $56,81 \pm 0,24$  | 56,81  |
| Acros $\text{KNO}_3$     | $25,48 \pm 0,23$  | 25,70  |
| Fisher $\text{KNO}_3$    | $22,56 \pm 0,10$  | 23,30  |
| Strem $\text{KNO}_3$     | $23,70 \pm 0,23$  | 23,90  |
| New Acros $\text{KNO}_3$ | $23,82 \pm 0,17$  | 29,90  |
| IAEA-NO-3 $\text{KNO}_3$ | $25,12 \pm 0,24$  | 25,60  |

Os elementos traços foram determinados por Espectrometria de Massas com detector tipo quadrupolo (Q-ICP-MS, em inglês), sendo o equipamento ICP-MS Xseries II (Thermo®) equipado com uma célula de colisão (CC). A descrição detalhada sobre a coleta, armazenamento, análises e materiais de referência desta etapa encontram-se no Capítulo 2. Dentre os 42 elementos maiores e menores determinados, apenas alguns foram selecionados para a discussão deste capítulo (As, Ba, B, Zn, Pb). A presença dos elementos selecionados nas águas relaciona-se a diversas atividades antrópicas, sendo considerados úteis para complementação da discussão deste trabalho.

## 2.4. Monitoramento das concentrações de nitrato

Realizou-se monitoramento das concentrações de nitrato nas águas subterrâneas dos 5 poços selecionados ao longo do período amostral. Foram avaliados também os parâmetros químicos que se correlacionam significativamente com o nitrato, de acordo com os resultados da correlação de Pearson (Capítulo 1). Assim, as concentrações de  $\text{Cl}^-$  (fator da correlação de Pearson  $\text{N-NO}_3^-:\text{Cl}^- - r: 0,88$ ) e  $\text{K}^+$  ( $\text{N-NO}_3^-:\text{K}^+ - r: -0,58$ ), assim como os parâmetros medidos em campo pH ( $\text{N-NO}_3^-:\text{pH} - r: -0,40$ ) e ORP ( $\text{N-NO}_3^-:\text{ORP} - r: 0,43$ ) também foram monitorados, a fim de verificar-se possíveis tendências de variações e relações com as concentrações de  $\text{N-NO}_3^-$ .

Os valores médios dos parâmetros obtidos nas campanhas de coletas foram plotados em gráficos de dispersão, em conjunto com dados de precipitação acumulada mensal. Mesmo considerando as altas profundidades de instalação dos poços e o período de residência das águas subterrâneas, este estudo (de água pluviais) foi realizado visando o entendimento das variações dos parâmetros químicos avaliados considerando a variação sazonal da precipitação local. Para tanto, utilizou-se o pluviógrafo instalado na Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP), segundo metodologia já detalhada no Capítulo 2.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os parâmetros avaliados relacionados as atividades antrópicas estão abaixo do limite estabelecido pela Resolução CONAMA nº 396/2008, garantindo o enquadramento das águas subterrâneas para consumo humano. Entretanto, as amostras apresentaram variações nas concentrações ao longo do período amostral, as quais serão discutidas a seguir.

As amostras Vital Brasil e Tutóia do Vale apresentaram concentrações de  $\text{N-NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$  e dos elementos traços Zn e Pb superiores às demais (Tabela 3-3). O ânion  $\text{Cl}^-$  é uma espécie conservativa e pode indicar proximidade às fontes de contaminação (Varnier; Hirata, 2000), o que sugere que os poços Vital Brasil e Tutóia do Vale provavelmente estão mais próximos às fontes de contaminação. Os ânions  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$  também foram identificados em águas subterrâneas de alguns poços no trabalho pioneiro de Pfeiffer (1993) na mesma área de estudo. Neste estudo, indícios de contaminação de nitrato ( $\text{NO}_3^-: 4,35$  e  $4,47 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram verificadas em dois poços industriais e de cloreto em apenas 3 amostras ( $\text{Cl}^-: 1,4; 2,34$  e  $2,8 \text{ mg L}^{-1}$ ) sendo uma de poço de abastecimento.

**Tabela 3-3.** Síntese dos resultados analíticos obtidos para amostras de águas subterrâneas e superficial.

| Amostra          | pH        | ORP (mV)        | CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) | T ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ (‰) | N- $\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | N- $\text{NO}_2^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | Cl <sup>-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ ) |
|------------------|-----------|-----------------|------------------------------|--------------------------|---|---|---|---|--|
| Vital Brasil     | 5,8 ± 0,4 | 208,34 ± 19,16  | 57,29 ± 13,65                | 19 ± 2                   | 9,93                                    | 0,87                                    | 3,16 ± 1,30                               | 0,002 ± 0,002                             | 1,64 ± 0,41                            |
| Azulville        | 5,6 ± 0,3 | 166,50 ± 84,04  | 42,08 ± 3,89                 | 19 ± 2                   | 9,65                                    | 1,21                                    | 1,30 ± 0,12                               | 0,001 ± 0,001                             | 0,99 ± 0,26                            |
| Vila Alpes       | 5,5 ± 0,5 | 191,03 ± 50,05  | 31,82 ± 3,61                 | 19 ± 2                   | 8,78                                    | 2,37                                    | 0,97 ± 0,03                               | 0,002 ± 0,002                             | 0,33 ± 0,34                            |
| Cidade Aracy     | 6,1 ± 0,1 | 231,57 ± 55,00  | 76,85 ± 7,09                 | 22 ± 2                   | 8,41                                    | 1,13                                    | 0,36 ± 0,20                               | 0,002 ± 0,002                             | 0,13 ± 0,22                            |
| Tutóia do Vale   | 4,3 ± 0,5 | 656,83 ± 126,02 | 43,13 ± 12,49                | 20 ± 2                   | 9,20                                    | 4,27                                    | 1,99 ± 0,30                               | 0,002 ± 0,002                             | 1,35 ± 0,76                            |
| Córrego Gregório | 6,4       | -               | 43,20                        | 21                       | 6,12                                    | 0,71                                    | 0,84                                      | 0,032                                     | 1,40                                   |
| VMP (CONAMA)     | -         | -               | -                            | -                        | -                                       | -                                       | 10,00                                     | 1,00                                      | 250,00                                 |

**Tabela 3-3. Continuação.** Síntese dos resultados analíticos obtidos para amostras de águas subterrâneas e superficial.

| Amostra          | K <sup>+</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | NKT ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | Gd ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | (Gd/Gd*) <sub>N</sub> | As ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | Ba ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | B ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | Zn ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | Pb ( $\text{mg L}^{-1}$ ) |
|------------------|---------------------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Vital Brasil     | 2,08 ± 0,49                           | -                          | < LD (9,00E-7)            | n.c.                  | 8,00E-05                  | 0,04                      | < LD (1,92E-03)          | 1,39E-02                  | 2,30E-04                  |
| Azulville        | 2,09 ± 0,33                           | -                          | 1,48E-06                  | 1,24                  | 9,00E-05                  | 0,08                      | < LD (1,92E-03)          | 3,37E-03                  | 9,00E-05                  |
| Vila Alpes       | 2,90 ± 0,32                           | -                          | 1,14E-06                  | 1,78                  | 4,00E-05                  | 0,08                      | < LD (1,92E-03)          | 2,71E-03                  | 1,50E-04                  |
| Cidade Aracy     | 3,49 ± 0,40                           | -                          | < LD (9,00E-7)            | n.c.                  | 1,22E-03                  | 0,01                      | < LD (1,92E-03)          | 1,22E-03                  | 1,10E-04                  |
| Tutóia do Vale   | 2,46 ± 0,32                           | -                          | 3,46E-04                  | 1,08                  | 7,00E-05                  | 0,14                      | 1,25E-03                 | 7,30E-03                  | 5,40E-04                  |
| Córrego Gregório | -                                     | 13                         | -                         | -                     | -                         | -                         | -                        | -                         | -                         |
| VMP (CONAMA)     | -                                     | -                          | -                         | -                     | 1,00E-02                  | 0,70                      | 0,50                     | 5,00                      | 1,00E-02                  |

Notas: Valores dos parâmetros pH, ORP, CE e T referem-se as médias (das 5 coletas) seguidas do desvio padrão médio, exceto para a amostra do Córrego do Gregório que foi determinado somente da coleta realizada em 06/12/2017. As razões isotópicas dos isótopos do nitrogênio e oxigênio foram determinadas a partir das amostras coletadas em 06/12/2017 e os elementos traços das amostras coletadas em 18/09/2018. LD: limite de detecção. VMP: Valor Máximo Permitidos segundo CONAMA n° 396/2008.

Considerando as concentrações de  $\text{Cl}^-$  nos poços Vital Brasil, Azulville, Vila Alpes e Cidade Aracy e os fluxos subterrâneos da área de estudo (Figura 5 – Introdução), observa-se uma possível dispersão hidráulica em direção ao fluxo subterrâneo. Verifica-se que nos pontos de maiores cotas potenciométricas estão presentes maiores concentrações de  $\text{Cl}^-$  do que em cotas potenciométricas menores, também constatado pelos vetores do fluxo subterrâneo. Outros autores constataram que a lixiviação de fossas sépticas ou de dejetos provenientes de animais pode variar de acordo com a distância do tanque “fossa séptica” e a diluição pelas águas subterrâneas (Showers *et al.*, 2008; Varnier; Hirata, 2000).

Além disso, notou-se que os poços com maiores concentrações de  $\text{Cl}^-$  também apresentam condutividades elétricas (CE) elevadas, indicando a maior transferência de compostos de uma fonte externa (contaminação) para o sistema aquífero.

O poço Tutóia do Vale é o mais raso ( $\approx 80$  m) e explora água do SAB da na Formação Itaqueri, caracterizado pelo nível dinâmico mais próximo à superfície, diferente dos demais – mais profundos e que exploram o SAG confinado (Figura 3-3). Essas características podem influenciar na maior vulnerabilidade do poço Tutóia do Vale em relação a contaminação por atividades antrópicas. Por outro lado, considerando as águas do poço Vital Brasil, localizado no centro da cidade, apesar da camada de basaltos representar uma barreira física à contaminação, a existência de falhas e fraturas podem proporcionar caminhos preferenciais de contaminantes que ficam armazenados por muitos anos e podem ser lixiviados, contaminando as águas subterrâneas.

Destaca-se que as águas do poço Tutóia do Vale apresentam concentração de Gadolínio (Gd) mais alta em comparação aos demais, sendo reflexo do pH mais baixo ( $4,3 \pm 0,5$ ) e condição de oxirredução mais alto (ORP:  $656,83 \pm 126,02$  mV) (Tabela 3-3). Entretanto, a presença de Gd não pode ser atribuída à contaminação antrópica, pois a anomalia positiva  $(\text{Gd}/\text{Gd}^*)_{\text{N}}$  calculada é inferior a 1,2. Portanto, a ocorrência da concentração de Gd especificamente na amostra Tutóia do Vale indica origem geogênica, proveniente da liberação das rochas dos sistemas aquíferos (Tabela 2-10 – Capítulo 2) devido as condições de oxirredução do sistema.

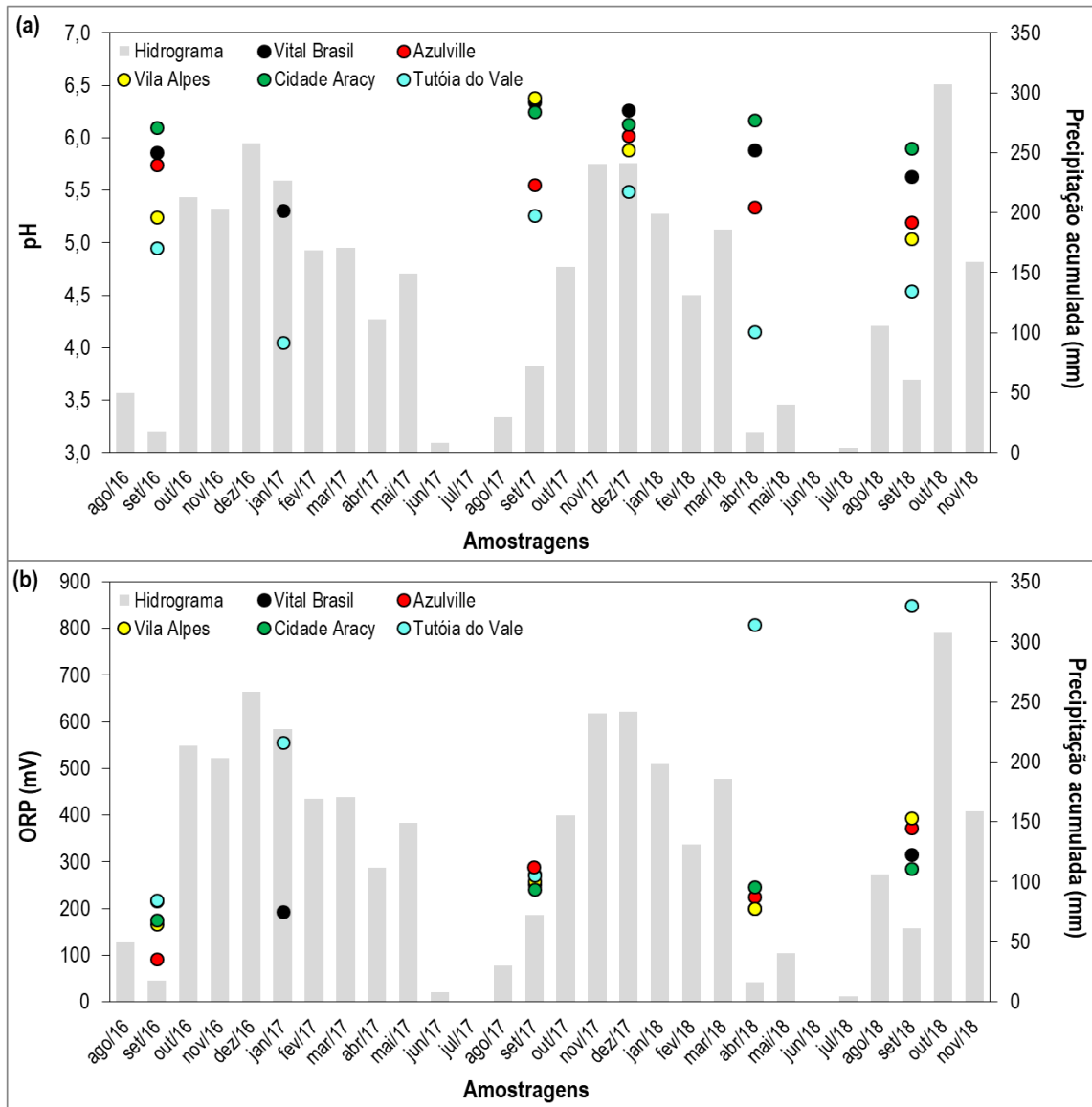
As águas subterrâneas provenientes dos poços Azulville e Vila Alpes, também apresentaram concentrações de  $\text{N-NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$ , entretanto, mais baixas que a amostra Vital Brasil. Este resultado pode indicar uma conectividade hidráulica entre essas águas e consequente diluição com o decorrer do fluxo subterrâneo, tendo em vista as mesmas condições de confinamento do SAG e direção do fluxo subterrâneo (Capítulo 1). Além disso, anomalias

discretas de foram verificadas nas águas do poço Azulville –  $(Gd/Gd^*)_N$ : 1,24 – e mais altas para o poço Vila Alpes –  $(Gd/Gd^*)_N$ : 1,78 – (Tabela 3-3), reforçando a suposição sobre a contaminação antrópica dessas águas subterrâneas. Mortatti e Enzweiler (2019) verificaram anomalias de  $Gd > 1,2$  nas águas superficiais de pontos de faixas mais baixas do rio Atibaia, variando de  $(Gd/Gd^*)$ : 1,3 a 1,5. Os autores consideraram a existência de anomalias antropogênicas recentes em amostras em que não haviam sido identificadas anomalias de  $Gd$  nos estudos prévios de Campos e Enzweiler (2016), na mesma área de estudo. O  $Gd$  de origem antropogênica liberado nas águas superficiais, permanece estável na forma de quelatos ao passarem pelas plantas de tratamento de efluentes convencionais, resultando em anomalias de  $Gd$  frequentes nas águas superficiais (Campos; Enzweiler, 2016).

Em relação ao poço Cidade Aracy, a presença de  $N-NO_3^-$  e dos demais elementos traços avaliados nas águas subterrâneas contraria a hipótese de que esse poço participa, juntamente com os poços Antenor Garcia e Miguel Abdelnur, de uma condição de fluxo subterrâneo isolada das demais águas subterrâneas provenientes do SAG. A água subterrânea do poço Cidade Aracy é uma das mais mineralizadas ( $CE$ :  $76,85 \mu S \text{ cm}^{-1}$ ), como já discutido anteriormente. Esse resultado é reflexo, principalmente, do maior confinamento proporcionado pela camada de basalto da Formação Serra Geral e do *sill* de diabásio que proporciona um fluxo subterrâneo com menor gradiente hidráulico. A presença dos elementos traços pode indicar interferência antrópica nessas águas, supondo uma possível interação com águas dos poços na região central da área de estudo (mais contaminados), possivelmente proporcionada por alguma conexão hidráulica entre esses sistemas. Essa suposição só poderá ser constatada com a realização de estudos complementares, como exemplo, através de modelagens numéricas.

As concentrações de  $N-NO_3^-$  ao longo do tempo não apresentaram variações significantes para as amostras avaliadas (Figura 3-5 c). Entretanto comparando-as com os demais parâmetros, foi verificada correlação positiva com a concentração de  $Cl^-$  e negativa com  $K^+$  durante o período de monitoramento (Figuras 3-5 a e b), conforme já verificado pela correlação de Pearson (Capítulo 1). Por outro lado, os parâmetros pH e ORP apresentaram fraca correlação (Figuras 3-4 a e b), tornando difícil diferenciar os comportamentos das amostras quando comparadas entre si.

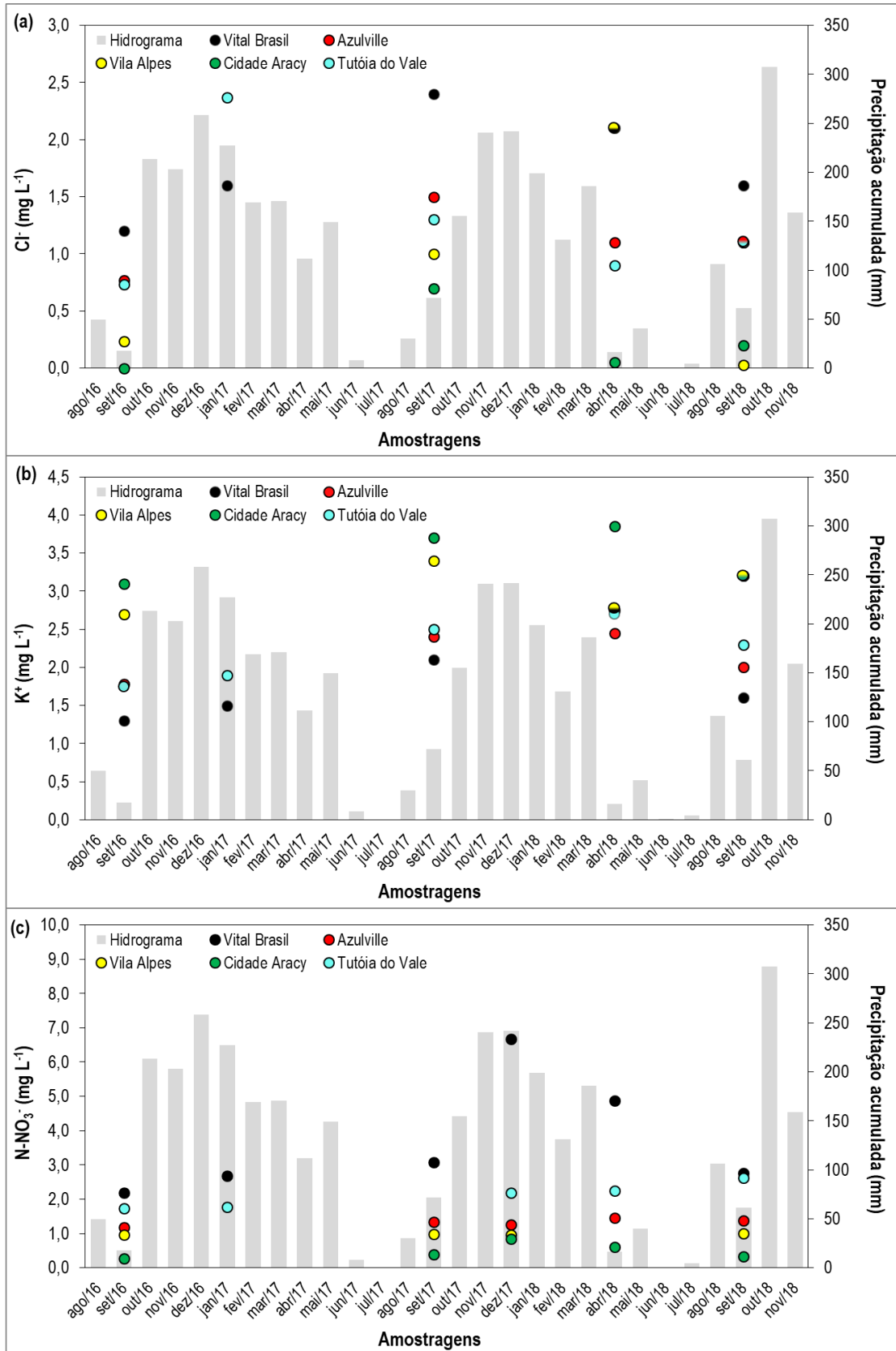
**Figura 3-4.** a) Monitoramento dos parâmetros pH e b) ORP nas águas subterrâneas, plotados em conjunto com a precipitação acumulada mensal local.



Autor (2019).



**Figura 3-5. a)** Monitoramento das concentrações de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ); **b)** potássio ( $\text{K}^+$ ) e **c)** nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) nas águas subterrâneas, plotados em conjunto com a precipitação acumulada mensal local.



Autor (2019). Nota: A concentração de  $\text{N-NO}_3^-$  na amostragem de dez/2017 foi determinada sem filtração prévia.

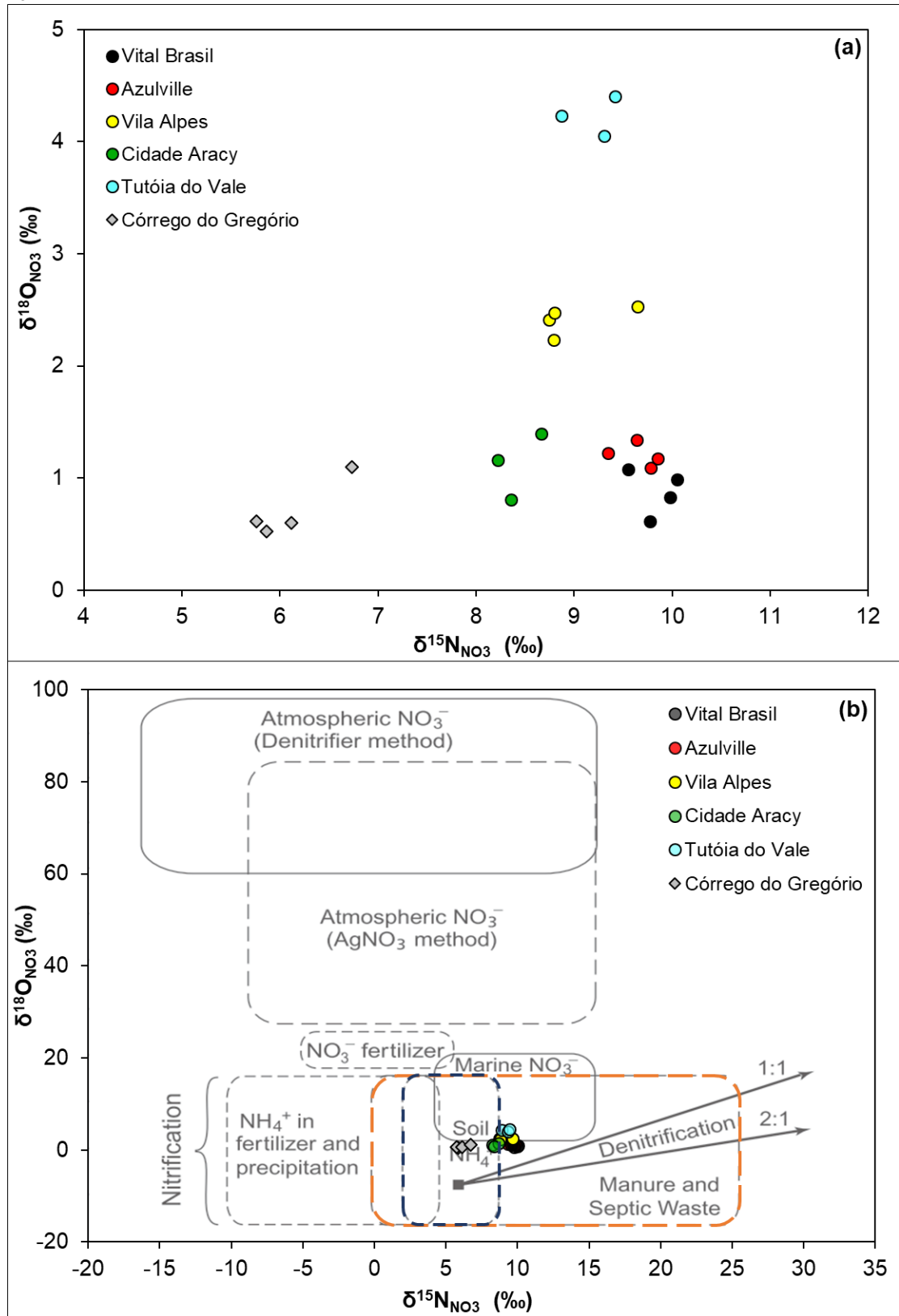
Em relação a variação sazonal dos parâmetros avaliados, os valores dos parâmetros de  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{K}^+$ , pH e ORP (Figuras 3-4 a e b) foram praticamente constantes ao longo do período amostral, independente da variação pluviométrica, com exceção do poço Tutóia do Vale; Esta amostra mostrou grande variação de pH, ORP e  $\text{Cl}^-$  que podem estar associados as condições de diluição ou concentração em função do volume de precipitação mensal. Os resultados obtidos podem ser explicados pela maior proximidade à superfície e podem indicar o acompanhamento da dinâmica de recarga e de águas pluviais. Os demais poços encontram-se confinados pelo SASG, e, como esperado, não é possível verificar uma rápida resposta à precipitação.

