

Caracterização hidrogeoquímica de águas subterrâneas utilizadas para abastecimento público na porção nordeste do Sistema Aquífero Guarani

Hydrogeochemical characterization of groundwater for public supply in the Northeastern portion of the Guarani Aquifer System

Camila Marcon de Carvalho Leite^{1*} , Edson Wendland¹ , Didier Gastmans² 

RESUMO

O Sistema Aquífero Guarani (SAG) compreende um dos mais importantes aquíferos do mundo, tanto pela grande reserva quanto pela qualidade de suas águas subterrâneas. Entretanto, nem todas as regiões, nas quais o SAG é utilizado no abastecimento público, possuem estudos a respeito do quimismo de suas águas e de sua associação com a geologia. Este trabalho apresenta a caracterização hidrogeoquímica das águas subterrâneas do SAG utilizadas no abastecimento público em São Carlos, São Paulo, região nordeste do SAG, por meio de amostras provenientes de 27 poços tubulares profundos. A captação de água subterrânea é proveniente principalmente do SAG. Entretanto, também é possível verificar a presença das formações Botucatu, Piramboia, Serra Geral, Itaqueri, Adamantina e sedimentos cenozoicos. Apesar de pouco mineralizadas, verifica-se variabilidade iônica na composição das águas subterrâneas, evidenciada na distribuição espacial da condutividade elétrica na área de estudo. Os resultados hidroquímicos apontam para a existência de quatro fácies hidroquímicas: bicarbonatadas mistas, bicarbonatadas cálcicas, bicarbonatadas sódicas e sódica fluoretada, em ordem decrescente de representatividade. A heterogeneidade geológica interfere na concentração de íons na água, por meio da dissolução mineral, e possibilita a mistura das águas subterrâneas. A análise de componentes principais constatou que 62,7% da variabilidade total do conjunto amostral é explicada, principalmente, por dois fatores. O primeiro grupo de variáveis representa 38,7% da variabilidade, atribuída principalmente aos íons provenientes da dissolução de minerais (HCO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+}) e aos parâmetros relacionados a esse processo (pH e condutividade elétrica). O segundo revelou 24% da variabilidade total, que pode estar associado a origens antrópicas, como a presença dos íons Cl^- , N-NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- e K^+ .

Palavras-chave: fácies hidroquímicas; processos evolutivos geoquímicos; análise de componentes principais; diagrama de Piper; parâmetros da água.

ABSTRACT

The Guarani Aquifer System (GAS) comprises one of the most important aquifers in the world due to its large water reserve and its groundwater quality. However, some regions that comprise the GAS groundwater for human supply are not thoroughly characterized on water chemistry and its relation with the local geology. This work presents the hydrogeochemical characterization of groundwater from the northeast region of the GAS used for human public supply in São Carlos (São Paulo, Brazil) based on samples from 27 deep boreholes. The groundwater exploration occurs mainly from GAS. However, it is also possible to verify the presence of the Botucatu, Piramboia, Serra Geral, Itaqueri, Adamantina, and Cenozoic sediments. Although little mineralized, there is a large ionic variability in the groundwater composition, also evidenced by spatial distribution of the electrical conductivity in the research area. These results explain four hydrochemical water types: mixed bicarbonate; calcium bicarbonate; sodium bicarbonate; and sodium fluoride, in decreasing order of representativeness. The concentration of ions in groundwater reflects the geological heterogeneity, through mineral dissolution and possible groundwater mixing. A Principal Component Analysis demonstrated that 62.7% of the total sample set variability is explained by two main factors. The first one represents 38.7% of the variability, mainly attributed to ions from minerals dissolution (HCO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+}) and parameters related to this process (pH and electrical conductivity). The second group showed 24.0% of the total variability, which may be associated with anthropic activities origins, such as the presence of Cl^- , N-NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , and K^+ .

Keywords: hydrochemical facies; geochemical evolutionary process; principal component analysis; Piper diagram; water parameters.