Os valores médios de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  nas águas subterrâneas representados pela aplicação do método DIM variaram de +8,41 a +9,93‰ e +0,87 a +4,27‰ (Tabela 3-3), respectivamente. Essas composições isotópicas sugerem que as concentrações de nitrato identificadas nos 5 poços avaliados são decorrentes, majoritariamente, de rejeitos de fossas sépticas e/ou esterco animal (Figura 3-6).

Considerando a localização dos poços Vital Brasil, Azulville e Vila Alpes, no centro do município (Figura 3-2), sugere-se que o  $\text{NO}_3^-$  seja proveniente de contaminação por fossas sépticas. Associado a isso, os valores médios de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  mais enriquecidos são atribuídos aos poços Vital Brasil, Azulville e Vila Alpes, que também apresentam as maiores concentrações de nitrato e cloreto (Tabela 3-3), corroborando com outros trabalhos que indicaram a relação entre esses parâmetros (Showers *et al*, 2008; Spalding, 2018).

Apesar da camada de basalto pouco permeável sobreposta ao SAG, possivelmente efluentes provenientes de fossas sépticas podem ter sido armazenados em falhas ou fraturas do SASG, quando ainda não existia rede de esgotamento sanitário municipal. Esses efluentes, normalmente, caracterizam-se por maiores concentrações de amônio do que nitrato. O amônio proveniente dos efluentes, ao entrar em contato com águas subterrâneas em condições oxidantes, é convertido a nitrato por ação de bactérias nitrificantes (Feth, 1966) nas zonas vadasas dos aquíferos. Conforme apontado por outros autores, a zona não saturada atua como uma zona de armazenamento de contaminantes, que podem ser liberados, gradualmente, para o lençol freático (Close, 2010; Rudolph *et al.*, 2010 *apud* Varnier; Hirata; Aravena, 2017). Segundo Spalding *et al* (2018), efluentes de dejetos animais demoram cerca de 20 anos para atingir os poços municipais de abastecimento público, sendo que durante esse tempo, a recarga e o rebaixamento do aquífero levaram o nitrato proveniente dos dejetos a um maior aprofundamento a horizontes de maior transmissividade; vale ressaltar que o tempo de infiltração depende das condições hidrogeológicas regionais.

**Figuras 3-6. a)** Composições isotópicas  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  (‰) (VSMOW) e  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  (‰) (Air) na forma de nitrato em amostras de águas e **b)**  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  (‰) (VSMOW) e  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  (‰) (Air) plotados no gráfico de composições características de várias fontes de nitrato.



Autor (2019) – adaptação de Kendall *et al.* (2007).

Observou-se pouco fracionamento das razões isotópicas de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  entre as amostras (Tabela 3-3 e Figura 3-6 a) de águas subterrâneas, indicando a origem semelhante. A água subterrânea do poço Cidade Aracy e, mais pronunciadamente, a água superficial do Córrego do Gregório também apresentaram relação com a fonte de  $\text{NH}_4^+$  do solo (Figura 3-6 b). A localização da água superficial (Córrego do Gregório) inserida totalmente no “envelope de  $\text{NH}_4^+$  do solo” é decorrente do maior empobrecimento isotópico. Esse resultado pode ser atribuído a maior possibilidade de interação entre as águas superficiais, a camada de solo e a atmosfera gasosa. Por outro lado, descarta-se a interação  $\text{NH}_4^+$  do solo com as águas do poço Cidade Aracy, visto as condições de confinamento e a profundidade do poço.

Os valores plotados de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  e  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  provenientes das amostras de águas subterrâneas (Figuras 3-6 a e b) indicam ausência de desnitrificação. Isso pode ser verificado pela distância entre os pontos e a área entre as duas retas e devido ao baixo fracionamento isotópico entre as amostras.

Em outros estudos envolvendo águas subterrâneas de abastecimento público contaminadas por nitrato atribuído a dejetos de animais ou efluentes de fossas sépticas também não foram verificadas atenuação do nitrato via desnitrificação (Karr *et al.*, 2001; Shower *et al.*, 2008; Spalding *et al.*, 2018). Isso enfatiza as implicações para o gerenciamento dos recursos hídricos utilizados para consumo humano a longo prazo, visto que liberação de nitrato a partir de fossas sépticas, inclusive as descomissionadas, ainda é inexata e de difícil controle. Torna-se necessário uma melhor compreensão do tempo e outras variáveis que afetam a liberação do nitrato via efluentes com o objetivo de implementação de práticas que visem reduzir a lixiviação de nitrato.

#### 4. CONCLUSÃO

Nesta etapa do trabalho foi abordada a temática sobre as possíveis interferências antrópicas nas águas subterrâneas utilizadas para o abastecimento público do município de São Carlos com o objetivo de identificar possíveis pontos de contaminação que possam auxiliar no planejamento e gerenciamento dos recursos hídricos. Para tanto, a partir dos resultados obtidos na caracterização hidroquímica (*Capítulo 1*) selecionou-se 5 poços de abastecimento que apresentaram águas com alterações nos parâmetros químicos avaliados, principalmente em relação ao ânion  $\text{NO}_3^-$ . Realizou-se o monitoramento do  $\text{NO}_3^-$  e demais parâmetros físico-químicos que apresentam correlação com  $\text{NO}_3^-$ : pH, potencial de oxirredução, condutividade elétrica,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ . Além disso, foram avaliados elementos traços relacionados à contaminação

(As, Ba, B, Zn, Pb e Zn) e um estudo com traçadores isotópicos ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ ) foi conduzido com o objetivo de identificar as possíveis fontes de contaminação na área de estudo.

Todos os parâmetros avaliados apresentaram concentrações abaixo do limite estabelecido pela resolução CONAMA nº 396/2008 para todas as amostras coletadas. No entanto, elas apresentaram pequenas variações ao longo do período amostral, com exceção de um poço (Tutóia do Vale). Como verificado no *Capítulo 2* essa água apresenta composição isotópica comparável às águas meteóricas locais, sendo possivelmente afetada pela dinâmica de precipitação local. Além disso, as condições de pH e ORP dessas águas ocasionam a mobilização de íons e metais, que podem ser influenciadas pelas reações de diluição e concentração de acordo com o volume de águas da chuva. As águas dos demais poços, que captam água do Sistema Aquífero Guarani em profundidades muito superiores, não apresentaram essas variações.

Os sinais isotópicos ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ ) indicaram que o *input* de nitrato nas águas subterrâneas pode ser decorrente de vazamentos de efluentes de esgoto sanitário. Em geral, considerando o período de residência maior dessas águas subterrâneas (> 440 RCYBP – *Capítulo 2*) e a profundidade da localização dos filtros dos poços, abaixo de uma espessa camada de basalto do Sistema Aquífero Serra Geral, suspeita-se que existam vazamentos de efluentes provenientes fossas descomissionadas, que podem ter sido armazenadas em falhas ou fraturas do basalto e liberados com o passar dos anos.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMBERGER, A.; SCHMIDT, H. L. Natürliche Isotopengehalte von nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, p. 2699–2705, 1987.
- ARAVENA, R.; ROBERTSON, W. D. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: study of nitrate from a large-flux septic system plume. **Ground Water**, v. 36, p. 975–982, 1998.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2012.
- BERTOLO, R.; HIRATA, R.; SRACEK, O. Geochemistry and geochemical modeling of unsaturated zone in tropical region in Urânia, São Paulo state, Brazil. **Journal of Hydrology**, v. 329, p. 49-62, 2006.
- BÖHLKE, J. K.; WANTY, R.; TUTTLE, M.; DELIN, G.; LANDON., M. Denitrification in the recharge area and discharge area of a transient agricultural nitrate plume in a glacial outwash sand aquifer, Minnesota. **Water Resources Research**, v. 38, n. 7: 10–1, p. 10-26, 2002.

- BRAGA, A. C. O. Estimativa da vulnerabilidade natural de aquíferos: uma contribuição a partir da resistividade e condutância longitudinal. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 26, n. 1, p. 61-68, 2008.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 396, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Brasília, 2008. Disponível em: <<http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLU%C3%87%C3%83O%20CONAMA%20n%C2%BA%20396.pdf>>. Acesso em: 03 set. 2019.
- CAGNON, F.; HIRATA, R. Source of nitrate in the groundwater of Adamantina aquifer in Urânia, SP Brazil. In: Proceedings of the 33<sup>th</sup> International Association of Hydrogeologists Congress, 4, 2004, Zacatecas, Mexico. **Anais**. Zacatecas, Mexico, 2004.
- CAMPOS, F. F.; ENZWEILER, J. Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil. **Environ Monit Assess**, v. 188, e281, 2016.
- CLARK, I. D.; FRITZ, P. **Environmental Isotopes in Hydrogeology**. New York: CRC Press, 1997.
- CLOSE, M. **Critical Review of Contaminant Transport Time through the Vadose Zone**. 2010. (ESR Reports, R10/113, 46).
- COOK, P.; HERCZEG, A. L. **Environmental Tracers in Subsurface Hydrology**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2000.
- de BAAR, H. J. W.; BACON, M. P.; BREWER, P. G. Rare-earth distributions with a positive Ce anomaly in the western North-Atlantic ocean. **Nature**, v. 301 (5898), p. 324–327, 1983.
- DREVER, J. I. **The Geochemistry of Natural Water: Surface and Groundwater Environments**. 3<sup>a</sup> ed. New Jersey: Prentice Hall, 1997.
- EBERTS, S. M.; BÖHLKE, J. K.; KAUFFMAN, L. J.; JURGENS, B. C. Comparison of particle-tracking and lumped-parameter age- distribution models for evaluating vulnerability of production wells to contamination. **Hydrogeology Journal**, v. 20, n. 2, 263-282, 2012.
- FETH, J. H. Nitrogen compounds in natural waters – a review. **Water Resources Research**, v. 2, n. 1, p. 41-58, 1966.
- FOSTER, S. S. D. Fundamental concepts in aquifer vulnerability pollution risk and protection strategy. In: **Proceedings** of International Conference: Vulnerability of Soil and Groundwater to Pollutants, Noordwijk, Países Baixos, 1987. Noordwijk, Países Baixos, 1987.
- 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.
- GODOY, M. C. T. F.; BOIN, M. N.; SANAIOTTI, D. C.; SILVA, J. B. Contaminação das águas subterrâneas por nitrato em Presidente Prudente – SP. In: XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2004, Campinas. **Anais**. Campinas, 2004. Disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/issue/view/1186>>. Acesso em: 03 set. 2019.

- GUTIERREZ, A.; HIRATA, R. Modelo hidrogeoquímico do aquífero Adamantina em Urânia (São Paulo). In: **Proceedings** of the 33<sup>th</sup> International Association of Hydrogeologists Congress, 2004, Zacatecas, Mexico. Zacatecas, Mexico, 2004.
- HACH. **Water Analysis Handbook**. 2. ed. Loveland: Hach Co., 1992.
- HATJIE, V.; BRULAND, K.W.; FLEGAL, R. Increases in anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth element concentrations in San Francisco Bay over a 20 year record. **Environmental Science Technology**, v. 50, p. 4159–4168, 2016.
- HEATON, T. H. E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review. **Chemical Geology**, v. 59, p. 87–102, 1986.
- HOLLOCHER, T. C. Source of the oxygen atoms of nitrate in the oxidation of nitrite by *Nitroacter agilis* and evidence against a P-O-N anhydride mechanism in oxidative phosphorylation. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 233, p. 721–727, 1984.
- JAUNAT, J.; GAREL, E.; HUNEAU, F.; Erostate, M.; Santoni, S.; Robert, S.; Fox, D.; Pasqualini, V. Combinations of geoenvironmental data underline coastal aquifer anthropogenic nitrate legacy through groundwater vulnerability mapping methods, **Science of The Total Environment**, v. 658, p. 1390-1403, 2019.
- JOHANNESSON, K. H.; LYONS, W. B.; YELKEN, M. A.; GAUDETTE, H. E.; STETZENBACH, K. J. Geochemical of rare earth elements in hypersaline and dilute acidic waters: Complexation behavior and middle rare-earth enrichments. **Chemical Geology**, v. 133, n. 1-4, p. 125–144, 1996.
- JOHANNESSON, K. H. **Rare earth elements in groundwater flow systems**. Netherlands: Springer, 2005.
- KARR, J. D., Showers, W.J.; Gilliam, J.W.; WENDELL, J.; Andres, A. S. Tracing nitrate transport and environmental impact from intensive swine farming using delta nitrogen-15. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, p. 1163–1175, 2001.
- KENDALL, C.; ELLIOTT, E. M.; WANKEL, S. D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. In: MICHENER, R. H.; LAJTHA, K. (Org.). **Stable Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science**. 2<sup>nd</sup> edition, [Nova Jersey](#): Blackwell Publishing, 2007. p. 375-449.
- KENDALL, C.; ARAVENA, R. Nitrate isotopes in groundwater systems. In: COOK, P.; HERCZEG, A. (Org.). **Environmental Tracers in Subsurface Hydrology**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2000. p. 261–297.
- KREITLER, C. W. **Determining the Source of Nitrate in Groundwater by Nitrogen Isotope Studies**. Austin, 1975. (Bureau of Economic Geology, University of Texas. Report of Investigation, 83, p. 57)
- LEE, J. H., BYRNE, R. H. Complexation of trivalent rare earth element (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonates ions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, p. 295–302, 1992.
- MARTÍNEZ, D.; Moschione, E.; Bocanegra, E.; Glok Galli, M.; Aravena, R. Distribution and origin of nitrate in groundwater in an urban and suburban aquifer in Mar del Plata, Argentina. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, n. 6, p. 1877–1886, 2014.
- MCLENNAN, S. M. Rare Earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary process. **Rev. Mineral.**, v. 21, p. 169–200, 1989.

- MENGIS, M.; SCHIFF, S. L.; HARRIS, M.; ENGLISH, M. C.; ARAVENA, R.; ELGOOD, R. J.; MACLEAN, A. Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO<sub>3</sub><sup>-</sup> elimination in a riparian zone. **Ground Water**, v. 37, p. 448–45, 1999.
- MITCHELL, R. J.; BABCOCK, R. S.; GELINAS, S.; NANUS, L.; STASNEY, D. E. Nitrate Distributions and Source Identification in the Abbotsford-Sumas Aquifer, Northwestern Washington State. **Journal of Environmental Quality**, v.32, p. 789-800, 2003.
- MOLLER, P.; DULSKI, P.; BAU, M.; KNAPPE, A.; PEKDEGER, A.; SOMMER-VON JARMERSTED, C. Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 69, p. 409–414, 2000.
- MORTATTI, B. C.; ENZWEILER, J. Major ions and rare earth elements hydrogeochemistry of the Atibaia and Jaguari rivers subbasins (Southeast Brazil). **Applied Geochemistry**, v. 111, e104461, 2019.
- MOURA, C. C.; GASTMANS, D.; KIANG, C. H.; MODESTO, R. P.; RODRIGUES, P. F.; RUBY, E. C.; BORGES, A. V. Concentrações de nitrato nas águas subterrâneas em áreas rurais do município de São José do Rio Preto (SP). **Águas Subterrâneas**, v.3, n.29, p. 268-284, 2015.
- NIGRO, A.; SAPPA, G.; BARBIERI, M. Boron isotopes and rare earth elements in the groundwater of a landfill site. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, n. 3, p. 200–206, 2018.
- PASTEN-ZAPATA, E.; LEDESMA-RUIZ, R.; HARTE, T.; RAMIREZ, A. I.; MAHLKNECHT, J. Assessment of sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area by using a multi-tracer approach. **Science of Total Environment**, v. 470-471, p. 855–864, 2014.
- RABIET, M.; BRISSAUD, F.; SEIDEL, J. L.; PISTRE, S.; POULICHET, F. E. Deciphering the presence of wastewater in a medium-sized Mediterranean catchment using a multitracer approach. **Applied Geochemistry**, v. 20, n. 8, p. 1587–1596, 2005.
- ROGOWSKA, J.; OLKOWSKA, E.; RATAJCZYK, W.; WOLSKA, L. Gadolinium as a new emerging contaminant of aquatic environments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 37, n. 6, p. 1523–1534, 2018.
- RUDOLPH, D. L.; CONANT JR., B.; BEKERIS, L. E.; COLE, J.; FREY, S. K.; KOCH, J. T.; SOUSA, M. R. Monitoring of Selected Hog Farms to Assess the Impacts of Implemented BMPs Resulting from the Nutrient Management Act: a Research Project Conducted for Ontario Pork. University of Waterloo, Waterloo, Canada, 80 p. 2010.
- SHOWERS, W. J.; GENNA, B.; MCDADE, T.; BOLICH, R.; FOUNTAIN, C. Nitrate contamination in groundwater on an urbanized dairy farm. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 13, p. 4683–4688, 2008.
- SMEDLEY, P. L. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 10, p. 2767–2779, 1991.
- SPALDING, R. F.; HIRSH, A. J.; EXNER, M. E.; STANGE, M.; ARAVENA, R. Integrated Deep Soil N and Groundwater Isotope Investigation of N Sources Captured by Municipal Wells. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 39, n. 2, p. 21-31, 2018.
- SUCHY, M.; WASSENAAR, L. I.; GRAHAM, G.; ZEBARTH, B. recharge reveal that short-term land use and climatic changes influence nitrate contamination trends. **Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.**, p. 1–27, fev. 2018.



- TAVARES, T.; ALBUQUERQUE FILHO, J. L. Nitrate in the groundwater of the Bauru aquifer, urban area of Marília (SP). **Revista do Instituto Geológico**, v.31, n. 1-2, p. 1-21, 2010.
- THOMSEN, H. S. Are the increasing amounts of gadolinium in surface and tap water dangerous? **Acta Radiologica**, v. 58, n. 3, p. 259–263, 2017.
- VARNIER, C.; HIRATA, R. CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA POR NITRATO NO PARQUE ECOLÓGICO DO TIETÊ - SÃO PAULO, BRASIL. In: 1<sup>st</sup> Joint World Congress on Groundwater, 2000, Fortaleza. **Anais. Águas Subterrâneas**, Fortaleza, 2000.
- VARNIER, C.; HIRATA, R.; ARAVENA, R. Use of stable isotopes and gases for evaluation of denitrification in the non-saturated zone of the Adamantina aquifer (Urânia, SP). In: XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2008, Campinas. **Anais. Águas Subterrâneas**, Campinas, 2008.
- VARNIER, C.; HIRATA, R.; ARAVENA, R. Examining nitrogen dynamics in the unsaturated zone under an inactive cesspit using chemical tracers and environmental isotopes. **Applied Geochemistry**, v. 78, p. 129–138, 2017.
- VARNIER, C.; FIGUEIREDO, G. F.; ODA, G. H.; IRITANI, M. A.; FERREIRA, L.; WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for drinking-water quality**. 4<sup>a</sup> ed. Geneva: WHO, 541 p., 2011.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Drinking Water Regulations and Health Advisories**. Washington, 2018. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-03/documents/dwtable2018.pdf>>. Acesso em: 03 set. 2019.

## CONCLUSÃO FINAL

O presente trabalho apresenta um estudo sobre a origem das águas subterrâneas da região nordeste do Sistema Aquífero Guarani (SAG) e sua interação com os demais aquíferos sobrepostos (Sistema Aquífero Serra Geral – SASG – e Bauru – SAB) através de uma abordagem que combina ferramentas hidrogeoquímicas e traçadores naturais. Essa abordagem justifica-se pela significativa utilização das águas subterrâneas no abastecimento público de São Carlos, fornecida pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE). Atualmente, aproximadamente 36 milhões m<sup>3</sup> de água potável são produzidos por ano, dos quais 22 milhões m<sup>3</sup> são provenientes de águas subterrâneas. Considerando que a partir de 2010 a produção de água subterrânea ultrapassou a de água superficial e que, atualmente, 60% do total de água distribuída pelo SAAE corresponde à água subterrânea, salienta-se a importância do planejamento para a utilização desse recurso, a fim de que sua exploração mantenha-se em níveis sustentáveis.

Para tanto, foi realizada a caracterização e classificação hidroquímica detalhada de amostras de água subterrânea provenientes de 27 poços de abastecimento público de São Carlos (SP). A seguir, foram empregados múltiplos traçadores naturais – razões isotópicas dos isótopos estáveis da água <sup>18</sup>O, <sup>2</sup>H e <sup>15</sup>N, <sup>18</sup>O associado ao nitrato; elementos terras-raras (ETR) e radiocarbono <sup>14</sup>C – como ferramentas para os estudos sobre a origem, idade relativa e nível de interferência antrópica dessas águas subterrâneas.

Em relação à composição química das águas subterrâneas, baixas concentrações de íons principais e grande heterogeneidade entre as amostras foram verificadas, indicando influência de diferentes formações geológicas pelas quais as águas fluem e interagem. A heterogeneidade iônica das águas subterrâneas proporciona a classificação em quatro fácies hidroquímicas: mistas bicarbonatadas, cálcicas bicarbonatadas, sódicas bicarbonatadas e sódica fluoretada, em ordem decrescente de representatividade. As amostras foram agrupadas por uma Análise de Componentes Principais, que explica 62,7% da variabilidade total do conjunto amostral. O primeiro fator enquadra 14 amostras, cuja composição iônica está associada às reações de dissolução mineral, sendo caracterizadas pelos íons HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e parâmetros relacionados a esse processo (pH e condutividade elétrica). Já o segundo grupo, composto por apenas cinco poços, indica influência nas características das águas por atividades de origens antrópicas, refletida principalmente pela presença dos íons Cl<sup>-</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup> e K<sup>+</sup>.

Embora constatado que todos os elementos avaliados estão presentes nas águas subterrâneas em concentrações abaixo do limite estabelecido pela resolução

CONAMA nº 396/2008, cinco poços de abastecimento foram detalhadamente monitorados durante três anos quanto à presença do ânion  $\text{NO}_3^-$  e outros parâmetros ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ , As, Ba, B, Zn, Pb e Zr) relacionados à interferência antrópica nessas águas. Associado a isso, avaliou-se as razões isotópicas dos isótopos estáveis do nitrato ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ ) a fim de identificar possíveis fontes de contaminação. Com exceção de uma amostra, não foram observadas variações consideráveis das concentrações iônicas durante o período amostral. As razões isotópicas  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  e  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  apontam que a presença de nitrato nas águas subterrâneas do SAG em poços localizados na região central, um poço na região sudoeste e outro em região periférica da área de estudo, pode ser decorrente de contaminação por efluentes de esgoto sanitário. Considerando o longo período de residência dessas águas subterrâneas e a espessa camada de basalto do SASG que sobrepõe o SAG, supõe-se que ocorram vazamentos de efluentes provenientes de fossas sépticas descomissionadas, que se mantiveram armazenados em fraturas dos basaltos por muitos anos.

Diferentes origens das águas subterrâneas de São Carlos – SP foram identificadas utilizando traçadores naturais meteóricos (razões isotópicas  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ) e geológicos (ETR). Os sinais isotópicos das águas subterrâneas ficaram dispostos em três grupos, sendo o primeiro representado pela maior parte do conjunto amostral e cuja composição isotópica localiza-se próxima à Curva Meteórica Local (LMWL), construída neste trabalho. As amostras desse maior grupo apresentaram composição isotópica semelhante à da média ponderada das águas de chuvas de verão, indicando origem meteórica decorrente da recarga sob condições climáticas dos verões chuvosos característicos da região tropical. Em contrapartida, águas subterrâneas de dois poços da região SW da área de estudo apresentaram comportamento isotópico distinto, com valores mais empobrecidos de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ .

Considerando a interação das águas subterrâneas de composição isotópica semelhante às águas das chuvas com as rochas dos aquíferos aos quais pertencem e as condições de confinamento do SAG, duas subdivisões foram definidas. Assim, as amostras coletadas na porção do SAG confinado pelo SASG sobreposto pelo SAB e SAG confinado apenas pelo SASG aflorante apresentam as menores concentrações de ETR (valores médios de  $\sum \text{ETR}$ : 6,62  $\text{ng L}^{-1}$  e 18,75  $\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente) e menor expressividade de ETR leves e médios (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb), do que pesados (Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu). Supõe-se que as águas subterrâneas nas condições de confinamento explicitadas percorrem as formações Piramboia, Botucatu e Serra Geral, guardando a composição e distribuição de ETR das rochas de origem. As baixas concentrações de ETR indicam menor tempo de interação água-rocha, o que

corroborar com a estimativa dos períodos de residência relativamente mais jovens dessas águas subterrâneas no SAG – 440 a 850 RCYBP.

Duas amostras de águas subterrâneas (poços Miguel Abdelnur e Antenor Garcia, perfurados na região sul da área de estudo) apresentam composições isotópicas mais empobrecidas. Os sinais isotópicos desses grupos, assim como as características hidrogeológicas desta porção do SAG, indicam que a recarga dessa porção aquífero tenha ocorrido em condições climáticas distintas das atuais. Isso corrobora com a idade relativa estimada para a amostra Miguel Abdelnur – 13.830 RCYBP – expressivamente mais antiga, revelando a possibilidade de um fluxo restrito e conexões hidráulicas limitadas entre as porções confinadas e livres do SAG. Esse grupo de amostras, assim como a água subterrânea do poço Cidade Aracy, enquadram-se em uma terceira subdivisão, que corresponde à concentração intermediária de ETR (valor médio de  $\sum \text{ETR} = 35,32 \text{ ng L}^{-1}$ ), caracterizada pela maior solubilização de ETR pesados. Os ETR pesados permanecem nessas águas subterrâneas na forma de complexos formados com os ânions  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  presentes na solução. Outra evidência que indica a maior interação com as rochas, ocasionadas pelo maior tempo de contato, são as maiores concentrações dos elementos-traços Sr, Rb e V nas águas subterrâneas desses três poços.

Por fim, uma exceção foi verificada para a amostra de água subterrânea do poço Tutóia do Vale, cuja composição isotópica é comparável às águas de precipitação e águas superficiais. Entretanto, suas águas apresentaram as maiores concentrações de ETR do conjunto amostral ( $\sum \text{ETR}: 7.792,2 \text{ ng L}^{-1}$ ). Neste caso, a maior expressividade nas concentrações de ETR não está condicionada ao fator tempo de interação entre água e rocha de origem, mas sim às condições químicas que proporcionam o intemperismo dos minerais, como o pH mais ácido (pH: 4,33) e maior potencial de oxidação (ORP: 829,9 mV).

Contudo, conclui-se que as águas subterrâneas utilizadas para abastecimento público da área de estudo, explotadas majoritariamente do SAG, apresentam heterogeneidade quanto à composição química, condições que foram recarregadas e interação com as rochas de origem. Essas águas subterrâneas apresentam origens relacionadas à recarga por chuvas de composição isotópica semelhante às precipitações atuais ou de períodos anteriores a 10.000 anos.

Quatro assinaturas geológicas de padrões de distribuição de ETR (são verificadas, demonstrando diferentes formas de interação com os minerais presentes nos aquíferos e/ou possibilidade de mistura entre as águas. Essas diferenças são ocasionadas pelo tempo de contato e características químicas do meio, que influenciam a dissolução mineral e a mobilização iônica nas águas subterrâneas.

Tendo em vista a datação das águas subterrâneas do SAG na área de estudo, em que estimam-se idades relativas de 440 a 13.830 RCYBP, e a possível interferência antrópica inclusive em áreas de recarga, ressalta-se a importância das estratégias de proteção ambiental e exploração sustentável. Para isso, atenção deverá ser dada tanto para as águas subterrâneas jovens, a fim de que se garantir as condições de recarga do aquífero e impedir a contaminação, quanto para águas antigas, de forma a evitar superexploração de um sistema cuja realimentação pode ser considerada insustentável.

## **RECOMENDAÇÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Os resultados do presente trabalho indicam que águas subterrâneas utilizadas para abastecimento público no município de São Carlos (SP) apresentam aspectos acerca da origem e idade relativa considerados fundamentais para a definição dos mecanismos de gestão desse recurso hídrico.

A grande maioria dos poços de captação exploram águas subterrâneas provenientes de um ciclo hidrológico ativo, caracterizando um sistema aquífero recarregado pelas chuvas de verão. Associado a isso, o padrão sazonal dos sinais isotópicos da precipitação mensal pode auxiliar na compreensão da relação entre os processos atmosféricos e subterrâneos, pela movimentação da água nos diferentes compartimentos do ciclo hidrológico.

A região SW de São Carlos (nos bairros Antenor Garcia e Miguel Abdelnur) merece atenção, pois apresentam características muito distintas das águas de chuva atuais, representando que o sistema aquífero, nesse caso, é dominado por uma condição de confinamento isolada e distinta das demais.

Atualmente, a exploração do Sistema Aquífero Guarani em todo município é realizada sem considerar o período de recarga, que é distinto entre as regiões. Dessa forma, verifica-se que águas subterrâneas da época do Pleistoceno (de 2,55 milhões a 11,7 mil anos atrás) são exploradas, sendo negligenciado o tempo necessário para que esse recurso se recomponha. Nesse contexto, sugere-se a elaboração de um novo plano de exploração, principalmente para águas subterrâneas mais antigas, como a proveniente do poço Miguel Abdelnur (região SW da área de São Carlos), de 13.830 RCYBP. Os recursos hídricos mais antigos devem ser explorados em volumes condizentes com a recuperação no aquífero que pertence, de forma a evitar a situações de superexploração. Para tanto, deve-se avaliar a possibilidade do aumento da capacidade de exploração e a redistribuição proveniente dos outros poços, visando suprir o abastecimento desses bairros.

Outra situação importante observada foi a contaminação das águas subterrâneas por compostos de origem antrópica, principalmente representada por nitrato, em águas subterrâneas da região central da área de estudo. Essa contaminação, embora esteja abaixo dos limites máximos permitidos, merece atenção, pois, provavelmente, decorre de vazamentos de efluentes sanitários. Uma hipótese é que o vazamento seja proveniente de fossas descomissionadas na região central, entretanto, ao se constatar a idade relativa dessas águas, como a captada pelo poço Vital Brasil (850 RCYBP), de período de recarga anterior às fossas, surge a necessidade de investigar como ocorrem os processos de misturas entre as águas subterrâneas e os efluentes.

Durante a execução deste trabalho, principalmente na etapa de interpretação dos resultados, novas hipóteses e ideias surgiram para a continuidade das pesquisas no tema proposto para esta tese, resumidas a seguir:

- Prosseguir com o monitoramento isotópico das águas de precipitação, de forma a agregar mais informações para a série histórica, que servirá como base para a compreensão sobre a recarga das águas subterrâneas na região. Essas informações poderão compor a base de dados de entrada para modelos hidrológicos numéricos mais robustos;
- Amostrar águas subterrâneas em mais pontos de coleta para análise de datação e novas interpretações utilizando modelagem numérica, visando o entendimento de como ocorre a mistura de águas de diferentes idades e seu impacto na idade média relativa;
- Considerar novos pontos de coleta na região SW da área de estudo, para dar continuidade acerca da suposição sobre o isolamento hidráulico desta região em uma abordagem paleoclimática;
- Aprofundar os estudos sobre a contaminação por nitrato, envolvendo a interpretação conjunta com outras análises como a datação por  $^{14}\text{C}$  através do carbono orgânico dissolvido;
- Ampliar os estudos sobre as alterações dos parâmetros das águas subterrâneas do poço Tutóia do Vale e buscar a compreensão dos processos que influenciam as características hidroquímicas;
- Estudar a origem das águas superficiais (córregos e rios que passam no município), considerando a sazonalidade pluviométrica; as variações climáticas e possíveis influências de águas superficiais externas (cidades vizinhas). Comparar os resultados de

excesso de deutério do presente projeto com dados de séries históricas de águas superficiais e águas subterrâneas.

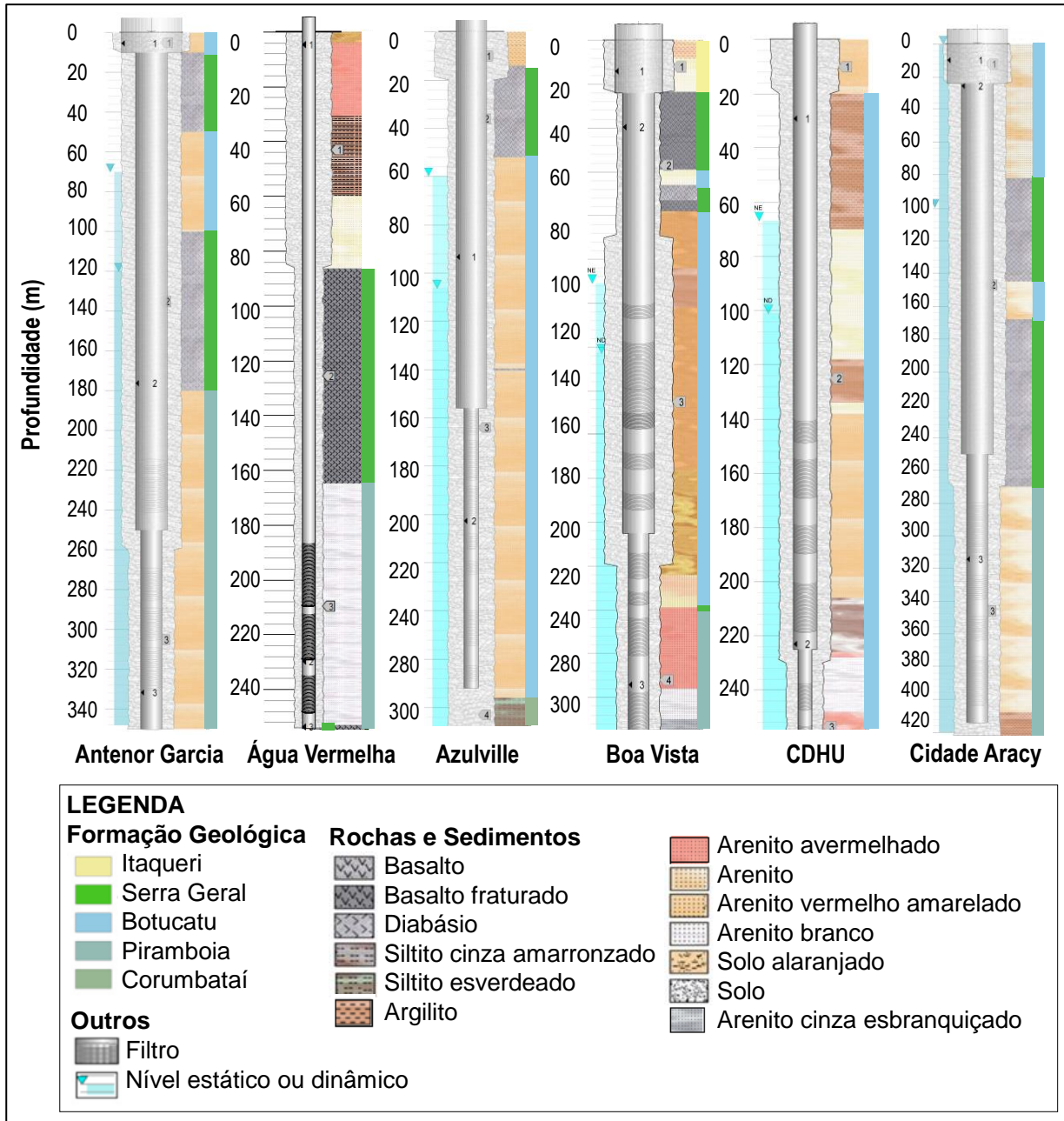




## APÊNDICES

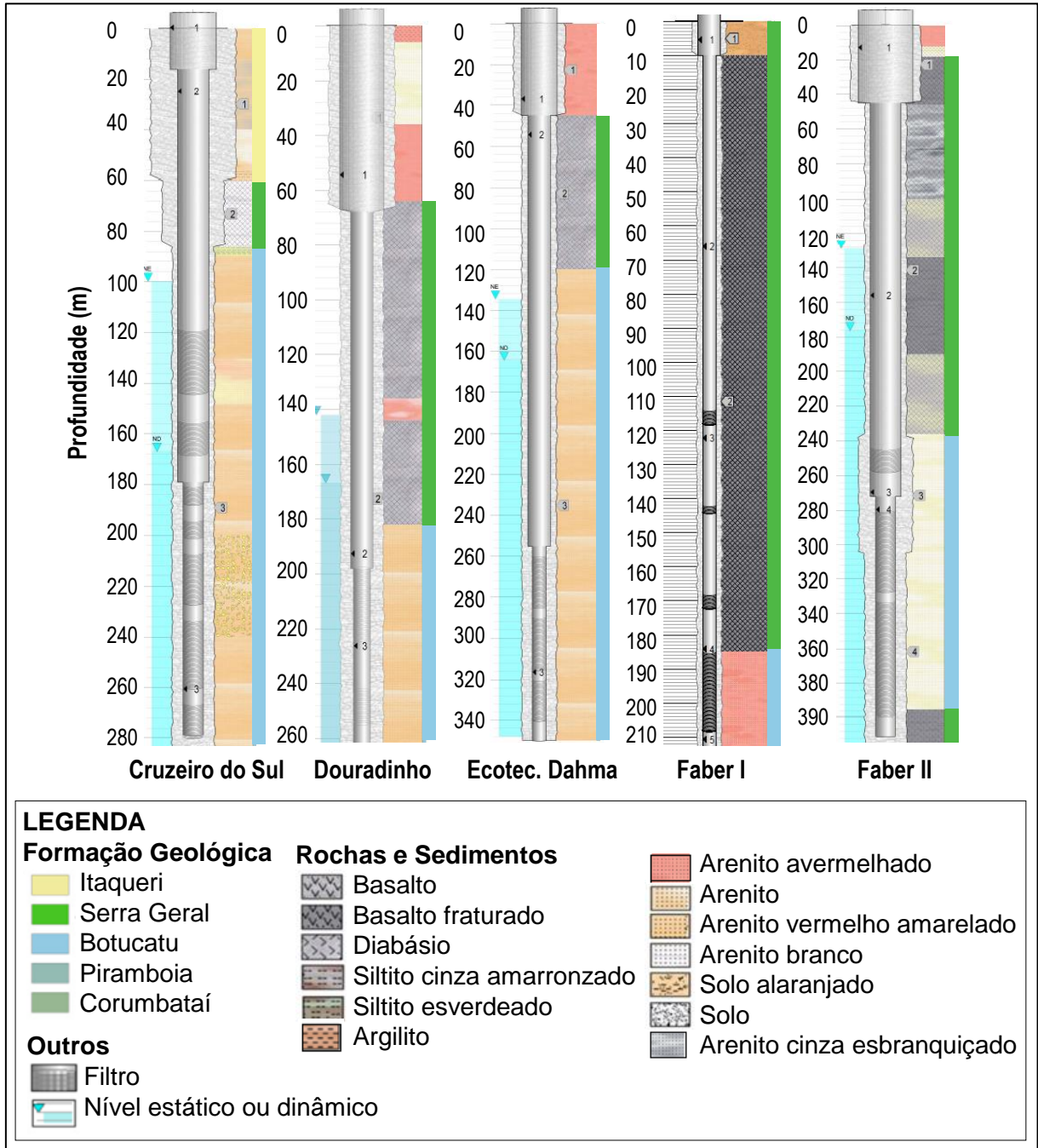
APÊNDICE I

Figura I-1. Perfis construtivos dos poços de abastecimento público de São Carlos.



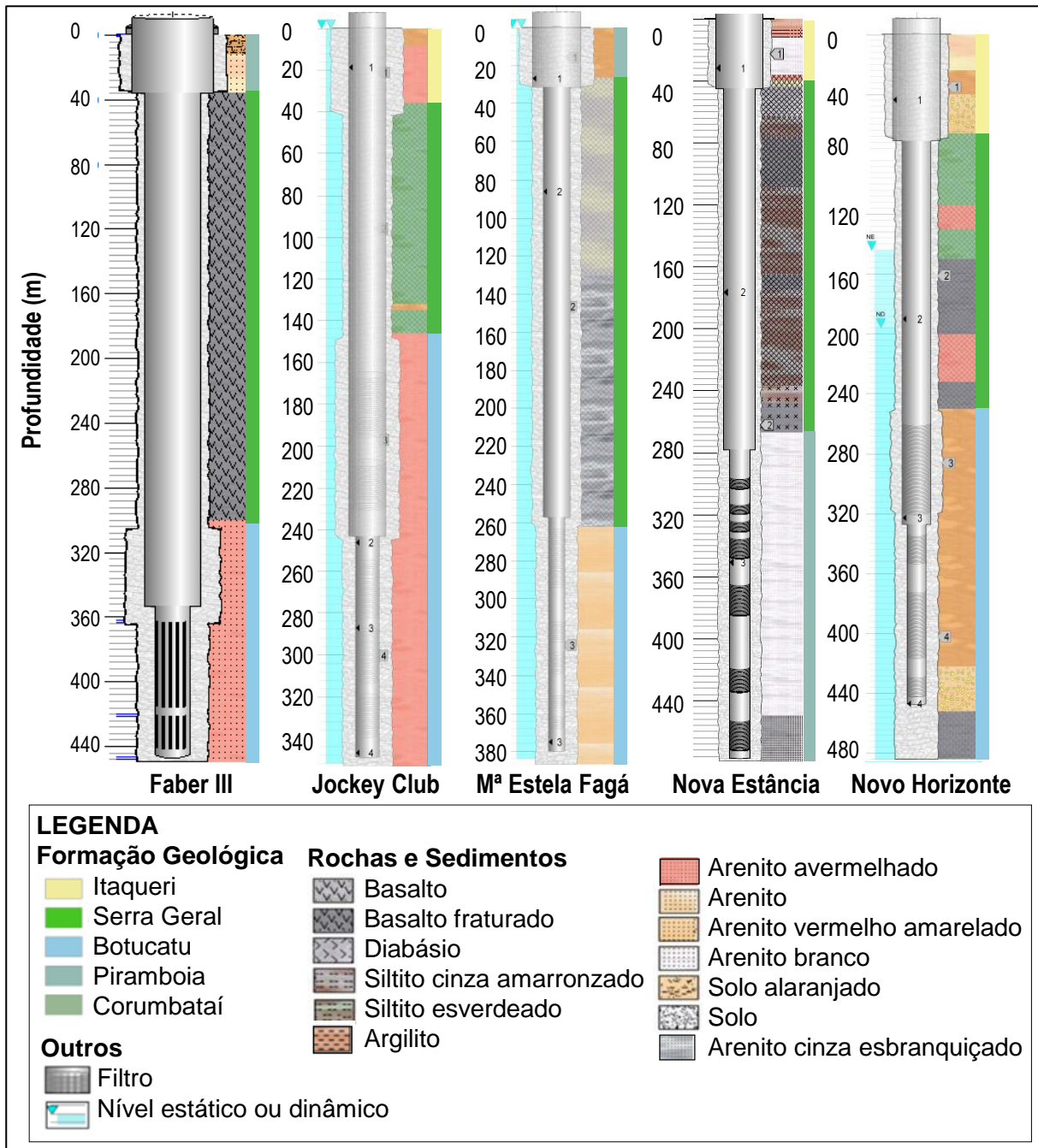
Fonte: Autor (2019). Software: PTubExpress®

**Figura I-2. Continuação.** Perfis construtivos dos poços de abastecimento público de São Carlos.



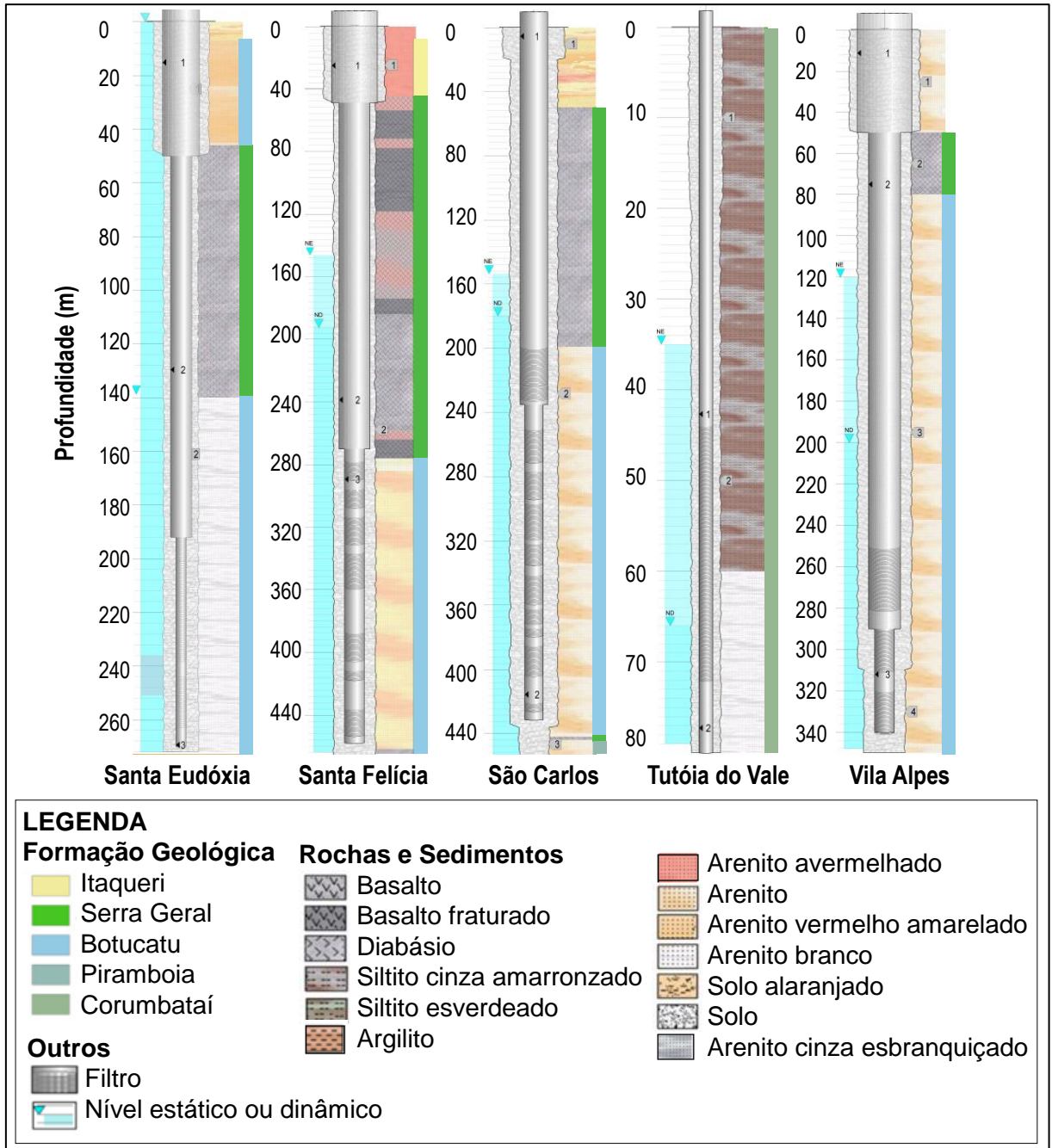
Fonte: Autor (2019). Software: PTubExpress®

Figura I-3. Continuação. Perfis construtivos dos poços de abastecimento público de São Carlos.