¹Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – São Carlos (SP), Brasil.

²Centro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Rio Claro (SP), Brasil.

*Autora correspondente: camilamcleite@gmail.com

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflito de interesses.

Financiamento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Chamada Universal 2016-3, nº 427579/2016-3) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (Projeto Temático, nº 2015/03806-1).

Recebido: 12/09/2018 - **Aceito:** 25/09/2019 - **Reg. ABES:** 20190087

INTRODUÇÃO

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 compõem 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 a precipitação, regidas 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, conseqüentemente, a sua caracterização química, geralmente estão associadas ao intemperismo produzido pelo CO₂ 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 1980 (GALLO; SINELU, 1980; SILVA, 1983). Entretanto, a possibilidade de sua conexão com outros aquíferos apenas começou a ser estudada com maior detalhamento recentemente (SRACEK; HIRATA, 2002; GASTMANS; CHANG; HUTCHEON, 2010; BONOTTO, 2012; HIRATA *et al.*, 2011; TAVARES *et al.*, 2015; IWASHITA; FRIEDEL; FERREIRA, 2018; MOLINA-KESCHER *et al.*, 2018; QUAGGIO *et al.*, 2018). Com essa atual linha de pesquisa, os pesquisadores têm buscado o entendimento sobre a evolução geoquímica, as anomalias químicas das águas subterrâneas e a interação entre aquíferos.

O SAG destaca-se por sua grande importância ambiental e socioeconômica. Em sua área de ocorrência, a população brasileira é estimada em 15 milhões de habitantes (OEA, 2009). No estado de São Paulo, o SAG é composto de 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 poucas mineralizadas da porção norte do SAG como os tipos: Ca/Ca-Mg-HCO₃, Na-HCO₃ e Na-HCO₃/Cl/SO₄. As interações água-rocha proporcionam a dissolução de plagioclásios e piroxênios, resultando na composição química das águas da região nordeste 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 CO₂ e à dissolução de minerais presentes nos evaporitos (ex: halita e gipso).

Este trabalho teve como objetivos principais a avaliação hidrogeoquímica e a classificação hidroquímica das águas subterrâneas utilizadas no abastecimento público do município de São Carlos, São Paulo. Essas informações poderão auxiliar na gestão do uso das águas subterrâneas na cidade, assim como identificar possíveis conexões existentes entre os diferentes aquíferos explorados na cidade (SAG, Sistema Aquífero Serra Geral — SASG e Sistema Aquífero Bauru — SAB), que podem resultar na mistura entre essas águas.

METODOLOGIA

Área de estudo

O município de São Carlos (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). Atualmente, a produção de água subterrânea utilizada para abastecimento público no município é 60% do total distribuído pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE SÃO CARLOS, 2017), sendo explorada, principalmente, do SAG e, em menores proporções, do SAB e do SASG.

O arcabouço geológico da cidade é constituído de sedimentos clásticos principalmente arenosos (Formação Botucatu e Piramboia), rochas ígneas basálticas (Formação Serra Geral) do Grupo São Bento, rochas sedimentares do Grupo Bauru (Formações Itaqueri e Adamantina, principalmente) e depósitos aluvionares cenozoicos (IPT, 2004).

O Grupo Bauru caracteriza-se por uma unidade litoestratigráfica representada por arenitos mal selecionados, granulometria de média a grosseira, com a presença de conglomeráticos basais, localizados nas partes mais elevadas do terreno, sendo representado, majoritariamente, pela Formação Itaqueri na área de estudo. A Formação Serra Geral compreende rochas efusivas (basaltos), localizadas em cotas intermediárias e nos fundos de vales. A Formação Botucatu corresponde a arenitos mais finos, bem selecionados, grãos arredondados de quartzo, caracterizada pela ocorrência de área de afloramento de 53 km², predominantemente em áreas planas na região sul do município de São Carlos. A Formação Piramboia não aflora na área de estudo, porém sua ocorrência é verificada em sub-superfície, representada por arenitos finos a grosseiros e até conglomeráticos, com grãos subarredondados de matriz argilosa (AGUIAR, 1989; BTA ENGENHARIA, 1998 *apud* PERRONI, 2005).