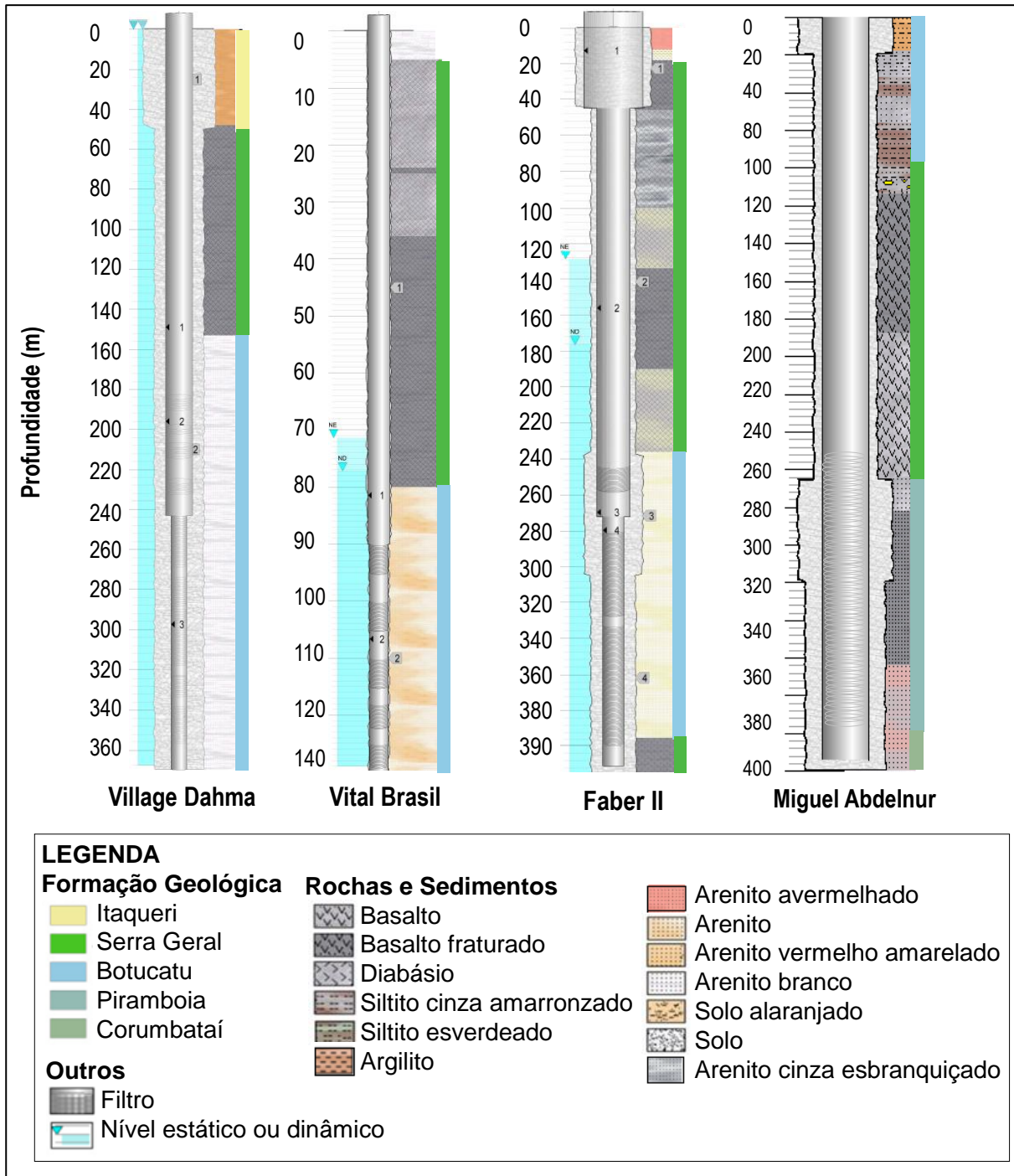
Fonte: Autor (2019). Software: PTubeExpress®

**Figura I-4. Continuação.** Perfis construtivos dos poços de abastecimento público de São Carlos.



Fonte: Autor (2019). Software: PTubExpress®

**Figura I-5. Continuação.** Perfis construtivos dos poços de abastecimento público de São Carlos.



Fonte: Autor (2019). Software: PTubeExpress®

## APÊNDICE II

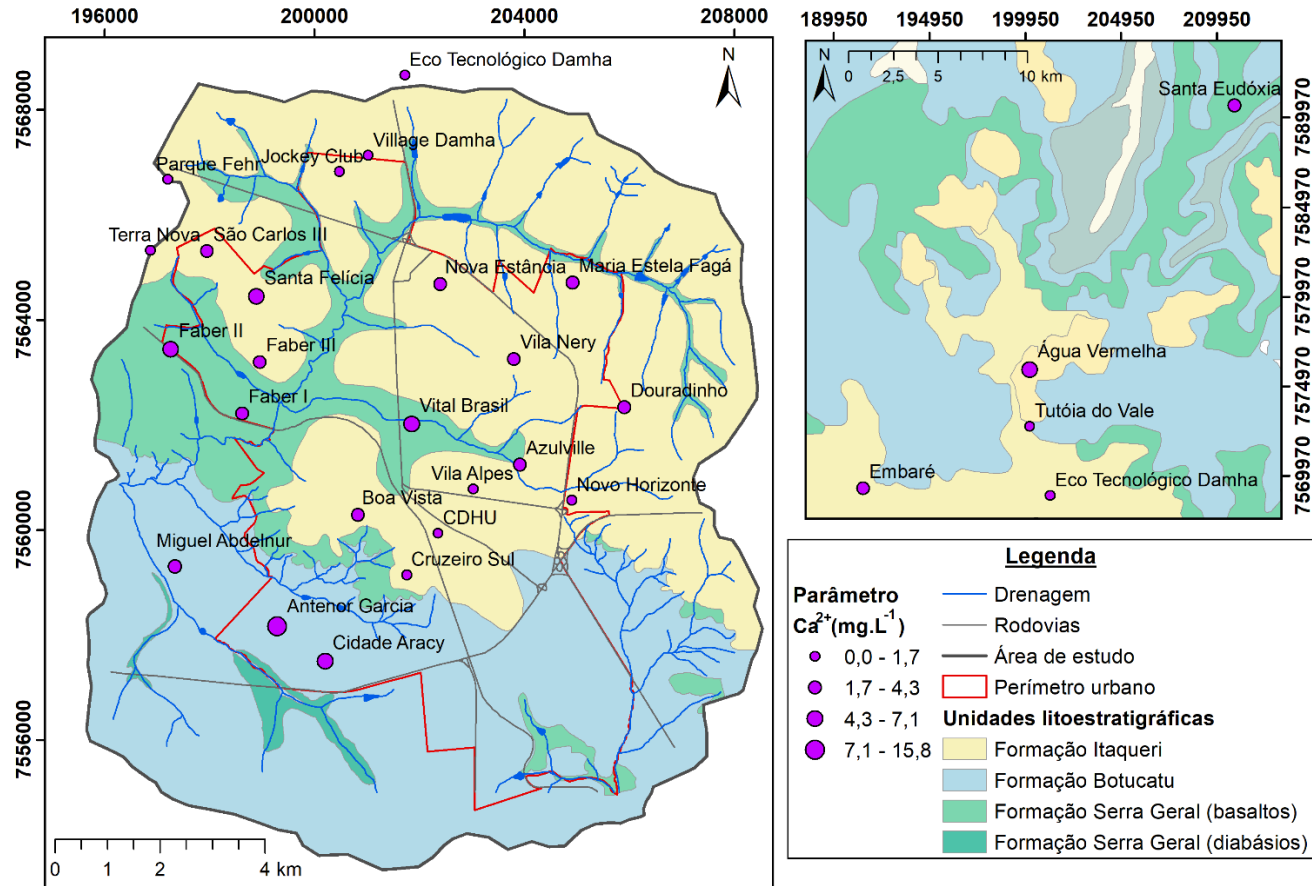
**Tabela II-1.** Dados de entrada do mapa de superfície potenciométrica ordenados pela cota potenciométrica (cota topográfica – N.E.) e ano de perfuração dos poços utilizados para abastecimento público pelo SAAE – São Carlos.

| Poço              | Latitude   | Longitude  | Ano de perfuração | Cota topográfica (m) | N.E. (m) | Cota Potenciométrica (m) |
|-------------------|------------|------------|-------------------|----------------------|----------|--------------------------|
| Água Vermelha     | -21,897856 | -47,898338 | 2011              | 819                  | 211,70   | 607,30                   |
| Cidade Aracy      | -22,061594 | -47,904804 | 2002              | 815                  | 183,90   | 631,09                   |
| Faber II          | -22,007541 | -47,932128 | 2014              | 840                  | 184,47   | 655,53                   |
| Miguel Abdelnur   | -22,043514 | -47,932294 | 2016              | 738                  | 73,30    | 664,70                   |
| Nova Estância     | -21,997122 | -47,882240 | 2000              | 868                  | 198,36   | 669,64                   |
| Antenor Garcia    | -22,055384 | -47,913475 | 2010              | 765                  | 70,00    | 695,00                   |
| Maria Estela Fagá | -21,997877 | -47,857983 | 1986              | 850                  | 151,80   | 698,20                   |
| Faber III         | -22,009987 | -47,915760 | 2005              | 840                  | 136,35   | 703,65                   |
| Eco Tec. Damha    | -21,961124 | -47,888084 | 2008              | 863                  | 148,19   | 714,81                   |
| Tutóia do Vale    | -21,924442 | -47,897560 | n.d.              | 750                  | 35,00    | 715,00                   |
| Parque Fehr       | -21,978291 | -47,932079 | 1998              | 855                  | 138,70   | 716,30                   |
| Boa Vista         | -22,036501 | -47,898243 | 1992              | 855                  | 134,62   | 720,38                   |
| CDHU              | -22,039951 | -47,883503 | 2002              | 815                  | 93,83    | 721,17                   |
| Vila Nery         | -22,010057 | -47,869617 | 1996              | 886                  | 163,69   | 722,31                   |
| São Carlos III    | -21,991062 | -47,924808 | 1988              | 876                  | 153,65   | 722,35                   |
| Village Damha     | -21,974806 | -47,895054 | 2010              | 878                  | 151,67   | 726,33                   |
| Jockey Club       | -21,977472 | -47,900398 | n.d.              | 872                  | 145,55   | 726,45                   |
| Embaré            | -21,957626 | -47,982376 | 2005              | 882                  | 154,95   | 727,05                   |
| Cruzeiro do Sul   | -22,046976 | -47,889469 | 1997              | 850                  | 119,63   | 730,37                   |
| Santa Felícia     | -21,998670 | -47,916183 | 1992              | 880                  | 146,26   | 733,74                   |
| Azulville         | -22,028431 | -47,868198 | 1994              | 835                  | 81,03    | 753,97                   |
| Douradinho        | -22,018911 | -47,848763 | 2005              | 920                  | 154,03   | 765,97                   |
| Vila Alpes        | -22,032478 | -47,876923 | 2001              | 886                  | 117,70   | 768,30                   |

Fonte: Compilação de materiais internos do SAAE – São Carlos (testes de bombeamento de 2018).

### APÊNDICE III

**Figura III-1.** Mapa de distribuição da concentração de cálcio das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri, Formação Botucatu e Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água.



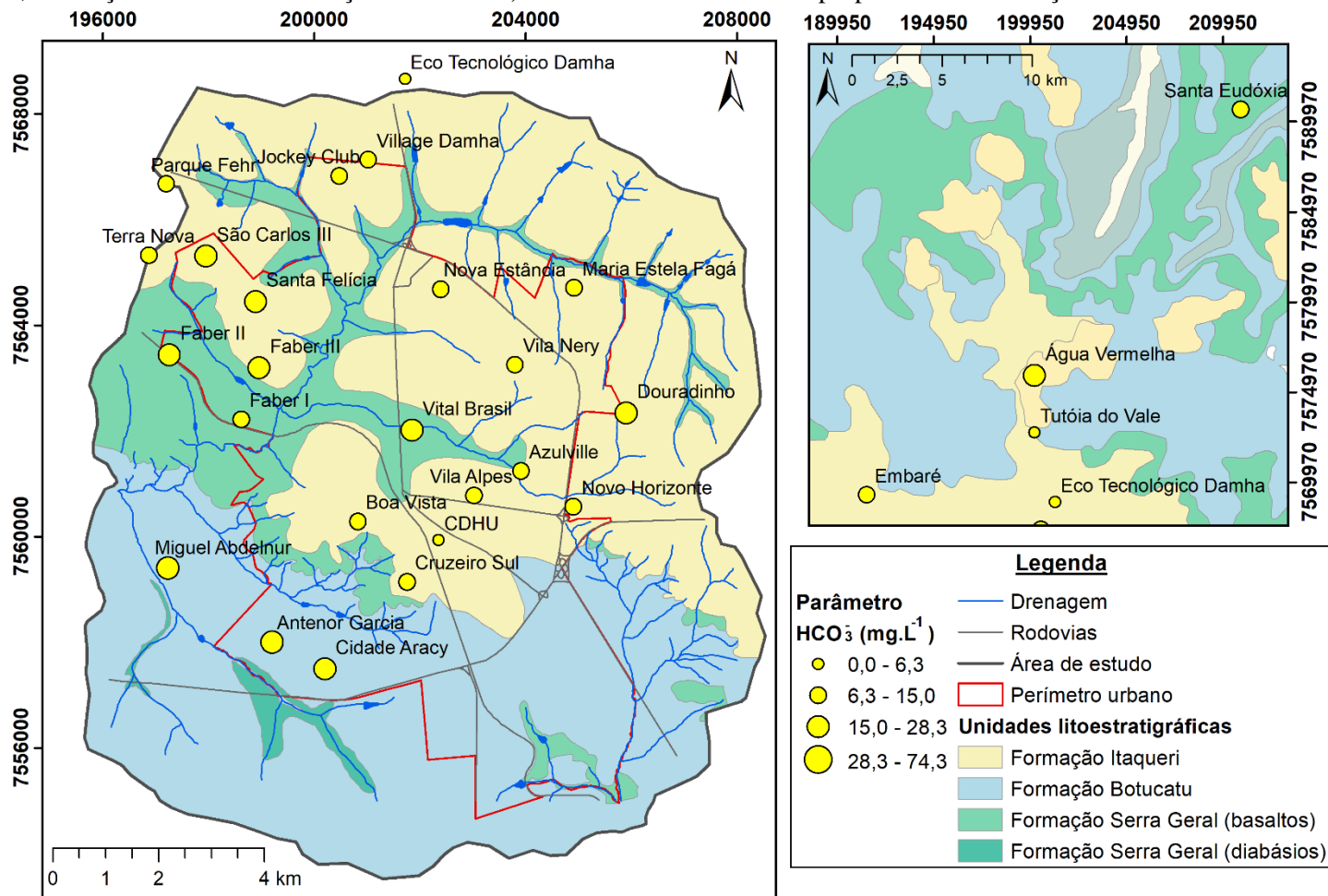
Coordenadas UTM - Zona 23K - WGS84

Adaptado de: PONS (2006), BORTOLUCCI (1983) e AGUIAR (1989) / CPRM (2005)

Autor (2019).



**Figura III-2.** Mapa de distribuição da concentração de bicarbonato das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri, Formação Botucatu e Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água.

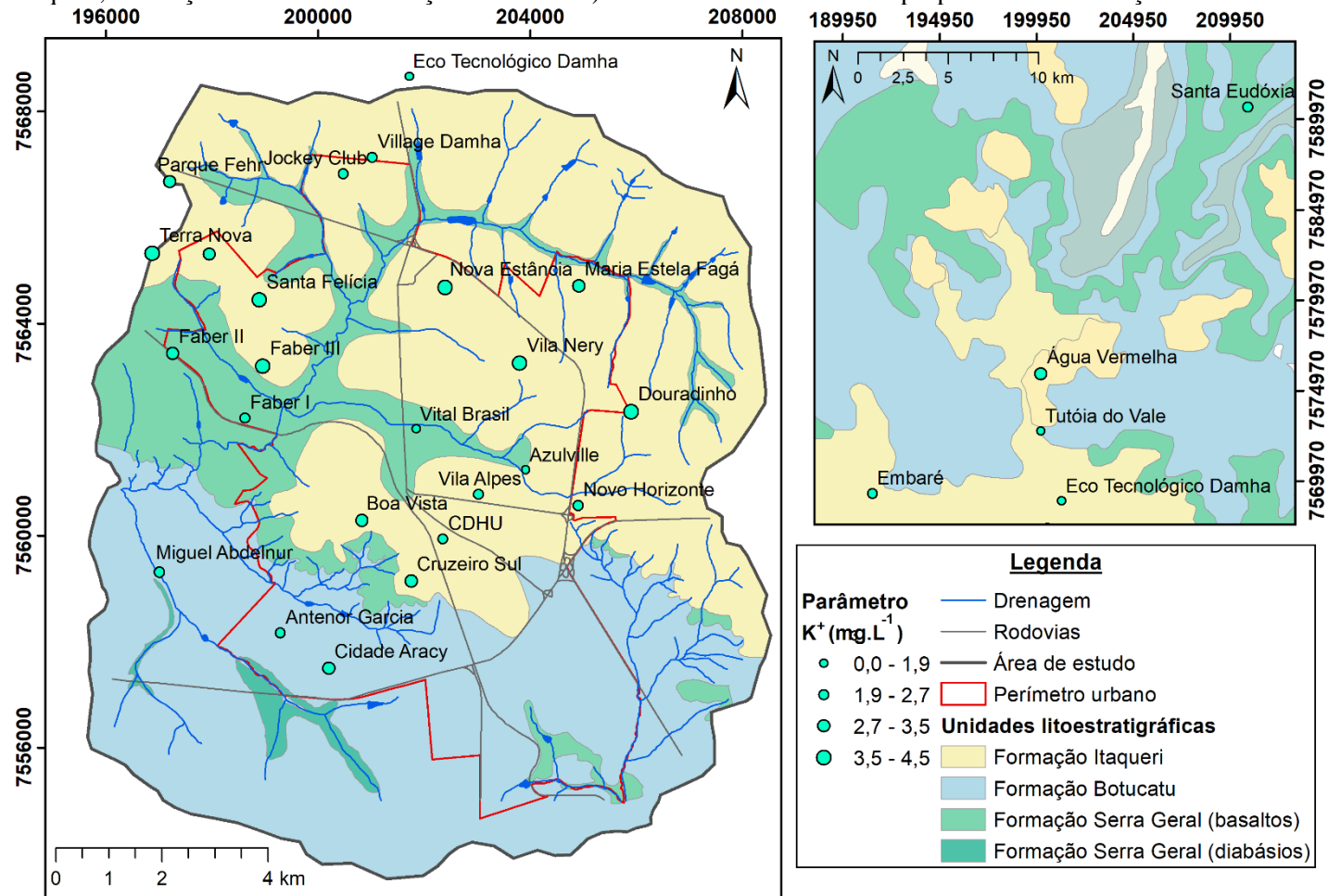


Coordenadas UTM - Zona 23K - WGS84

Adaptado de: PONS (2006), BORTOLUCCI (1983) e AGUIAR (1989) / CPRM (2005)

Autor (2019).

**Figura III-3.** Mapa de distribuição da concentração de potássio das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri, Formação Botucatu e Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água.

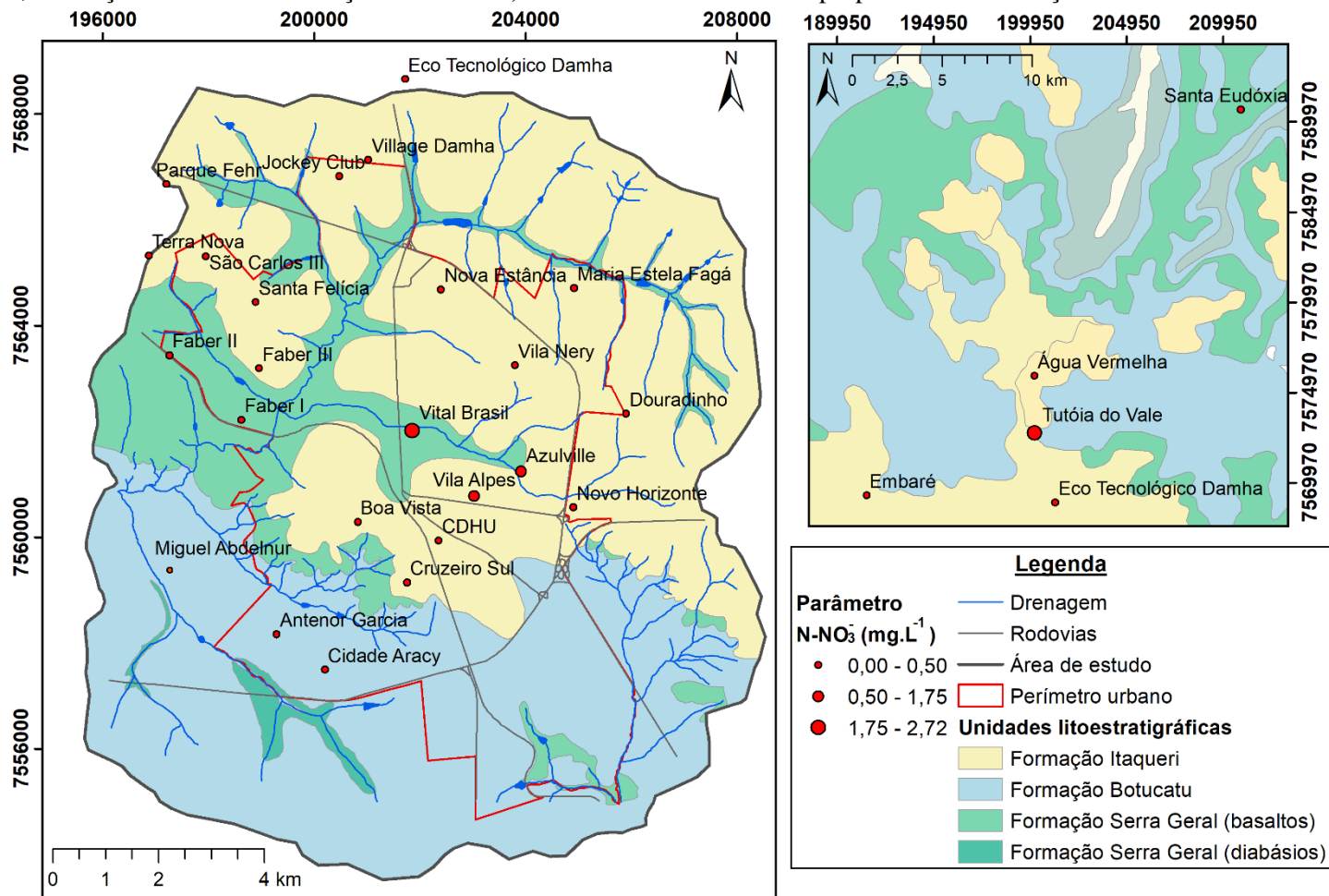


Coordenadas UTM - Zona 23K - WGS84

Adaptado de: PONS (2006), BORTOLUCCI (1983) e AGUIAR (1989) / CPRM (2005)

Autor (2019).

**Figura III-4.** Mapa de distribuição da concentração de nitrato das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri, Formação Botucatu e Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água.

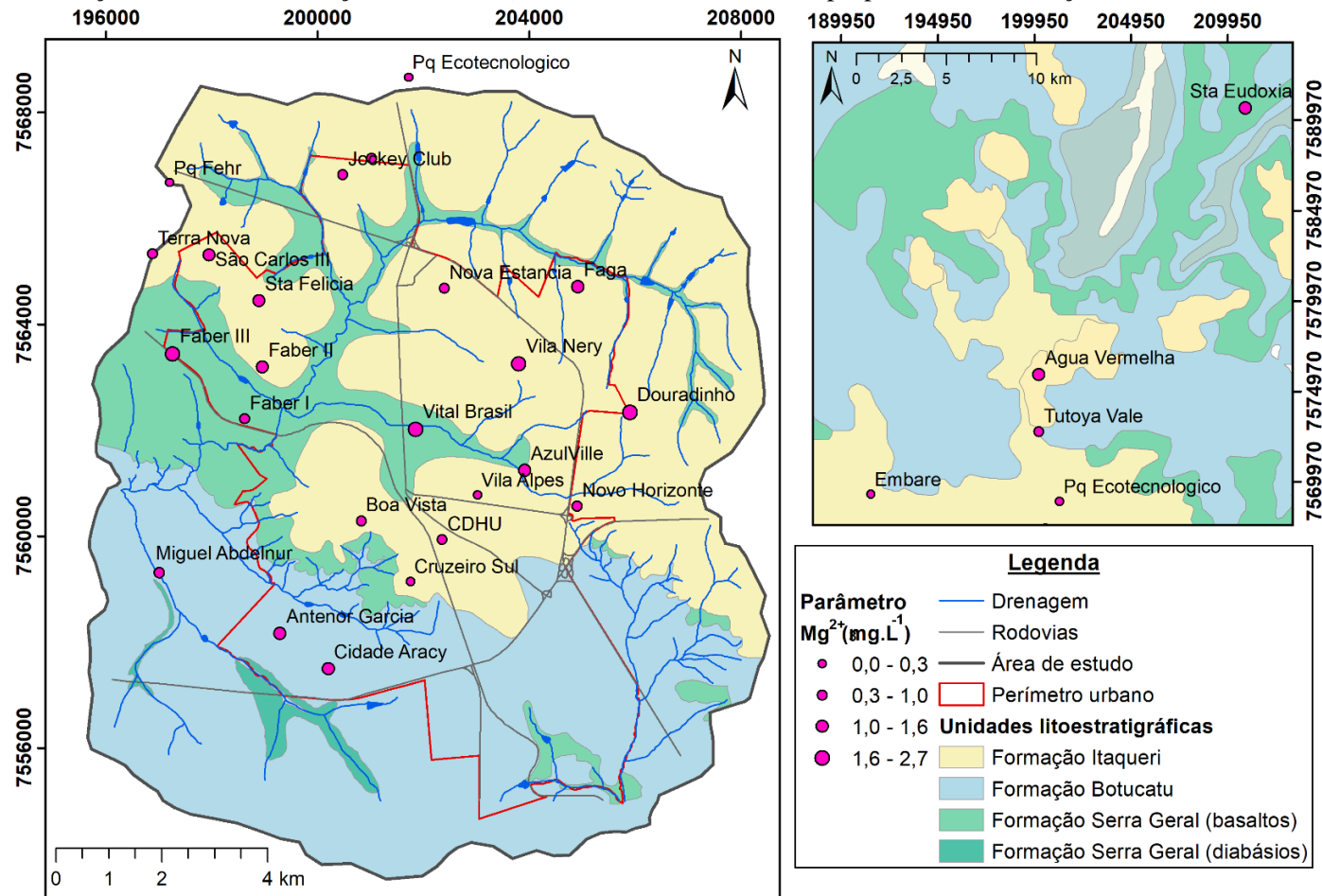


Coordenadas UTM - Zona 23K - WGS84

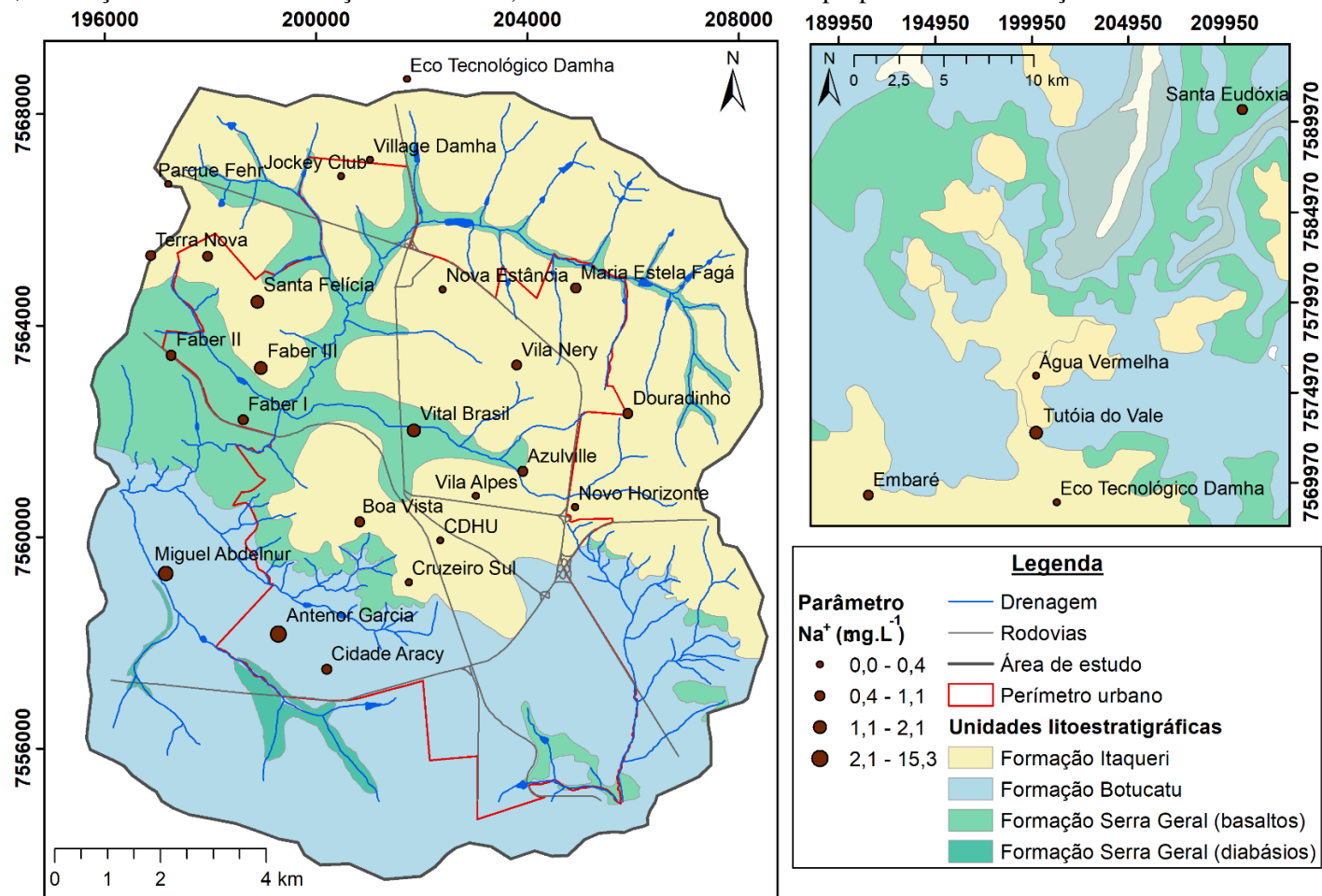
Adaptado de: PONS (2006), BORTOLUCCI (1983) e AGUIAR (1989) / CPRM (2005)

Autor (2019).

**Figura III-5.** Mapa de distribuição da concentração de magnésio das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri, Formação Botucatu e Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água.



**Figura III-6.** Mapa de distribuição da concentração de sódio das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri, Formação Botucatu e Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água.

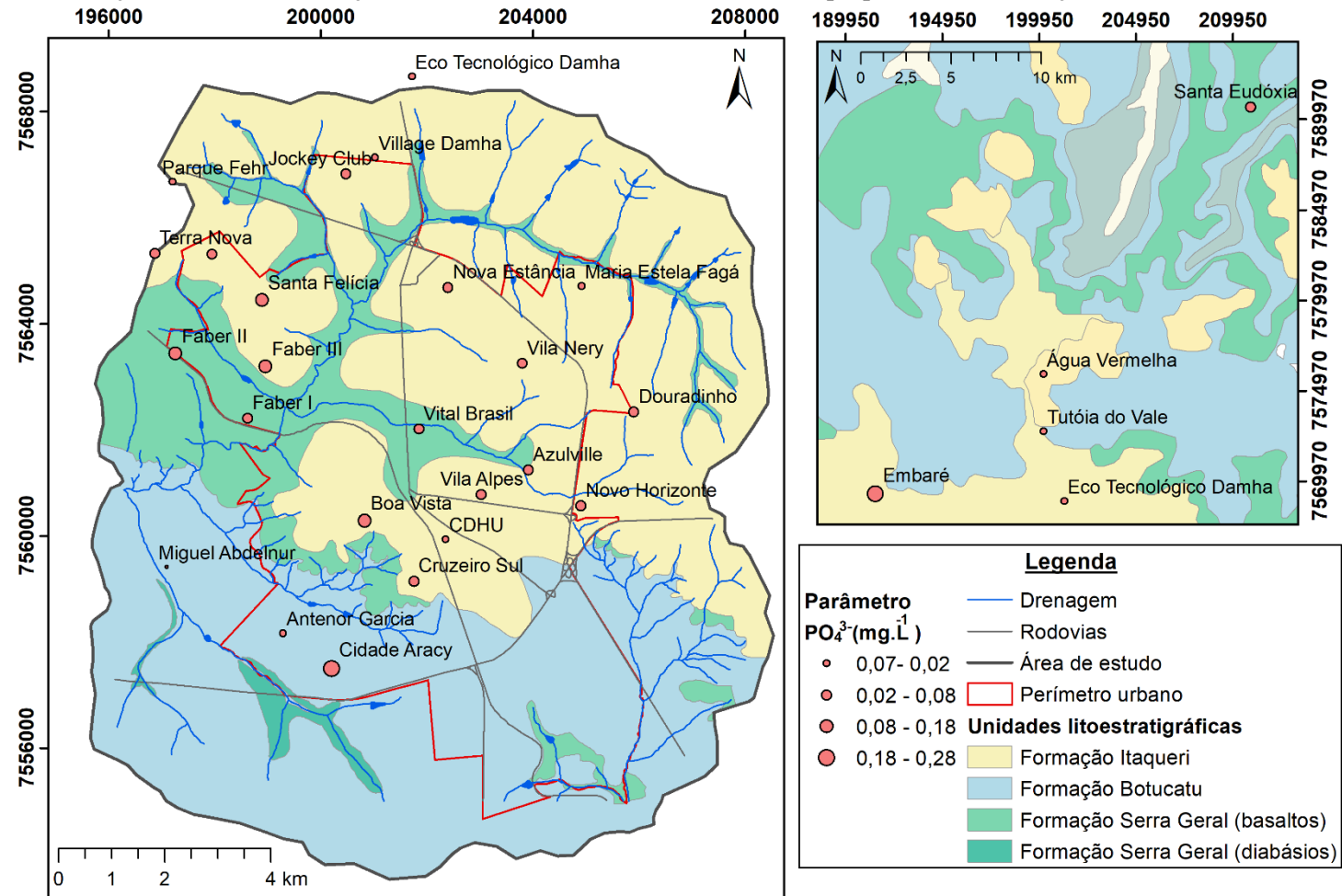


Coordenadas UTM - Zona 23K - WGS84

Adaptado de: PONS (2006), BORTOLUCCI (1983) e AGUIAR (1989) / CPRM (2005)

Autor (2019).

**Figura III-7.** Mapa de distribuição da concentração de sódio das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (Formação Itaqueri, Formação Botucatu e Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água.



## APÊNDICE IV

**Tabela IV-1.** Caracterização físico-química das águas subterrâneas coletadas em 18 poços de abastecimento de São Carlos utilizados no estudo envolvendo traçadores. Metais medidos por Espectrômetro de Absorção Atômica.

| Amostra - Poço  | Data coleta | CE                  | pH              | Orp            | T                              | OD sat                         | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | F <sup>-</sup> | Cl     | Ca <sup>2+</sup> |
|-----------------|-------------|---------------------|-----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|--------|------------------|
|                 |             | μS cm <sup>-1</sup> |                 | mV             | °C                             | %                              | mg L <sup>-1</sup>            |                               |                               |                |        |                  |
| Antenor Garcia  | 25/09/2018  | 161                 | 7,8             | 221            | 27,9                           | 69                             | 84,0                          | 0,00                          | 0,08                          | 0,13           | 0,20   | 17,88            |
| Azulville       | 25/09/2018  | 41                  | 5,2             | 372            | 22,1                           | 77                             | 11,2                          | 0,00                          | 0,24                          | 0,22           | 1,10   | 2,50             |
| Boa Vista       | 25/09/2018  | 39                  | 5,5             | 306            | 23,4                           | 85                             | 17,5                          | 0,00                          | 0,83                          | 0,22           | 0,00   | 3,07             |
| Cidade Aracy    | 25/09/2018  | 72                  | 5,9             | 285            | 24,1                           | 90                             | 34,0                          | 0,00                          | 1,75                          | 0,31           | 0,20   | 7,85             |
| Cruzeiro do Sul | 25/09/2018  | 23                  | 5,2             | 323            | 22,9                           | 86                             | 9,8                           | 0,00                          | 0,22                          | 0,01           | 0,00   | 0,57             |
| Douradinho      | 25/09/2018  | 48                  | 5,8             | 377            | 24,9                           | 76                             | 21,7                          | 0,00                          | 0,20                          | 0,17           | 0,00   | 3,03             |
| Embaré          | 18/09/2018  | 27                  | 5,9             | 223            | 23,9                           | 84                             | 7,7                           | 0,00                          | 1,81                          | 0,32           | 0,00   | 1,55             |
| Faber II        | 18/09/2018  | 51                  | 5,9             | 223            | 26,2                           | 84                             | 18,6                          | 0,00                          | 0,57                          | 0,17           | 0,20   | 3,58             |
| Faber III       | 18/09/2018  | 65                  | 6,2             | 195            | 28,6                           | 94                             | 22,1                          | 0,00                          | 1,13                          | 0,14           | 0,30   | 5,22             |
| Jockey Club     | 18/09/2018  | 26                  | 5,6             | 233            | 23,6                           | 86                             | 7,0                           | 0,00                          | 0,03                          | 0,01           | 0,00   | 0,91             |
| Miguel Abdenur  | 25/09/2018  | 158                 | 7,4             | 143            | 27,59                          | 85                             | 63,0                          | 0,00                          | 0,04                          | 0,09           | 0,00   | 11,48            |
| Nova Estância   | 18/09/2018  | 35                  | 6,0             | 245            | 27,3                           | 80                             | 12,3                          | 0,00                          | 0,20                          | 0,15           | 0,00   | 1,93             |
| Parque Fehr     | 18/09/2018  | 11                  | 5,7             | 234            | 23,5                           | 85                             | 5,3                           | 0,00                          | 0,04                          | 0,05           | 0,60   | 0,54             |
| Santa Eudóxia   | 25/09/2018  | 38                  | 5,7             | 208            | 25,3                           | 86                             | 17,5                          | 0,00                          | 0,22                          | 0,14           | 0,00   | 2,38             |
| Santa Felícia   | 18/09/2018  | 50                  | 6,1             | 229            | 27,2                           | -                              | 18,6                          | 0,00                          | 0,76                          | 0,14           | 0,00   | 3,60             |
| Tutoya do Vale  | 25/09/2018  | 46                  | 4,5             | 850            | 23,3                           | 84                             | 4,6                           | 0,00                          | 0,15                          | 0,06           | 1,10   | 1,19             |
| Vila Alpes      | 25/09/2018  | 30                  | 5,0             | 394            | 22,7                           | 82                             | 8,8                           | 0,00                          | 0,09                          | 0,03           | 0,30   | 0,93             |
| Vital Brasil    | 25/09/2018  | 72                  | 5,6             | 316            | 22,3                           | 84                             | 20,7                          | 0,00                          | 0,51                          | 0,15           | 1,60   | 5,07             |
|                 | Data coleta | Mg <sup>2+</sup>    | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | Pb                            | Mn                            | Fe                            | Zn             | Ba     | Al               |
|                 |             | mg L <sup>-1</sup>  |                 |                |                                |                                |                               |                               |                               |                |        |                  |
| Antenor Garcia  | 25/09/2018  | 1,27                | 11,00           | 2,20           | 0,04                           | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,007          | <0,005 | 0,16             |
| Azulville       | 25/09/2018  | 1,27                | 0,80            | 2,00           | 1,38                           | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,008          | <0,005 | <0,01            |
| Boa Vista       | 25/09/2018  | 0,80                | 0,50            | 3,60           | 0,08                           | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,003          | <0,005 | <0,01            |
| Cidade Aracy    | 25/09/2018  | 1,42                | 1,10            | 3,20           | 0,32                           | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,005          | <0,005 | 0,16             |
| Cruzeiro do Sul | 25/09/2018  | 0,26                | 0,10            | 3,40           | 0                              | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,003          | <0,005 | 0,09             |
| Douradinho      | 25/09/2018  | 1,44                | 0,90            | 3,90           | 0                              | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,019          | <0,005 | <0,01            |
| Embaré          | 18/09/2018  | 0,21                | 0,70            | 2,50           | 0                              | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,027          | <0,005 | <0,01            |
| Faber II        | 18/09/2018  | 1,41                | 1,30            | 4,20           | 0                              | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,007          | <0,005 | <0,01            |
| Faber III       | 18/09/2018  | 1,76                | 1,30            | 4,20           | 0                              | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,035          | <0,005 | <0,01            |
| Jockey Club     | 18/09/2018  | 0,88                | 0,50            | 3,20           | 0                              | 0,001                          | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,006          | <0,005 | <0,01            |
| Miguel Abdenur  | 25/09/2018  | 1,40                | 11,10           | 2,80           | 0,03                           | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,010          | <0,005 | 0,14             |
| Nova Estância   | 18/09/2018  | 1,06                | 0,60            | 4,70           | 0                              | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,007          | <0,005 | <0,01            |
| Parque Fehr     | 18/09/2018  | 0,22                | 0,40            | 3,30           | 0                              | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,011          | <0,005 | <0,01            |
| Santa Eudóxia   | 25/09/2018  | 1,11                | 1,00            | 2,90           | 0                              | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,027          | <0,005 | <0,01            |
| Santa Felícia   | 18/09/2018  | 1,74                | 1,40            | 3,80           | 0                              | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,006          | <0,005 | <0,01            |
| Tutoya do Vale  | 25/09/2018  | 1,26                | 0,90            | 2,30           | 2,63                           | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,011          | <0,005 | <0,01            |
| Vila Alpes      | 25/09/2018  | 0,76                | 0,40            | 3,20           | 1,01                           | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,002          | <0,005 | <0,01            |
| Vital Brasil    | 25/09/2018  | 2,65                | 2,00            | 1,60           | 2,76                           | 0                              | <0,01                         | <0,003                        | <0,005                        | 0,007          | <0,005 | <0,01            |

Tabela IV-2. Concentrações de elementos traços nas amostras de águas subterrâneas medidas por ICP-MS com detector Quadrupolo.

| (ng.g <sup>-1</sup> )          | Li     | Be     | B     | Na     | Mg    | Al    | Si    | K    | Ca      | Sc    | Ti    | V     | Cr    | Mn    | Fe     | Co    | Ni    | Cu    | Zn    | Ga    | Ge    | As    |
|--------------------------------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Faber III</b>               | 1,89   | 0,14   | <LD   | 1200   | 1822  | 2,46  | 19892 | 4032 | 4915    | 2,08  | 0,12  | 4,07  | 1,97  | 0,08  | 3,03   | <LD   | 0,17  | 0,40  | 9,02  | <LD   | 0,06  | 0,33  |
| <b>Faber II</b>                | 1,35   | 0,15   | 1,20  | 1325   | 1519  | 2,50  | 17107 | 4281 | 3770    | 1,60  | 0,18  | 3,31  | 1,41  | 0,22  | <LD    | 0,01  | 0,20  | 0,69  | 3,42  | 0,02  | 0,04  | 0,17  |
| <b>Santa Felícia</b>           | 1,58   | 0,13   | <LD   | 1366   | 1527  | 2,24  | 17850 | 3844 | 3895    | 1,75  | 0,16  | 4,16  | 1,72  | 0,03  | 3,28   | <LD   | 0,13  | 0,27  | 4,88  | 0,01  | 0,04  | 0,21  |
| <b>Parque Fehr</b>             | 0,60   | 0,15   | <LD   | 342    | 466   | 2,59  | 11475 | 3313 | 518     | 1,11  | <LD   | 1,74  | 1,03  | 0,16  | <LD    | 0,02  | 0,20  | 3,08  | 3,44  | <LD   | 0,02  | 0,03  |
| <b>Embaré</b>                  | 0,91   | 0,07   | <LD   | 614    | 493   | 4,76  | 20973 | 2269 | 2113    | 2,10  | 0,19  | 1,72  | 1,20  | 0,34  | 7,17   | <LD   | 0,11  | 1,81  | 17,89 | 0,00  | 0,03  | 0,33  |
| <b>Jockey Club</b>             | 0,95   | 0,20   | <LD   | 501    | 891   | 2,76  | 11526 | 3016 | 1060    | 1,13  | 0,12  | 1,59  | 1,15  | 0,14  | <LD    | 0,03  | 0,31  | 3,30  | 9,77  | <LD   | 0,02  | 0,04  |
| <b>Nova Estância</b>           | 1,13   | 0,06   | <LD   | 509    | 888   | 2,31  | 14314 | 3740 | 1865    | 1,41  | 0,12  | 1,85  | 1,73  | 0,08  | <LD    | 0,01  | 0,16  | 4,07  | 4,58  | <LD   | 0,03  | 0,11  |
| <b>Santa Eudóxia</b>           | 0,72   | 0,03   | <LD   | 1190   | 1159  | 3,23  | 12389 | 3257 | 2687    | 1,24  | 0,15  | 1,61  | 1,84  | 4,91  | <LD    | 0,17  | 0,26  | 0,13  | 32,22 | 0,00  | 0,02  | 0,10  |
| <b>Tutóia do Vale</b>          | 0,66   | 0,18   | 1,25  | 1106   | 1290  | 70,94 | 6159  | 2494 | 1240    | 0,71  | 0,17  | 0,61  | 2,80  | 24,68 | 19,38  | 1,90  | 4,14  | 2,32  | 7,30  | 0,01  | 0,03  | 0,07  |
| <b>Douradinho</b>              | 1,35   | 0,12   | <LD   | 1086   | 1601  | 2,05  | 20475 | 4191 | 2703    | 2,05  | 0,13  | 2,39  | 1,72  | <LD   | <LD    | 0,03  | 0,23  | 0,81  | 6,97  | <LD   | 0,04  | 0,07  |
| <b>Vila Alpes</b>              | 0,80   | 0,38   | <LD   | 551    | 905   | 2,42  | 16308 | 3050 | 1189    | 1,67  | 0,14  | 0,67  | 1,24  | 0,76  | <LD    | 0,33  | 0,93  | 1,48  | 2,71  | <LD   | 0,03  | 0,04  |
| <b>Azulville</b>               | 0,79   | 0,36   | <LD   | 1021   | 1421  | 3,19  | 13675 | 2302 | 2927    | 1,42  | 0,09  | 1,08  | 0,92  | 0,30  | <LD    | 0,63  | 1,06  | 0,90  | 3,37  | <LD   | 0,02  | 0,09  |
| <b>Vital Brasil</b>            | 1,09   | 0,12   | <LD   | 2363   | 2898  | 1,84  | 17132 | 2014 | 4943    | 1,72  | 0,22  | 4,21  | 0,57  | 0,13  | 2,20   | 0,01  | 0,29  | 7,57  | 13,92 | <LD   | 0,03  | 0,08  |
| <b>Vital Brasil - Dupl.</b>    | 1,11   | 0,11   | <LD   | 2279   | 3023  | 3,24  | 16939 | 2027 | 5391    | 1,80  | 0,12  | 4,20  | 0,57  | 0,11  | 2,50   | 0,02  | 0,28  | 10,12 | 16,67 | <LD   | 0,03  | 0,07  |
| <b>Boa Vista</b>               | 1,27   | 0,11   | <LD   | 679    | 804   | 2,04  | 14524 | 3681 | 2773    | 1,64  | 0,18  | 2,27  | 1,91  | 0,07  | <LD    | 0,05  | 0,42  | 0,07  | 1,26  | <LD   | 0,03  | 0,31  |
| <b>Cruzeiro do Sul</b>         | 0,77   | 0,21   | <LD   | 286    | 526   | 3,08  | 11096 | 3780 | 646     | 1,20  | 0,09  | 0,74  | 1,52  | 1,34  | <LD    | 0,23  | 0,79  | 3,24  | 2,20  | <LD   | 0,02  | 0,06  |
| <b>Cidade Aracy</b>            | 1,85   | 0,01   | <LD   | 1367   | 1532  | 2,50  | 15974 | 3699 | 7466    | 1,75  | 0,14  | 4,36  | 2,88  | 0,70  | <LD    | 0,02  | 0,15  | 1,07  | 1,22  | 0,00  | 0,06  | 0,45  |
| <b>Antenor Garcia</b>          | 9,23   | <LD    | 2,75  | 12004  | 1239  | 7,23  | 10525 | 2303 | 17762   | 1,37  | 0,18  | 7,53  | 9,79  | <LD   | <LD    | 0,02  | 0,16  | 0,09  | 3,17  | 0,15  | 0,15  | 0,29  |
| <b>Miguel Abdelnur</b>         | 6,98   | <LD    | 2,91  | 17261  | 975   | 5,96  | 9171  | 2182 | 13194   | 1,28  | 0,16  | 16,07 | 9,50  | 0,19  | 4,93   | 0,01  | 0,12  | 0,28  | 6,90  | 0,06  | 0,14  | 1,04  |
| <b>Miguel Abdelnur - Dupl.</b> | 6,90   | <LD    | 2,82  | 18035  | 1008  | 5,00  | 8702  | 2347 | 14736   | 1,16  | 0,18  | 15,95 | 9,31  | 0,21  | 4,85   | 0,01  | 0,09  | 0,21  | 5,36  | 0,06  | 0,15  | 1,01  |
| <b>SLRS-5</b>                  | 0,45   | 0,01   | 6,63  | 5374   | 2489  | 50,70 | 1963  | 830  | 10133   | <LD   | 2,43  | 0,34  | 0,23  | 4,49  | 101,54 | 0,07  | 0,48  | 18,29 | 0,90  | 0,02  | 0,01  | 0,42  |
| <b>SLRS-5 - Certif.</b>        | -      | 0,005  | -     | 5380   | 2540  | 49,5  | -     | 839  | 10500   | -     | -     | 0,317 | 0,208 | 4,33  | 91,2   | 0,05  | 0,476 | 17,4  | 0,845 | -     | -     | 0,413 |
| <b>Incerteza</b>               | -      | -      | -     | 100    | 160   | 5     | -     | 36   | 400     | -     | -     | 0,033 | 0,023 | 0,18  | 5,8    | -     | 0,064 | 1,3   | 0,095 | -     | -     | 0,039 |
| <b>SLRS-5 - Compilação</b>     | 0,45   | 0,0046 | 6,56  | 5461   | 2518  | 48,7  | 1922  | 859  | 10320   | 0,017 | 1,86  | 0,338 | 0,217 | 4,2   | 91,4   | 0,056 | 0,477 | 17,5  | 0,993 | 0,02  | 0,015 | 0,388 |
| <b>BC1</b>                     | <LD    | <LD    | <LD   | 14,542 | 3,149 | 2,503 | <LD   | <LD  | 100,460 | <LD   | 0,102 | <LD   | 0,021 | <LD   | <LD    | <LD   | <LD   | <LD   | 2,337 | <LD   | <LD   | 0,010 |
| <b>BC2</b>                     | 0,0232 | <LD    | <LD   | 32,337 | <LD   | 2,400 | <LD   | <LD  | 25,606  | <LD   | 0,119 | <LD   | <LD   | <LD   | <LD    | <LD   | 0,067 | <LD   | 2,076 | <LD   | <LD   | <LD   |
| <b>BC3</b>                     | <LD    | <LD    | <LD   | 6,214  | <LD   | 2,284 | <LD   | <LD  | <LD     | <LD   | <LD   | <LD   | <LD   | <LD   | <LD    | 0,007 | 0,119 | <LD   | 1,006 | <LD   | <LD   | <LD   |
| <b>LD</b>                      | 0,014  | 0,007  | 1,191 | 1,972  | 0,218 | 0,439 | 912,9 | 47,3 | 9,315   | 0,384 | 0,084 | 0,003 | 0,010 | 0,029 | 1,621  | 0,006 | 0,036 | 0,054 | 0,099 | 0,001 | 0,001 | 0,005 |

Notas: “Dupl.” refere-se à análise em duplicata da amostral; “Inc.” refere-se à incerteza estimada a partir de dados históricos de Controle de Qualidade do laboratório e “Certif.” o valor de concentração certificado para o padrão. O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a média (x) mais 3 desvios-padrão (s) de dez medidas do branco (LD= x +3s). SLRS-5 – Compilação – Yeghicheyan *et al.* (2013).