O SAG, majoritariamente intergranular, na área de estudo, é constituído das formações Botucatu e Piramboia, apresentando-se como livre ou semiconfinado.

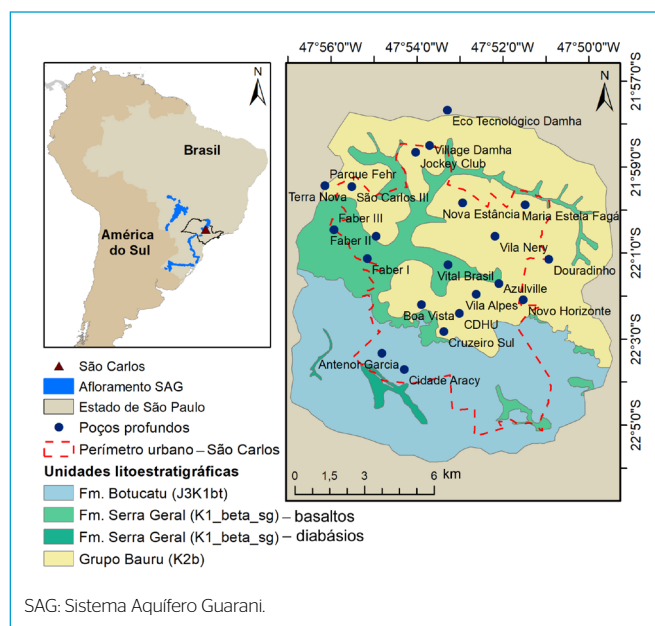


Figura 1 - Localização da área de estudo, mapa geológico de São Carlos, São Paulo, e suas unidades litoestratigráficas.

Este pode estar recoberto pelos basaltos da Formação Serra Geral em determinadas regiões, o que demonstra heterogeneidade geológica (PERRONI, 2005).

Os poços de captação de água subterrânea em São Carlos apresentam vazão específica média de 5,1 m³.h⁻¹.m⁻¹ (PERRONI, 2005) e estão distribuídos nas diferentes unidades litoestratigráficas (Figura 1). Entretanto, a maioria atinge o SAG (Formação Botucatu ou Piramboia) em profundidade. As águas captadas

podem ser compostas de uma mistura de águas dos aquíferos em subsuperfície, em razão da existência de regiões de confinamento e sobreposição de aquíferos.

Amostragem e caracterização de águas subterrâneas

Amostras de água subterrânea bruta foram coletadas em 27 poços tubulares utilizados no abastecimento público pelo SAAE de São Carlos (Tabela 1). Entre 19 de

Tabela 1 - Características construtivas dos poços tubulares profundos para abastecimento público.

Id.	Poço	Ano de perfuração	Profundidade de contatos geológicos (m) ¹	Profundidade dos filtros ²	Profundidade da perfuração ³
1	Vital Brasil	1969	5-80 SASG	n/c	130
			80-130 SAG		
2	Azulville	1994	14-52 SASG	157 - 269	290
			52-276 SAG		
			276-290 C		
3	Vila Alpes	2001	0-50 SAB	250 - 340	350
			50-80 SASG		
			80-350 SAG		
4	CDHU	2002	20-277 SAG	140 - 269	277
5	Vila Nery	1996	0-66 SAB	259 - 441	484
			66-252 SASG		
			252-452 SAG		
			452-484 sIII		
6	Douradinho	2005	64-136 SASG	198 - 271	278
			136-144 SAG		
			144-182 SASG		
			182-278 SAG		
7	Novo Horizonte	1979	0-35 SAB	n/c	100
			35-83 SASG		
			83-100 SAG		
8	Cidade Aracy	2011	0-82 SAG	280 - 402	422
			82-145 SASG		
			145-168 SAG		
			168-270 sIII		
9	Antenor Garcia	2010	270-408 SAG	216 - 330	350
			10-50 SASG		
			50-100 SAG		
			100-180 sIII		
10	Boa Vista	1992	180-350 SAG	119 - 334	344
			0-23 SAB		
			23-59 SASG		
			59-66 SAG		
			66-78 SASG		
			78-259 SAG		
259-261 sIII					
11	Cruzeiro Sul	1997	261-344 SAG	118 - 279	292
			0-60 SAB		
			60-86 SASG		
			86-292 SAG		