**Tabela IV-2. Continuação.** Concentrações de elementos traços nas amostras de águas subterrâneas medidas por ICP-MS Quadrupolo

| (ng.g <sup>-1</sup> )       | Se    | Rb    | Sr    | Zr    | Nb     | Mo    | Ag     | Cd     | Sn    | Sb    | Cs     | Ba     | Hf    | Ta    | W     | Tl     | Pb    | Bi     | Th     | U     |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|
| <b>Faber III</b>            | <LD   | 7,47  | 29,51 | <LD   | <LD    | 0,01  | <LD    | 0,01   | <LD   | 0,02  | 0,01   | 17,41  | <LD   | <LD   | 0,03  | <LD    | 0,07  | <LD    | <LD    | 0,007 |
| <b>Faber II</b>             | <LD   | 7,27  | 24,54 | <LD   | <LD    | 0,01  | <LD    | 0,01   | <LD   | 0,02  | 0,01   | 33,04  | <LD   | <LD   | 0,04  | 0,00   | 0,12  | <LD    | <LD    | 0,015 |
| <b>Santa Felícia</b>        | <LD   | 6,45  | 26,05 | <LD   | <LD    | 0,01  | <LD    | 0,01   | <LD   | 0,02  | 0,01   | 16,53  | <LD   | <LD   | 0,03  | <LD    | 0,02  | <LD    | <LD    | 0,011 |
| <b>Parque Fehr</b>          | <LD   | 6,69  | 7,68  | <LD   | <LD    | <LD   | <LD    | <LD    | <LD   | 0,02  | 0,01   | 39,96  | <LD   | <LD   | 0,03  | 0,03   | 0,24  | <LD    | <LD    | 0,006 |
| <b>Embaré</b>               | <LD   | 4,85  | 7,95  | 0,01  | <LD    | <LD   | <LD    | 0,00   | <LD   | 0,02  | 0,00   | 17,93  | 0,00  | <LD   | 0,03  | 0,00   | 0,09  | <LD    | <LD    | 0,004 |
| <b>Jockey Club</b>          | <LD   | 8,13  | 17,09 | 0,00  | <LD    | <LD   | <LD    | 0,01   | <LD   | 0,02  | 0,01   | 78,90  | <LD   | <LD   | 0,05  | 0,04   | 0,26  | <LD    | <LD    | 0,007 |
| <b>Nova Estância</b>        | <LD   | 7,63  | 14,17 | <LD   | <LD    | <LD   | <LD    | 0,00   | <LD   | 0,02  | 0,01   | 21,89  | <LD   | <LD   | 0,03  | 0,00   | 0,21  | <LD    | <LD    | 0,008 |
| <b>Santa Eudóxia</b>        | <LD   | 5,09  | 22,79 | <LD   | 0,02   | 0,01  | <LD    | 0,00   | <LD   | 0,01  | 0,01   | 26,29  | <LD   | <LD   | 0,12  | 0,00   | 0,04  | <LD    | <LD    | 0,105 |
| <b>Tutóia do Vale</b>       | <LD   | 6,63  | 20,07 | <LD   | <LD    | 0,01  | <LD    | 0,01   | <LD   | 0,04  | 0,12   | 136,37 | 0,00  | <LD   | 0,03  | 0,03   | 0,54  | <LD    | <LD    | 0,072 |
| <b>Douradinho</b>           | <LD   | 8,27  | 31,63 | <LD   | <LD    | 0,01  | <LD    | 0,01   | <LD   | 0,01  | 0,01   | 61,79  | <LD   | <LD   | 0,03  | 0,00   | 0,23  | <LD    | <LD    | 0,010 |
| <b>Vila Alpes</b>           | <LD   | 7,26  | 16,69 | 0,01  | <LD    | <LD   | <LD    | 0,01   | <LD   | 0,01  | 0,03   | 80,64  | <LD   | <LD   | 0,11  | 0,03   | 0,15  | <LD    | <LD    | 0,023 |
| <b>Azulville</b>            | <LD   | 5,51  | 27,69 | <LD   | <LD    | <LD   | <LD    | 0,02   | <LD   | 0,02  | 0,02   | 77,42  | <LD   | <LD   | 0,02  | 0,03   | 0,09  | <LD    | <LD    | 0,010 |
| <b>Vital Brasil</b>         | <LD   | 4,31  | 64,70 | <LD   | <LD    | 0,00  | <LD    | <LD    | <LD   | 0,05  | 0,01   | 35,95  | <LD   | <LD   | 0,01  | 0,00   | 0,23  | <LD    | <LD    | 0,013 |
| <b>Vital Brasil - Dupl.</b> | <LD   | 4,29  | 65,72 | <LD   | <LD    | 0,00  | <LD    | <LD    | <LD   | 0,01  | 0,01   | 36,29  | <LD   | <LD   | 0,01  | 0,01   | 0,27  | <LD    | <LD    | 0,013 |
| <b>AM14</b>                 | <LD   | 6,18  | 17,60 | <LD   | <LD    | <LD   | <LD    | <LD    | <LD   | 0,02  | 0,01   | 30,45  | <LD   | <LD   | 0,01  | 0,01   | 0,01  | <LD    | <LD    | 0,018 |
| <b>AM15</b>                 | <LD   | 8,80  | 10,05 | <LD   | <LD    | <LD   | <LD    | 0,01   | <LD   | 0,02  | 0,06   | 68,11  | <LD   | <LD   | 0,01  | 0,04   | 0,31  | <LD    | <LD    | 0,014 |
| <b>AM16</b>                 | <LD   | 5,08  | 27,09 | <LD   | <LD    | 0,01  | <LD    | <LD    | <LD   | 0,02  | 0,00   | 6,69   | <LD   | <LD   | 0,01  | 0,00   | 0,11  | <LD    | <LD    | <LD   |
| <b>AM17</b>                 | 0,80  | 0,96  | 448   | <LD   | <LD    | 0,11  | <LD    | <LD    | <LD   | 0,02  | 0,08   | 3,54   | <LD   | <LD   | 0,06  | 0,00   | 0,04  | <LD    | <LD    | 0,048 |
| <b>AM18</b>                 | 3,85  | 1,45  | 203   | 0,01  | <LD    | 0,07  | <LD    | <LD    | <LD   | 0,02  | 0,05   | 7,03   | 0,00  | <LD   | 0,08  | 0,00   | 0,05  | <LD    | <LD    | 0,027 |
| <b>AM18 - Dupl.</b>         | 3,90  | 1,44  | 201   | <LD   | <LD    | 0,07  | <LD    | <LD    | <LD   | 0,01  | 0,05   | 6,80   | <LD   | <LD   | 0,08  | 0,00   | 0,04  | <LD    | <LD    | 0,026 |
| <b>SLRS-5</b>               | <LD   | 1,19  | 54,24 | 0,04  | <LD    | 0,22  | <LD    | 0,01   | <LD   | 0,29  | 0,00   | 15,35  | 0,00  | <LD   | 0,01  | 0,00   | 0,07  | 0,00   | 0,01   | 0,095 |
| <b>SLRS-5 - Certif.</b>     | -     | -     | 53,6  | -     | -      | 0,27  | -      | 0,006  | -     | 0,3   | -      | 14     | -     | -     | -     | -      | 0,081 | -      | -      | 0,093 |
| <b>Incerteza</b>            | -     | -     | 1,3   | -     | -      | 0,04  | -      | 0,0014 | -     | -     | -      | 0,5    | -     | -     | -     | -      | 0,006 | -      | -      | 0,006 |
| <b>SLRS-5 - Compilação</b>  |       | 1,24  | 53,8  | 0,02  | 0,0036 | 0,22  | 0,0098 | 0,007  | 0,005 | 0,32  | 0,0049 | 14,2   |       |       | 0,014 | 0,0039 | 0,083 | 0,0009 | 0,0136 | 0,093 |
| <b>BC1</b>                  | <LD   | <LD   | 0,042 | <LD   | <LD    | 0,007 | <LD    | <LD    | <LD   | 0,040 | <LD    | <LD    | <LD   | <LD   | 0,034 | 0,000  | <LD   | <LD    | <LD    | <LD   |
| <b>BC2</b>                  | <LD   | <LD   | 0,027 | <LD   | <LD    | 0,006 | <LD    | <LD    | <LD   | 0,151 | <LD    | 0,016  | <LD   | <LD   | 0,043 | <LD    | <LD   | <LD    | <LD    | <LD   |
| <b>BC3</b>                  | <LD   | <LD   | <LD   | <LD   | <LD    | 0,005 | <LD    | <LD    | <LD   | 0,096 | <LD    | <LD    | <LD   | <LD   | 0,034 | <LD    | <LD   | <LD    | <LD    | <LD   |
| <b>LD</b>                   | 0,654 | 0,012 | 0,009 | 0,004 | 0,008  | 0,004 | 0,001  | 0,004  | 0,070 | 0,001 | 0,000  | 0,009  | 0,001 | 0,005 | 0,001 | 0,000  | 0,002 | 0,001  | 0,005  | 0,002 |

Notas: “Dupl.” refere-se à análise em duplicata da amostral; “Inc.” refere-se à incerteza estimada a partir de dados históricos de Controle de Qualidade do laboratório e “Certif.” o valor de concentração certificado para o padrão. O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a média (x) mais 3 desvios-padrão (s) de dez medidas do branco (LD= x +3s). SLRS-5 – Compilação – Yeghicheyan *et al.* (2013).

**Tabela IV-3.** Concentrações de elementos traços nas amostras de rochas presentes nas principais feições geológicas de São Carlos.

| ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | R1     | R2    | R3    | R4    | R4    | R5-C1 | R5-C2 | R5-C2 | R5-C3  | R5-C4 | R5-C5 | R5-C6 | R6     | R8     | R9     | R10    | R11    | R12    | R13   | BRP-1  | BRP-1  | Inc. | B1   | B2   |
|--------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|------|------|------|
| <b>Li</b>                | 8,80   | 3,22  | 5,56  | 4,74  | 4,80  | 6,62  | 6,05  | 6,18  | 10,95  | 4,54  | 7,01  | 4,20  | 4,62   | 5,45   | 4,64   | 8,87   | 6,28   | 5,78   | 4,03  | 6,53   | 7,10   | 0,30 | <LD  | <LD  |
| <b>Be</b>                | 1,60   | 0,64  | 0,28  | 0,49  | 0,52  | 0,67  | 0,57  | 0,54  | 2,58   | 0,33  | 0,84  | 0,11  | 0,24   | 0,78   | 0,17   | 1,75   | 1,34   | 1,25   | 0,23  | 1,69   | 1,80   | 0,10 | <LD  | <LD  |
| <b>Sc</b>                | 24,43  | <LD   | 0,10  | 0,44  | 0,66  | 2,12  | 1,06  | 1,01  | 8,30   | 1,20  | 5,46  | <LD   | 9,28   | 19,88  | 11,88  | 21,59  | 25,67  | 23,96  | 0,82  | 25,74  | 28,50  | 0,80 | <LD  | <LD  |
| <b>V</b>                 | 384,49 | 13,47 | 19,12 | 13,62 | 14,16 | 94,21 | 51,18 | 50,53 | 211,80 | 18,44 | 22,80 | 6,13  | 137,12 | 305,03 | 200,93 | 296,84 | 477,10 | 418,87 | 31,63 | 392,18 | 391,00 | 7,00 | 0,07 | 0,02 |
| <b>Cr</b>                | 10,30  | 4,76  | 3,82  | 7,28  | 8,54  | 15,99 | 9,24  | 8,75  | 40,30  | 5,61  | 11,73 | 3,78  | 84,42  | 20,94  | 32,01  | 18,40  | 13,41  | 26,92  | 27,46 | 9,99   | 12,40  | 1,00 | 0,04 | 0,00 |
| <b>Co</b>                | 35,05  | 0,49  | 0,65  | 1,72  | 1,72  | 1,64  | 1,03  | 1,02  | 6,08   | 0,82  | 1,96  | 0,38  | 3,53   | 17,54  | 3,30   | 33,55  | 41,51  | 34,57  | 9,08  | 36,56  | 37,50  | 1,40 | <LD  | <LD  |
| <b>Ni</b>                | 20,53  | 1,37  | 2,21  | 3,72  | 3,86  | 7,95  | 4,30  | 4,37  | 32,25  | 3,76  | 9,82  | 0,66  | 22,04  | 15,38  | 7,18   | 26,75  | 27,77  | 27,55  | 2,56  | 21,16  | 23,40  | 0,90 | <LD  | <LD  |
| <b>Cu</b>                | 141,23 | 1,98  | 3,01  | 3,37  | 3,30  | 6,76  | 5,76  | 5,45  | 28,53  | 4,21  | 19,89 | 1,39  | 14,42  | 37,38  | 22,79  | 92,88  | 117,92 | 44,37  | 7,44  | 145,75 | 160,00 | 3,00 | <LD  | <LD  |
| <b>Zn</b>                | 167,46 | 6,99  | 4,74  | 9,98  | 11,01 | 9,93  | 7,51  | 6,25  | 36,69  | 5,86  | 14,29 | 2,97  | 25,32  | 67,91  | 21,88  | 161,66 | 147,51 | 142,35 | 5,79  | 161,45 | 142,00 | 2,00 | 0,03 | <LD  |
| <b>Ga</b>                | 21,87  | 1,57  | 2,30  | 2,90  | 3,05  | 5,93  | 3,90  | 3,99  | 23,63  | 3,16  | 7,67  | 1,05  | 20,05  | 17,96  | 16,22  | 24,05  | 21,63  | 22,81  | 3,40  | 22,52  | 24,80  | 0,60 | 0,00 | <LD  |
| <b>Rb</b>                | 38,69  | 19,69 | 4,36  | 30,30 | 32,03 | 10,51 | 7,72  | 8,07  | 27,95  | 9,99  | 20,14 | 12,14 | 1,38   | 0,94   | 0,49   | 45,38  | 25,29  | 21,90  | 1,56  | 33,28  | 35,40  | 1,00 | <LD  | <LD  |
| <b>Sr</b>                | 474,48 | 32,98 | 11,84 | 38,91 | 39,96 | 31,40 | 35,45 | 36,04 | 132,59 | 22,44 | 40,84 | 14,91 | 8,97   | 31,01  | 9,35   | 544,38 | 489,97 | 649,02 | 13,62 | 474,48 | 492,00 | 6,00 | 0,02 | <LD  |
| <b>Y</b>                 | 36,34  | 1,62  | 7,61  | 11,37 | 11,11 | 7,37  | 6,28  | 6,23  | 28,51  | 6,74  | 29,04 | 4,32  | 4,81   | 19,20  | 3,16   | 38,44  | 27,94  | 31,10  | 2,91  | 35,38  | 42,00  | 1,00 | 0,00 | <LD  |

Notas: “Dupl.” refere-se à análise em duplicata da amostral; “Inc.” refere-se à incerteza estimada a partir de dados históricos de Controle de Qualidade do laboratório e “Certif.” o valor de concentração certificado para o padrão. O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a média ( $\bar{x}$ ) mais 3 desvios-padrão ( $s$ ) de dez medidas do branco ( $LD = \bar{x} + 3s$ ). B refere-se às amostras controle. Anomalias de Ce e Eu identificadas como  $(Ce/Ce^*)_N$ , sendo N a indicação de valores normalizados pelo padrão internacional PAAS.

## APÊNDICE V

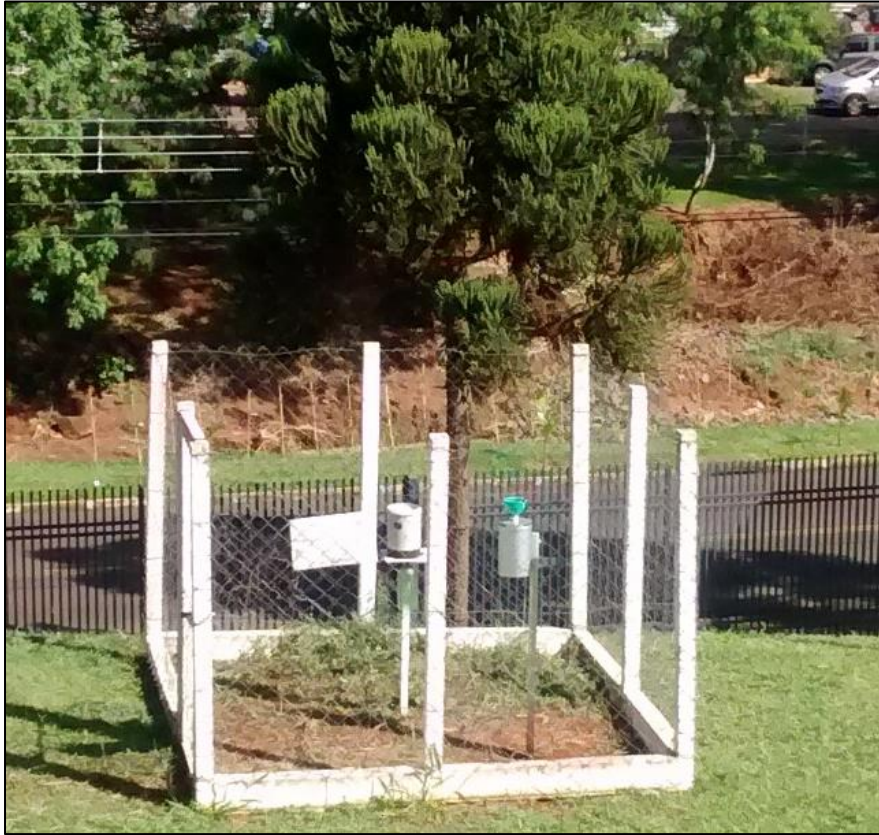
**Figura V-1.** Poços de abastecimento e etapas realizadas durante a amostragem de águas subterrâneas.

Autor (2019).

**Figura V-2.** Coletor de chuvas (Palmex®) instalado para estudo envolvendo isótopos estáveis da água.

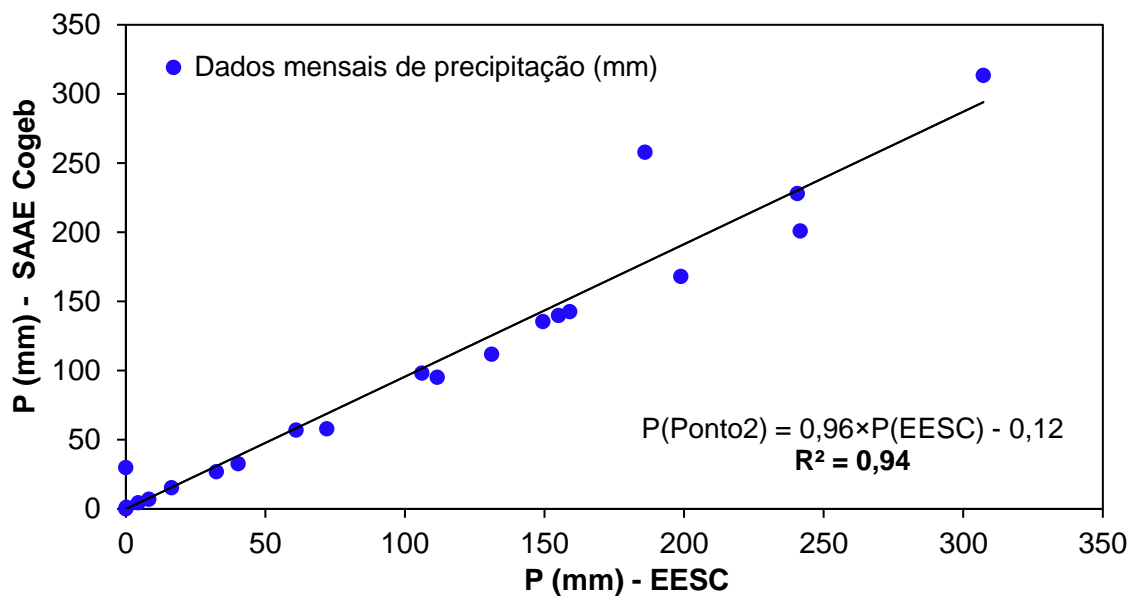
Autor (2019).

**Figura V-3.** Pluviógrafo e coletor de chuvas instalados na Escola de Engenharia de São Carlos (identificação: EESC).



Autor (2019).

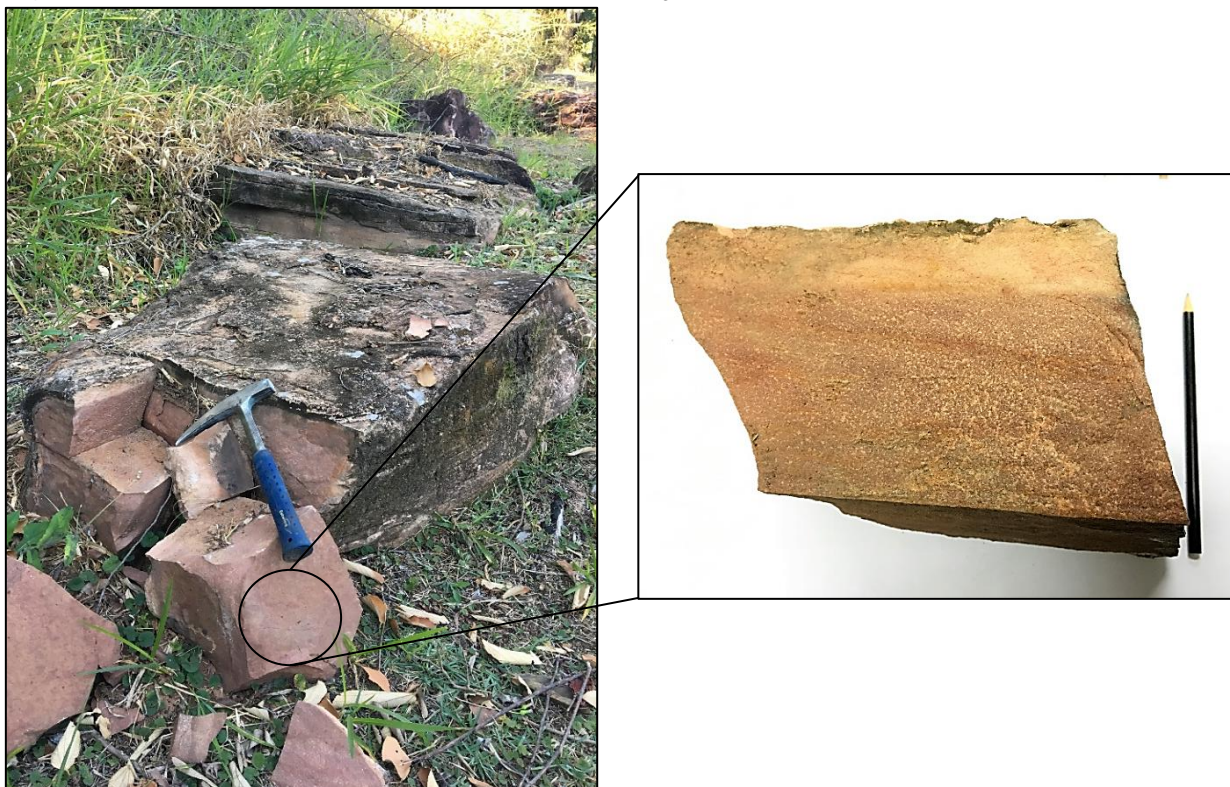
**Figura V-4.** Correlação entre os pluviômetros instalados no *campus* Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) e em outro ponto do município de São Carlos (identificação: SAAE Cogeb; coordenadas geográficas: -22.01289, -47.882672).



Autor (2019).

**APÊNDICE VI****Figura VI-1.** Afloramento de um perfil de basalto da Formação Serra Geral (amostra R1).

Autor (2019).

**Figura VI-2.** Matacões de arenito silicificado da Formação Botucatu (amostra R2).

Autor (2019).

**Figura VI-3.** Afloramento de um perfil de arenito Formação Botucatu (amostra R3).



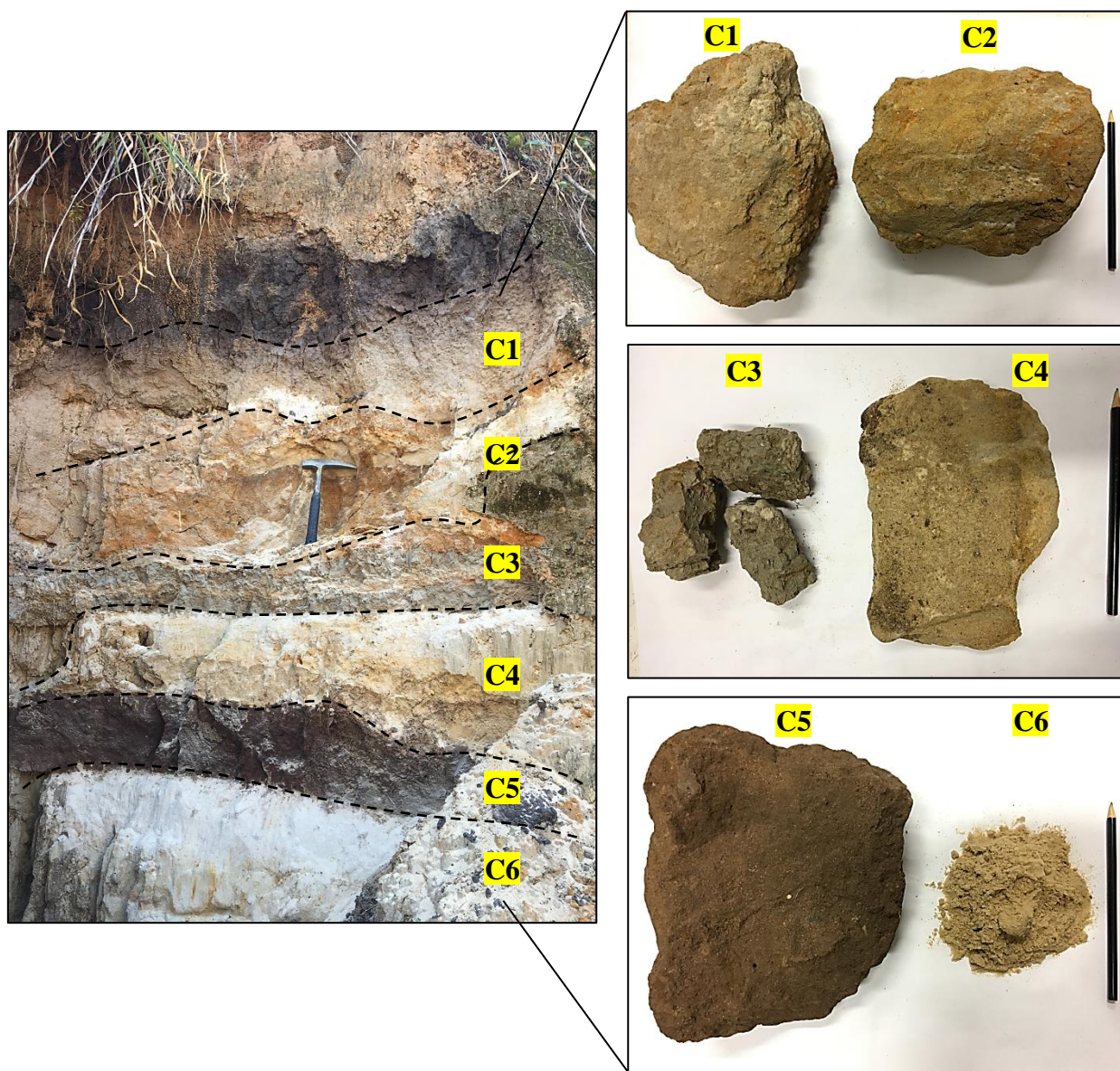
Autor (2019).

**Figura VI-4.** Afloramento de um perfil de arenito Formação Botucatu (amostra R4).



Autor (2019).

**Figura VI-5.** Afloramento de um perfil de sedimentos da Formação Piramboia (amostras subdivididas em R5-C1, R5-C2, R5-C3, R5-C4, R5-C5 e R5-C6).



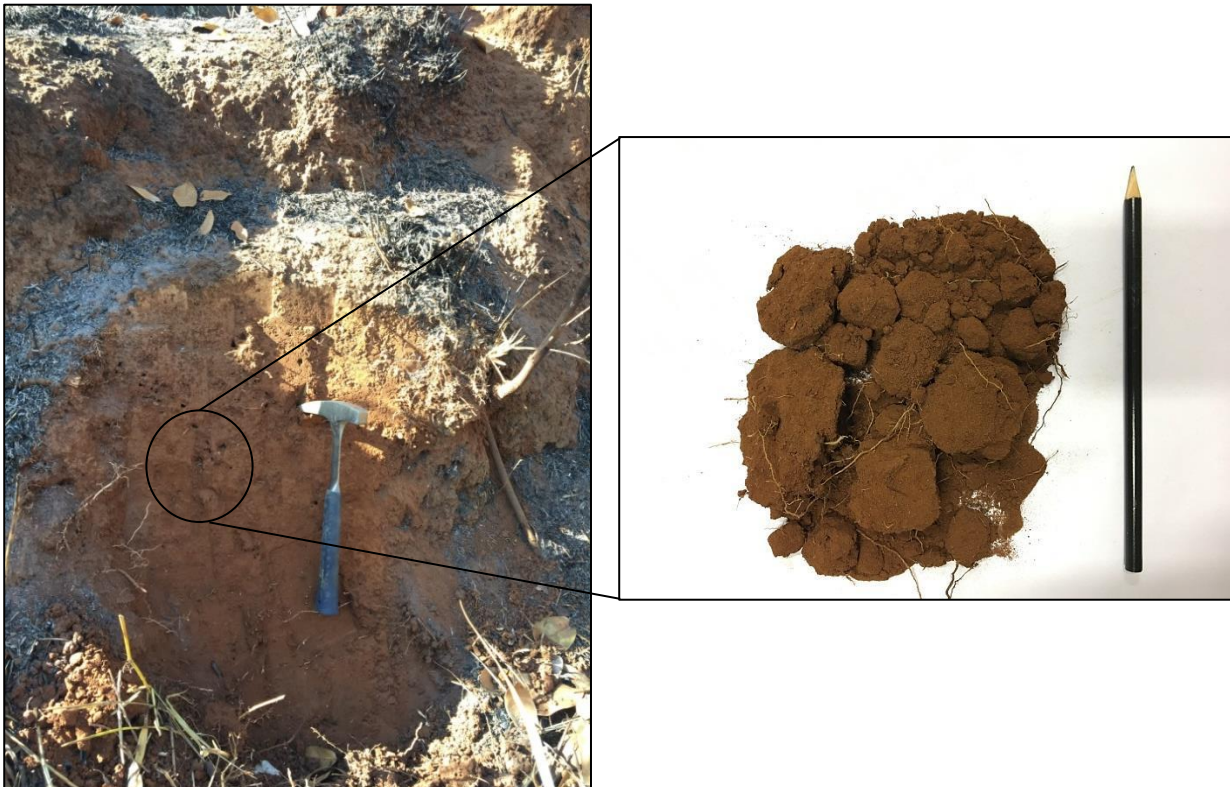
Autor (2019).

**Figura VI-6.** Afloramento de um perfil de sedimentos da Formação Itaqueri (amostra R6).



Autor (2019).

**Figura VI-7.** Perfil de solo (amostra R8).



Autor (2019).



**Figura VI-8.** Coleta de solo utilizando trado (amostra R9).



Autor (2019).

**Figura VI-9.** Amostra de basalto (R10).



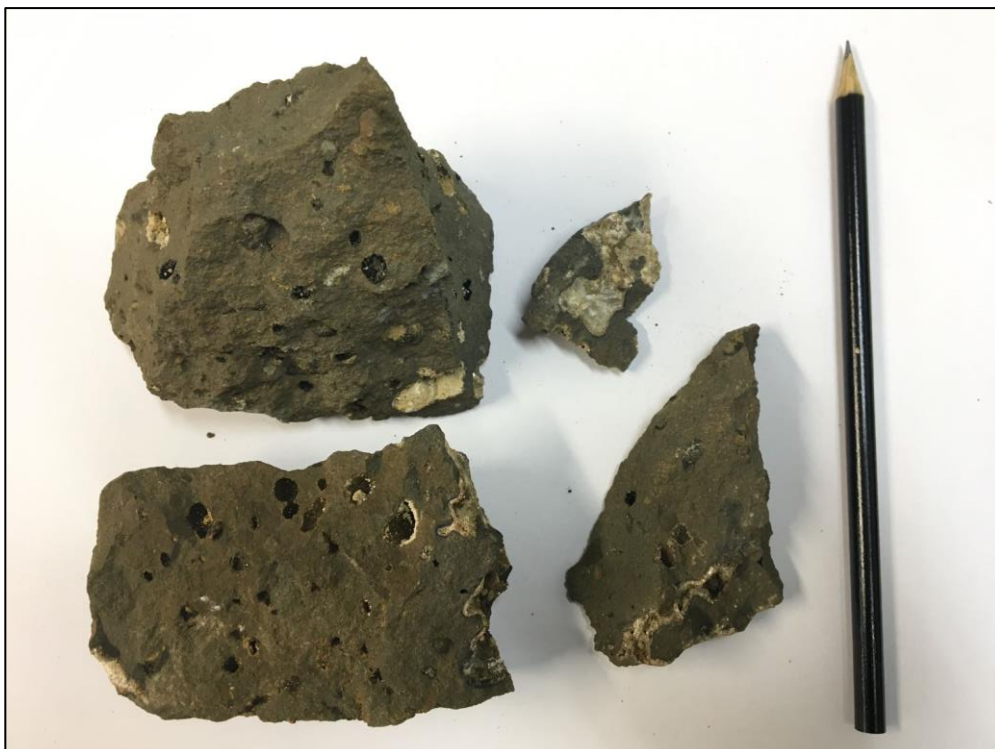
Autor (2019).

**Figura VI-10.** Amostra de basalto (R11).



Autor (2019).

**Figura VI-11.** Amostra de basalto (R11).



Autor (2019).

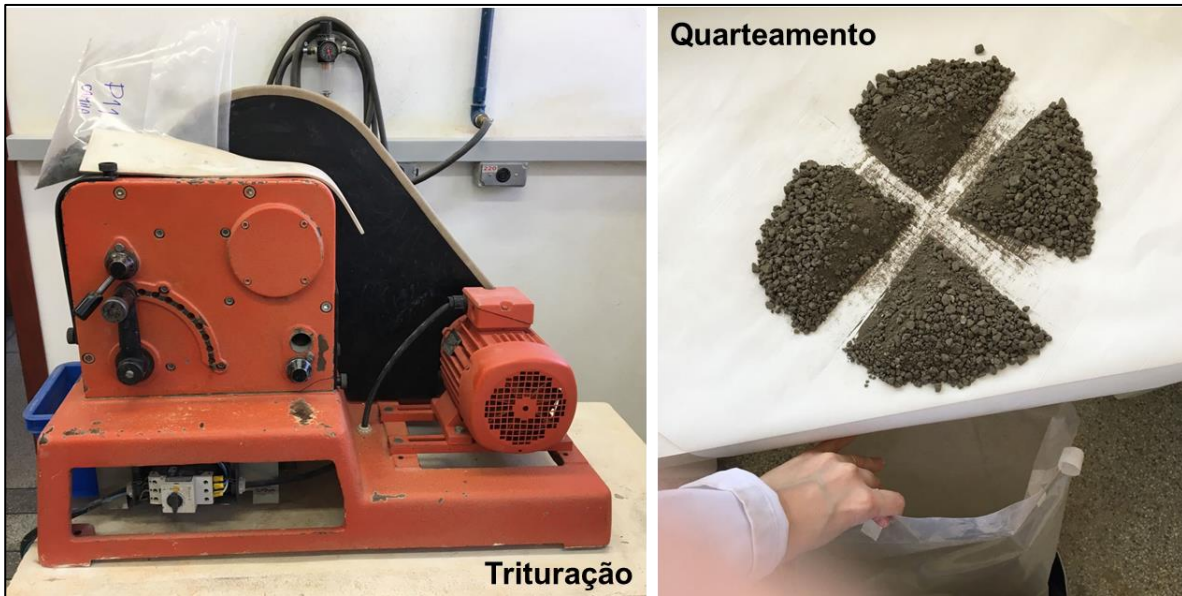
**Figura VI-12.** Amostra de sedimentos Cenozoicos (R13).



Autor (2019).

## APÊNDICE VII

**Figura VII-1.** Etapas do preparo amostral.



Autor (2019).

**Figura VII-1. Continuação.** Etapas do preparo amostral.



Autor (2019).

**Figura VII-2.** Amostras de rochas moídas após primeiras etapas do preparo amostral.



Autor (2019).

**Figura VII-3.** Preparo amostral após a moagem.



Autor (2019).

Figura VII-4. Procedimento de fusão das amostras.



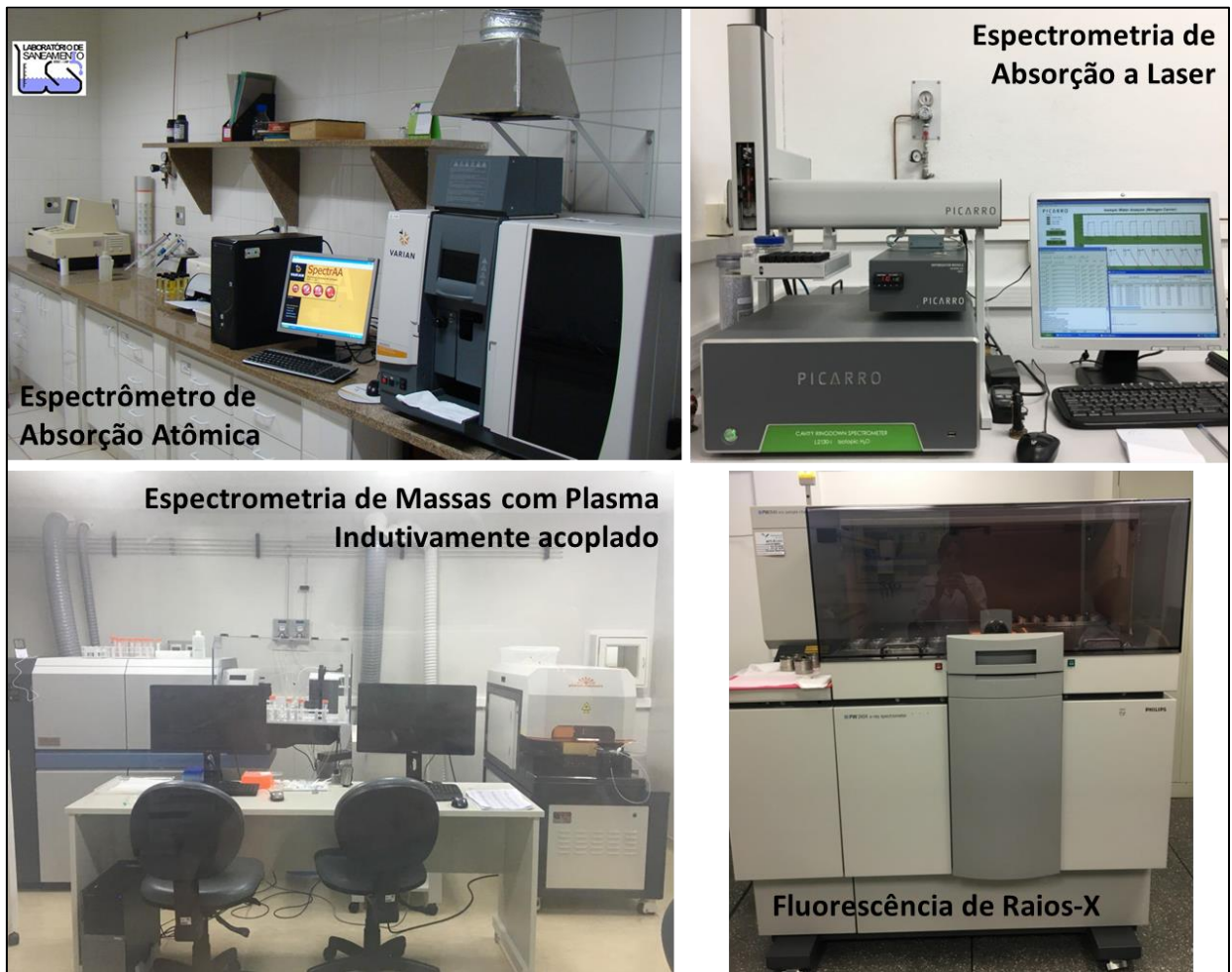
Autor (2019).

Figura VII-5. Pastilhas de vidro.



Autor (2019).

**Figura VII-6.** Equipamentos utilizados nas análises de amostras de água e rocha.



Autor (2019).

## APÊNDICE VIII

**Tabela VIII-1.** Parâmetros físico-químicos de 8 amostras de águas superficiais dos principais Córregos de São Carlos. Metais medidos por Espectrômetro de Absorção Atômica.

| <b>Amostra</b>     | <b>Data coleta</b>     | <b>CE</b>             | <b>pH</b>            | <b>Orp</b>                          | <b>T</b>                            | <b>OD sat</b>      | <b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> | <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> | <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b> | <b>F<sup>-</sup></b> | <b>Cl<sup>-</sup></b> | <b>Ca<sup>2+</sup></b> |
|--------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|
|                    |                        | $\mu\text{S cm}^{-1}$ |                      | mV                                  | $^{\circ}\text{C}$                  | $\text{mg L}^{-1}$ |                                    |                                    |                                    |                      |                       |                        |
| AS01               | 11/02/2019             | 87                    | 6,9                  | 88                                  | 24,3                                | 6,74               | 24,6                               | 0,0                                | 0,42                               | 0,15                 | 5,45                  | 6,60                   |
| AS02               | 11/02/2019             | 61                    | 6,8                  | 62                                  | 22,7                                | 7,56               | 17,2                               | 0,0                                | 0,49                               | 0,13                 | 2,15                  | 3,97                   |
| AS03               | 11/02/2019             | 40                    | 6,6                  | 106                                 | 22,5                                | 6,39               | 11,2                               | 0,0                                | 0,24                               | 0,12                 | 1,40                  | 3,06                   |
| AS04               | 11/02/2019             | 46                    | 6,8                  | 112                                 | 24,8                                | -                  | 14,2                               | 0,0                                | 0,11                               | 0,12                 | 1,55                  | 3,93                   |
| AS05               | 11/02/2019             | 120                   | 7,4                  | 87                                  | 28,3                                | -                  | 27,2                               | 9,5                                | 0,44                               | 0,23                 | 5,85                  | 7,21                   |
| AS06               | 11/02/2019             | 40                    | 6,9                  | 103                                 | 30,1                                | -                  | 16,2                               | 0,0                                | 1,47                               | 0,14                 | 0,65                  | 4,93                   |
| AS07               | 11/02/2019             | 463                   | 7,0                  | 9                                   | 27,7                                | 0,84               | 111,2                              | 37,0                               | 2,45                               | 0,61                 | 3,00                  | 32,51                  |
| AS08               | 11/02/2019             | 146                   | 5,4                  | 161                                 | 27,0                                | 5,88               | 6,9                                | 0,0                                | 0,78                               | 0,14                 | 9,60                  | 4,05                   |
| <b>Data coleta</b> | <b>Mg<sup>2+</sup></b> | <b>Na<sup>+</sup></b> | <b>K<sup>+</sup></b> | <b>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> | <b>N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b> | <b>Pb</b>          | <b>Mn</b>                          | <b>Fe</b>                          | <b>Zn</b>                          | <b>Ba</b>            | <b>Al</b>             |                        |
|                    | $\text{mg L}^{-1}$     |                       |                      |                                     |                                     |                    |                                    |                                    |                                    |                      |                       |                        |
| AS01               | 11/02/2019             | 1,45                  | 5,50                 | 3,00                                | 1,79                                | 0,051              | < 0,01                             | < 0,003                            | 0,220                              | < 0,02               | < 0,005               | < 0,01                 |
| AS02               | 11/02/2019             | 1,20                  | 4,50                 | 2,00                                | 1,72                                | 0,0135             | < 0,01                             | < 0,003                            | 0,330                              | < 0,02               | < 0,005               | < 0,01                 |
| AS03               | 11/02/2019             | 0,61                  | 2,00                 | 1,00                                | 0,69                                | 0,006              | < 0,01                             | < 0,003                            | 0,150                              | < 0,02               | 0,250                 | < 0,01                 |
| AS04               | 11/02/2019             | 0,85                  | 3,00                 | 1,00                                | 0,57                                | 0,0055             | < 0,01                             | < 0,003                            | 0,260                              | < 0,02               | 0,450                 | < 0,01                 |
| AS05               | 11/02/2019             | 1,89                  | 7,50                 | 3,50                                | 2,49                                | 0,067              | < 0,01                             | < 0,003                            | 0,390                              | < 0,02               | 1,700                 | < 0,01                 |
| AS06               | 11/02/2019             | 1,19                  | 1,00                 | 1,00                                | 0,25                                | 0,004              | < 0,01                             | < 0,003                            | < 0,005                            | < 0,02               | 0,500                 | < 0,01                 |
| AS07               | 11/02/2019             | 2,78                  | 40,00                | 11,00                               | 3,32                                | 0,011              | < 0,01                             | < 0,003                            | 4,665                              | < 0,02               | 0,750                 | < 0,01                 |
| AS08               | 11/02/2019             | 3,09                  | 12,00                | 6,00                                | 9,88                                | 0,0055             | < 0,01                             | < 0,003                            | 0,310                              | < 0,02               | 0,900                 | < 0,01                 |



## APÊNDICE IX

**Tabela IX-1.** Monitoramento de parâmetros físico-químicos de amostras de águas subterrâneas coletadas no poço de abastecimento Azulville. Metais medidos por Espectrômetro de Absorção Atômica.

| AZULVILLE         | CE                             | pH               | ORP             | T              | ODsat                          | Turbidez                       | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | F <sup>-</sup>  | Cl <sup>-</sup> | COD   |
|-------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-------|
|                   | μS cm <sup>-1</sup>            |                  | mV              | °C             | %                              | NTU                            | ..... mg L <sup>-1</sup> ..... |                               |                               |                 |                 |       |
| 19/09/2016        | 46                             | 5,7              | 92              | 17,6           | -                              | 0,01                           | 9,8                            | 1,00                          | 0,19                          | 0,18            | 0,77            | 5,85  |
| 23/08/2017        | 36                             | 5,6              | 274             | 16,8           | -                              | 0,00                           | 9,8                            | 1,00                          | 0,19                          | 0,06            | 1,50            | 1,68  |
| <b>23/08/2017</b> | -                              | -                | -               | -              | -                              | -                              | -                              | <b>&lt;0,10</b>               |                               | <b>&lt;0,10</b> | <b>1,10</b>     | -     |
| 06/12/2017        | 41                             | 6,0              | -               | -              | -                              | -                              | -                              | -                             | -                             | -               | -               | -     |
| 12/04/2018        | 40                             | 5,3              | 225             | 22,0           | 76                             | -                              | 10,5                           | 0,00                          | 0,14                          | 0,07            | 1,10            | -     |
| 25/08/2018        | 41                             | 5,2              | 372             | 22,1           | 77                             | -                              | 11,2                           | 0,00                          | 0,24                          | 0,22            | 1,10            | -     |
| Média             | 41                             | 5,5              | 241             | 19,6           | 76                             | -                              | 10,3                           | 0,50                          | 0,19                          | 0,13            | 1,12            | 5,85  |
| Dpad              | 4                              | 0,2              | 117             | 2,9            | 1                              | -                              | 0,7                            | 0,58                          | 0,04                          | 0,08            | 0,30            | 0,06  |
| AZULVILLE         | Ca <sup>2+</sup>               | Mg <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | Pb                             | Mn                            | Fe                            | Zn              | Ba              | Al    |
|                   | ..... mg L <sup>-1</sup> ..... |                  |                 |                |                                |                                |                                |                               |                               |                 |                 |       |
| 19/09/2016        | 2,69                           | 1,47             | 0,80            | 1,77           | 1,18                           | 0,003                          | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | <0,002          | <0,005          | <0,01 |
| 23/08/2017        | 2,47                           | 1,47             | 1,00            | 2,40           | 1,33                           | 0,000                          | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | <0,002          | <0,005          | <0,01 |
| <b>23/08/2017</b> | <b>3,00</b>                    | <b>1,50</b>      | <b>1,0</b>      | <b>2,40</b>    | <b>1,21</b>                    | -                              | -                              | -                             | -                             | -               | -               | -     |
| 06/12/2017        | -                              | -                | -               | -              | <b>1,26</b>                    | -                              | -                              | -                             | -                             | -               | -               | -     |
| 12/04/2018        | 2,74                           | 1,50             | 1,05            | 2,45           | 1,45                           | <0,002                         | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | 0,009           | <0,005          | <0,01 |
| 25/08/2018        | 2,50                           | 1,27             | 0,80            | 2,00           | 1,38                           | <0,002                         | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | 0,008           | <0,005          | <0,01 |
| Média             | 2,60                           | 1,43             | 0,91            | 2,15           | 1,32                           | 0,001                          | -                              | -                             | -                             | -               | -               | -     |
| Dpad              | 0,14                           | 0,11             | 0,13            | 0,33           | 0,10                           | 0,002                          | -                              | -                             | -                             | -               | -               | -     |

Nota: Símbolo “-” indica que a análise não foi realizada ou que a média e desvio padrão (Dpad) não foram calculados devido aos dados insuficientes. Valores em vermelho indica análise realizada sem filtração prévia. Valores em negrito indicam determinações por Cromatografia gasosa (*Ruhr Universität*), utilizadas para comparação e validação dos resultados. Os valores em negrito não foram utilizados para cálculo da Média e Dpad.