Continua...

Tabela 1 - Continuação.

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

Id.: identificação; SAG: Sistema Aquífero Guarani; SASG: Sistema Aquífero Serra Geral; *sill*: *sill* de diabásio; SAB: Sistema Aquífero Bauru; Qa: Sedimentos cenozoicos; C: Corumbataí; n/c: nada consta - informação incompleta ou inexistente; ¹profundidade do contato geológico nos perfis dos poços; ²profundidade de instalação dos filtros para captação da água subterrânea (observação: profundidades indicadas correspondem à primeira e à última profundidade de filtros instalados); ³profundidade da perfuração. As camadas de solo não foram identificadas nesta tabela.

Fonte: manuais construtivos dos poços profundos. Pesquisa realizada nos arquivos do SAAE São Carlos.

setembro de 2016 e 26 de outubro de 2016, foram realizadas campanhas nas quais se coletou 1 L de águas subterrâneas, em triplicatas, que foram armazenadas em garrafas plásticas de mesmo volume e acondicionadas em recipientes isolantes térmicos contendo gelo para serem transportadas.

Para a realização das coletas foi utilizada uma célula de fluxo retangular com dimensões de 43 × 34 × 22 cm. Uma mangueira foi conectada diretamente nos registros de água bruta dos poços e o fluxo de água dentro da célula foi estabilizado utilizando uma válvula de escape. Na parede superior da caixa foi dimensionada e 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*, após aguardadas a estabilização do fluxo de água e a 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).

As amostras foram filtradas por membranas de nitrato de celulose com porosidade de 0,45 µm utilizando bomba a vácuo e, em seguida, foram caracterizadas quimicamente (APHA, 2012; HACH, 1992). Para tanto, foram realizadas análises das concentrações iônicas de sulfato, nitrato, nitrito, fosfato, fluoreto e cloreto pelo método colorimétrico, utilizando comprimentos de onda e metodologia especificados em Hach (1992); turbidez pelo método nefelométrico; alcalinidade total pelo método titulométrico; carbono orgânico dissolvido (COD) utilizando um analisador de carbono orgânico, após método de combustão; e sílica por colorimetria (HACH, 1992). As determinações dos metais cálcio, magnésio, sódio, potássio, chumbo, ferro, manganês, zinco, bário e alumínio foram realizadas por Espectrometria 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 0,1 m.S.cm⁻¹ no preparo de padrões, a fim de se obter maior precisão nas análises.

Para verificar a confiabilidade das análises químicas, foi calculado o erro do balanço iônico (EBI) por meio do *software* PhreeqC versão 2 (PARKHURST; APPELO, 1999), considerando todos os cátions e ânions analisados (Equação 1):

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

Em que:

z = carga iônica;

m_c = molaridade catiônica;

m_a = molaridade aniônica.

Considerando a baixa concentração iônica das águas na área de estudo, amostras com EBI ≤ 10% foram aceitas e consideradas suficientes para aceitação da confiabilidade analítica da presente pesquisa.

Classificação hidroquímica das águas subterrâneas de São Carlos

Utilizou-se 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 preestabelecidos, 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, da cinética da solução e dos padrões de fluxo do aquífero (BACK, 1960).