**Tabela IX-2.** Monitoramento de parâmetros físico-químicos de amostras de águas subterrâneas coletadas no poço de abastecimento Cidade Aracy. Metais medidos por Espectrômetro de Absorção Atômica.

| CIDADE ARACY      | CE                             | pH               | ORP             | T              | ODsat                          | Turbidez                       | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | F <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | COD   |
|-------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|-------|
|                   | μS cm <sup>-1</sup>            |                  | mV              | °C             | %                              | NTU                            | ..... mg L <sup>-1</sup> ..... |                               |                               |                |                 |       |
| 28/09/2016        | 85                             | 6,1              | 175             | 19,7           | -                              | <0,50                          | 28,1                           | 1,00                          | 0,75                          | 0,32           | 0,00            | 6,72  |
| 23/08/2017        | 70                             | 6,3              | 242             | 18,8           | -                              | <0,50                          | 24,2                           | 1,00                          | 1,76                          | 0,28           | 0,70            | 7,12  |
| <b>23/08/2017</b> | -                              | -                | -               | -              | -                              | -                              | -                              | <b>&lt;0,10</b>               | -                             | <b>0,10</b>    | <b>0,20</b>     | -     |
| 06/12/2017        | 73                             | 6,1              | -               | 24,2           | -                              | -                              | -                              | -                             | -                             | -              | -               | -     |
| 17/04/2018        | 72                             | 6,2              | 246             | 24,1           | 90                             | -                              | 32,2                           | 0,00                          | 1,16                          | 0,24           | 0,05            | -     |
| 25/09/2018        | 72                             | 5,9              | 285             | 24,1           | 90                             | -                              | 34,0                           | 0,00                          | 1,75                          | 0,31           | 0,20            | -     |
| Média             | 74                             | 6,1              | 237             | 22,2           | 90                             | <0,50                          | 29,6                           | 0,50                          | 1,35                          | 0,29           | 0,24            | 6,92  |
| Dpad              | 6                              | 0,1              | 46              | 2,7            | 0                              | <0,50                          | 4,4                            | 0,58                          | 0,49                          | 0,03           | 0,32            | 0,28  |
| CIDADE ARACY      | Ca <sup>2+</sup>               | Mg <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | Pb                             | Mn                            | Fe                            | Zn             | Ba              | Al    |
|                   | ..... mg L <sup>-1</sup> ..... |                  |                 |                |                                |                                |                                |                               |                               |                |                 |       |
| 28/09/2016        | 7,00                           | 1,53             | 1,03            | 3,10           | 0,26                           | 0,004                          | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | <0,002         | <0,005          | <0,01 |
| 23/08/2017        | 12,80                          | 2,92             | 1,20            | 3,70           | 0,39                           | <0,002                         | 0,01                           | <0,003                        | <0,005                        | <0,002         | <0,005          | <0,01 |
| <b>23/08/2017</b> | <b>9,10</b>                    | <b>1,60</b>      | <b>1,30</b>     | <b>3,90</b>    | <b>0,29</b>                    | -                              | -                              | -                             | -                             | -              | -               | -     |
| 06/12/2017        | -                              | -                | -               | -              | <b>0,84</b>                    | -                              | -                              | -                             | -                             | -              | -               | -     |
| 17/04/2018        | 7,82                           | 1,44             | 1,20            | 3,85           | 0,62                           | <0,002                         | -                              | -                             | -                             | -              | -               | -     |
| 25/09/2018        | 7,85                           | 1,42             | 1,10            | 3,20           | 0,32                           | 0,000                          | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | 0,005          | <0,005          | 0,16  |
| Média             | 8,87                           | 1,83             | 1,13            | 3,46           | 0,40                           | <0,002                         | -                              | -                             | -                             | -              | -               | -     |
| Dpad              | 2,65                           | 0,73             | 0,08            | 0,37           | 0,24                           | 0,002                          | -                              | -                             | -                             | -              | -               | -     |

Nota: Símbolo “-” indica que a análise não foi realizada ou que a média e desvio padrão (Dpad) não foram calculados devido aos dados insuficientes. Valores em vermelho indica análise realizada sem filtração prévia. Valores em negrito indicam determinações por Cromatografia gasosa (*Ruhr Universität*), utilizadas para comparação e validação dos resultados. Os valores em negrito não foram utilizados para cálculo da Média e Dpad.

**Tabela IX-3.** Monitoramento de parâmetros físico-químicos de amostras de águas subterrâneas coletadas no poço de abastecimento Vila Alpes. Metais medidos por Espectrômetro de Absorção Atômica.

| VILA ALPES        | CE                             | pH               | ORP             | T              | ODsat                          | Turbidez                       | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | F <sup>-</sup>  | Cl <sup>-</sup> | COD   |
|-------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-------|
|                   | μS cm <sup>-1</sup>            |                  | mV              | °C             | %                              | NTU                            | ..... mg L <sup>-1</sup> ..... |                               |                               |                 |                 |       |
| 19/08/2016        | 35                             | 5,2              | 166             | 17,9           | -                              | <0,50                          | 6,8                            | 1,00                          | 0,09                          | 0,11            | 0,23            | 4,35  |
| 23/08/2017        | 27                             | 6,4              | 258             | 17,3           | -                              | <0,50                          | 5,6                            | 1,00                          | 0,09                          | 0,17            | 1,00            | 1,02  |
| <b>23/08/2017</b> | -                              | -                | -               | -              | -                              | -                              | -                              | <b>&lt;0,10</b>               | -                             | <b>&lt;0,10</b> | <b>0,50</b>     | -     |
| 06/12/2017        | 29                             | 5,9              | -               | -              | -                              | -                              | -                              | 0,00                          | -                             | -               | -               | -     |
| 25/09/2018        | 30                             | 5,0              | 394             | 22,7           | 82                             | -                              | 8,8                            | 0,00                          | 0,00                          | 0,09            | 0,03            | 0,30  |
| Média             | 31                             | 5,6              | 273             | 19,3           | -                              | <0,50                          | 7,0                            | 0,50                          | 0,06                          | 0,12            | 0,42            | 1,89  |
| Dpad              | 3                              | 0,6              | 114             | 3,0            | -                              | <0,50                          | 1,6                            | 0,58                          | 0,05                          | 0,04            | 0,51            | 2,16  |
| VILA ALPES        | Ca <sup>2+</sup>               | Mg <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | Pb                             | Mn                            | Fe                            | Zn              | Ba              | Al    |
|                   | ..... mg L <sup>-1</sup> ..... |                  |                 |                |                                |                                |                                |                               |                               |                 |                 |       |
| 19/08/2016        | 1,30                           | 0,32             | 0,37            | 2,70           | 0,95                           | 0,003                          | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | <0,002          | <0,005          | <0,01 |
| 23/08/2017        | 1,18                           | 0,90             | 0,60            | 3,40           | 0,99                           | <0,002                         | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | <0,002          | <0,005          | <0,01 |
| <b>23/08/2017</b> | <b>1,80</b>                    | <b>0,90</b>      | <b>1,0</b>      | <b>3,5</b>     | <b>0,86</b>                    | -                              | -                              | -                             | -                             | -               | -               | -     |
| 06/12/2017        | -                              | -                | -               | -              | <b>0,96</b>                    | -                              | -                              | -                             | -                             | -               | -               | -     |
| 25/09/2018        | 0,93                           | 0,76             | 0,40            | 3,20           | 1,01                           | -                              | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | 0,002           | <0,005          | <0,01 |
| Média             | 1,14                           | 0,66             | 0,46            | 3,10           | 0,98                           | 0,002                          | -                              | -                             | -                             | -               | -               | -     |
| Dpad              | 0,19                           | 0,30             | 0,13            | 0,36           | 0,03                           | 0,002                          | -                              | -                             | -                             | -               | -               | -     |

Nota: Símbolo “-” indica que a análise não foi realizada ou que a média e desvio padrão (Dpad) não foram calculados devido aos dados insuficientes. Valores em vermelho indica análise realizada sem filtração prévia. Valores em negrito indicam determinações por Cromatografia gasosa (*Ruhr Universität*), utilizadas para comparação e validação dos resultados. Os valores em negrito não foram utilizados para cálculo da Média e Dpad.

**Tabela IX-4.** Monitoramento de parâmetros físico-químicos de amostras de águas subterrâneas coletadas no poço de abastecimento Vital Brasil. Metais medidos por Espectrômetro de Absorção Atômica.

| VITAL BRASIL      | CE                             | pH               | ORP             | T              | ODsat                          | Turbidez                       | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | F <sup>-</sup>  | Cl <sup>-</sup> | COD   |
|-------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-------|
|                   | μS cm <sup>-1</sup>            |                  | mV              | °C             | %                              | NTU                            | ..... mg L <sup>-1</sup> ..... |                               |                               |                 |                 |       |
| 19/09/2016        | 42                             | 5,9              | 216             | 17,8           | -                              | 0,02                           | 15,4                           | 1,00                          | 0,27                          | 0,21            | 1,20            | 6,47  |
| 12/01/2017        | 69                             | 5,3              | 193             | 17,4           | -                              | 0,30                           | 18,1                           | 0,00                          | 0,17                          | 0,14            | 1,60            | 4,07  |
| 23/08/2017        | 71                             | 6,3              | 251             | 16,9           | -                              | 0,14                           | 16,8                           | 1,00                          | 0,49                          | 0,21            | 2,40            | 4,26  |
| <b>23/08/2017</b> | -                              | -                | -               | -              | -                              | -                              | -                              | <b>&lt;0,10</b>               | -                             | <b>&lt;0,10</b> | <b>1,90</b>     | -     |
| 06/12/2017        | -                              | 6,3              | -               | -              | -                              | -                              | -                              | -                             | -                             | -               | -               | -     |
| 12/04/2018        | 49                             | 5,9              | 199             | 22,5           | 74                             | <0,50                          | 18,9                           | 0,00                          | 0,53                          | 0,14            | 2,10            | -     |
| 25/09/2018        | 72                             | 5,6              | 316             | 22,3           | 84                             | -                              | 20,7                           | 0,00                          | 0,51                          | 0,15            | 1,60            | -     |
| Média             | 61                             | 5,8              | 235             | 19,4           | 79                             | 0,12                           | 18,0                           | 0,40                          | 0,39                          | 0,17            | 1,78            | 4,93  |
| Dpad              | 14                             | 0,4              | 51              | 2,8            | 7                              | 0,14                           | 2,0                            | 0,55                          | 0,16                          | 0,04            | 0,47            | 1,33  |
| VITAL BRASIL      | Ca <sup>2+</sup>               | Mg <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | Pb                             | Mn                            | Fe                            | Zn              | Ba              | Al    |
|                   | ..... mg L <sup>-1</sup> ..... |                  |                 |                |                                |                                |                                |                               |                               |                 |                 |       |
| 19/09/2016        | 4,57                           | 2,91             | 1,70            | 1,30           | 2,18                           | 0,003                          | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | <0,002          | <0,005          | <0,01 |
| 12/01/2017        | 5,54                           | 2,70             | 1,90            | 1,50           | 2,68                           | 0,004                          | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | 0,003           | <0,005          | <0,01 |
| 23/08/2017        | 5,70                           | 3,27             | 2,30            | 2,10           | 3,08                           | <0,002                         | 0,02                           | <0,003                        | <0,005                        | 0,003           | <0,005          | <0,01 |
| <b>23/08/2017</b> | <b>5,90</b>                    | <b>2,90</b>      | <b>2,40</b>     | <b>2,10</b>    | <b>2,89</b>                    | -                              | -                              | -                             | -                             | -               | -               | -     |
| 06/12/2017        | -                              | -                | -               | -              | <b>6,68</b>                    | -                              | -                              | -                             | -                             | -               | -               | -     |
| 12/04/2018        | 6,57                           | 3,36             | 2,75            | 2,75           | 4,88                           | <0,002                         | 0,02                           | <0,003                        | <0,005                        | 0,007           | <0,005          | <0,01 |
| 25/09/2018        | 5,07                           | 2,65             | 2,00            | 1,60           | 2,76                           | <0,002                         | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | 0,007           | <0,005          | <0,01 |
| Média             | 5,49                           | 2,98             | 2,13            | 1,85           | 3,71                           | 0,001                          | -                              | -                             | -                             | -               | -               | -     |
| Dpad              | 0,75                           | 0,32             | 0,41            | 0,58           | 1,73                           | 0,002                          | -                              | -                             | -                             | -               | -               | -     |

Nota: Símbolo “-” indica que a análise não foi realizada ou que a média e desvio padrão (Dpad) não foram calculados devido aos dados insuficientes. Valores em vermelho indica análise realizada sem filtração prévia. Valores em negrito indicam determinações por Cromatografia gasosa (*Ruhr Universität*), utilizadas para comparação e validação dos resultados. Os valores em negrito não foram utilizados para cálculo da Média e Dpad.

**Tabela IX-5.** Monitoramento de parâmetros físico-químicos de amostras de águas subterrâneas coletadas no poço de abastecimento Tutóia do Vale. Metais medidos por Espectrômetro de Absorção Atômica.

| TUTÓIA DO VALE    | CE                             | pH               | ORP             | T              | ODsat                          | Turbidez                       | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | F <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | COD   |
|-------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|-------|
|                   | μS cm <sup>-1</sup>            |                  | mV              | °C             | %                              | NTU                            | ..... mg L <sup>-1</sup> ..... |                               |                               |                |                 |       |
| 26/10/2016        | 37                             | 5,0              | 219             | 18,7           | -                              | <0,50                          | 2,5                            | 1,00                          | 0,25                          | 0,18           | 0,73            | 0,36  |
| 12/01/2017        | 37                             | 4,1              | 556             | 19,0           | -                              | <0,50                          | 3,0                            | 0,00                          | 0,06                          | 0,57           | 2,37            | 0,87  |
| 23/08/2017        | -                              | 5,3              | 272             | 17,9           | -                              | 0,01                           | 3,9                            | 0,00                          | 0,16                          | 0,16           | 1,30            | 0,44  |
| <b>23/08/2017</b> | -                              | -                | -               | -              | -                              | -                              | -                              | <b>&lt; 0,10</b>              | -                             | <b>0,10</b>    | <b>0,90</b>     | -     |
| 06/12/2017        | 37                             | 5,5              | -               | -              | -                              | -                              | -                              | -                             | -                             | -              | -               | -     |
| 17/04/2018        | 66                             | 4,2              | 809             | 23,1           | 82                             | <0,50                          | 5,1                            | 0,00                          | <b>0,00</b>                   | 0,10           | 0,90            | -     |
| 25/09/2018        | 46                             | 4,5              | 850             | 23,3           | 84                             | -                              | 4,5                            | 0,00                          | 0,15                          | 0,06           | 1,10            | -     |
| Média             | 47                             | 4,6              | 541             | 20,4           | 83                             | <0,50                          | 3,8                            | 0,20                          | 0,12                          | 0,21           | 1,28            | 0,56  |
| Dpad              | 13                             | 0,6              | 293             | 2,6            | 1                              | 0,01                           | 1,1                            | 0,45                          | 0,09                          | 0,20           | 0,64            | 0,28  |
| TUTÓIA DO VALE    | Ca <sup>2+</sup>               | Mg <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | Pb                             | Mn                            | Fe                            | Zn             | Ba              | Al    |
|                   | ..... mg L <sup>-1</sup> ..... |                  |                 |                |                                |                                |                                |                               |                               |                |                 |       |
| 26/10/2016        | 1,28                           | 0,87             | 0,55            | 1,75           | 1,72                           | 0,002                          | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | <0,002         | <0,005          | <0,01 |
| 12/01/2017        | 1,23                           | 0,91             | 2,07            | 1,90           | 1,78                           | 0,005                          | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | 0,004          | <0,005          | <0,01 |
| 23/08/2017        | 1,13                           | 1,16             | 0,90            | 2,50           | 1,98                           | <b>0,000</b>                   | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | <0,002         | <0,005          | <0,01 |
| <b>23/08/2017</b> | <b>2,70</b>                    | <b>0,60</b>      | <b>0,90</b>     | <b>2,70</b>    | <b>1,83</b>                    | -                              | -                              | -                             | -                             | -              | -               | -     |
| 06/12/2017        | -                              | -                | -               | -              | <b>2,18</b>                    | -                              | <0,01                          | -                             | -                             | -              | -               | -     |
| 17/04/2018        | 1,43                           | 1,14             | 1,00            | 2,70           | 2,26                           | <b>0,000</b>                   | <0,01                          | -                             | -                             | 0,002          | -               | -     |
| 25/09/2018        | 1,19                           | 1,26             | 0,90            | 2,30           | 2,63                           | <b>0,000</b>                   | <0,01                          | <0,003                        | <0,005                        | 0,001          | <0,005          | <0,01 |
| Média             | 1,25                           | 1,07             | 1,08            | 2,23           | 2,09                           | 0,001                          | -                              | -                             | -                             | -              | -               | -     |
| Dpad              | 0,12                           | 0,17             | 0,58            | 0,40           | 0,34                           | 0,002                          | -                              | -                             | -                             | -              | -               | -     |

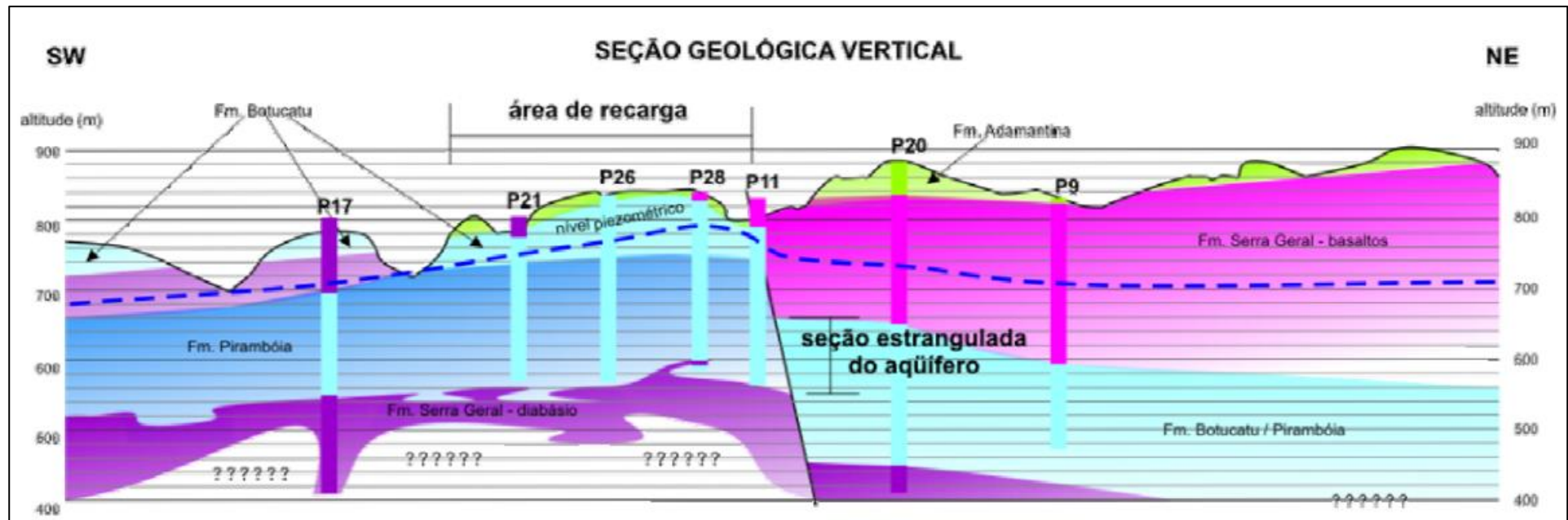
Nota: Símbolo “-” indica que a análise não foi realizada ou que a média e desvio padrão (Dpad) não foram calculados devido aos dados insuficientes. Valores em vermelho indica análise realizada sem filtração prévia. Valores em negrito indicam determinações por Cromatografia gasosa (*Ruhr Universität*), utilizadas para comparação e validação dos resultados. Os valores em negrito não foram utilizados para cálculo da Média e Dpad.



**ANEXOS**

## ANEXO I

**Figura I-1.** Seção geológica vertical na direção SW-NE, cuja localização está indicada na Figura 5, com a indicação dos perfis dos poços, nível piezométrico, área de recarga e seção estrangulada do Aquífero Guarani.

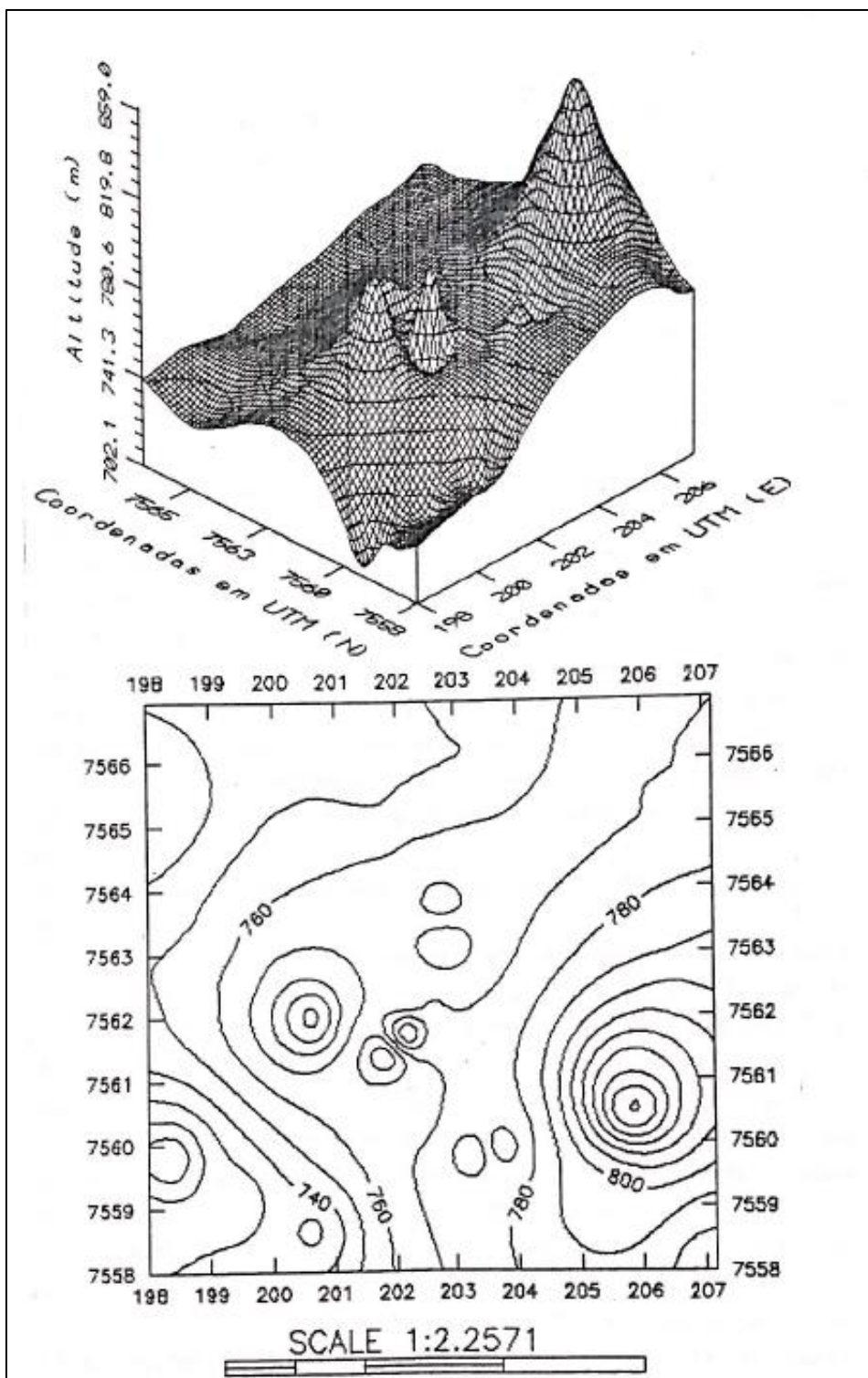


Autor: Perroni (2005).



## ANEXO II

**Figura II-1.** Representação do comportamento do nível piezométrico do aquífero Guarani (Formação Botucatu).



Fonte: Pfeiffer (1993).