Para a realização das análises exploratórias dos resultados hidroquímicos, foi utilizado o *software* Diagrammes®. A informação de CE foi apresentada em um mapa de distribuição da área de estudo, utilizando o *software* de Sistemas de Informações Geográficas ArcMap (ArcGIS®), a fim de correlacionar a distribuição dos parâmetros com as feições geológicas.

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 CO₂ (IS_{CO₂}) 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, que, predominantemente, compõem as feições geológicas dos aquíferos na área de estudo.

Análises estatísticas

O conjunto de dados proveniente das análises de parâmetros químicos das águas subterrâneas foi submetido à análise estatística descritiva (valores máximos, valores mínimos, média aritmética e desvio padrão) e à verificação de distribuição normal. A normalidade do conjunto amostral é premissa para utilização de análises de correlação, também aplicadas no presente estudo. Foram aplicados os testes de Shapiro Wilk (Shapiro; Wilk, 1965), Kolmogorov-Smirnov (Kolmogorov, 1933; Smirnov, 1939) e 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, em seguida, reaplicados os testes. 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 dos dados, foram realizadas 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). Para isso, utilizou-se 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 o critério *autovalor-um*, em que se considerou que apenas os componentes com autovalor ≥ 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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização hidroquímica e classificação das águas subterrâneas

Aproximadamente 70% das amostras apresentaram valores de EBI, em módulo, inferiores a 10% (Tabela 2). As águas subterrâneas mais diluídas correspondem

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos de águas subterrâneas coletadas em 27 poços de abastecimento de São Carlos (valores médios seguidos dos desvios padrões).

Id.	Poco	pH	ORP mV	T °C	CE µS.cm ⁻¹	Turbidez NTU	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	F	Cl	SiO ₂	Pb	Zn	Mn	Fe	Ba	Al	COD	HCO ₃ ⁻ mg.L ⁻¹ CaCO ₃	EBI %	
																										mg.L ⁻¹
1	Vital Brasil	5,3 ± 0,0	192,5 ± 11	17,4 ± 0,0	69 ± 0	< 0,5	57 ± 0,0	2,8 ± 0,0	21 ± 0,0	2,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,68 ± 0,04	< 0,002	0,17 ± 0,00	0,14 ± 0,01	1,5 ± 0,1	330 ± 0,3	< 0,001	0,032 ± 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,001	5,9 ± 0,1	181 ± 0,2	7
2	AzulVile	5,7 ± 0,3	91,9 ± 12,4	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	1,19 ± 0,04	0,003 ± 0,000	0,19 ± 0,00	0,18 ± 0,01	0,8 ± 0,1	27,5 ± 0,3	0,02 ± 0,03	< 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,001	7,4 ± 0,1	9,8 ± 0,5	6	
3	VilaAlpes	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	0,14 ± 0,03	< 0,4	33,3 ± 0,4	0,03 ± 0,05	< 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,001	5,9 ± 0,1	6,8 ± 0,5	-9	
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	0,08 ± 0,03	< 0,4	2,0 ± 1,1	< 0,01	< 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,001	2,2 ± 0,0	5,1 ± 0,4	4	
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	0,23 ± 0,07	< 0,4	36,3 ± 1,2	0,06 ± 0,04	< 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,001	5,5 ± 0,1	14,0 ± 3,5	26	
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	4,5 ± 0,0	1,3 ± 0,6	0,00 ± 0,00	0,003 ± 0,000	0,17 ± 0,02	0,13 ± 0,03	< 0,4	41,6 ± 0,3	0,01 ± 0,02	< 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,001	5,5 ± 0,2	18,9 ± 0,0	11	
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	0,11 ± 0,02	< 0,4	24,9 ± 0,2	< 0,01	< 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,001	2,7 ± 0,1	6,5 ± 0,7	6	
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	0,75 ± 0,04	0,32 ± 0,14	< 0,4	31,1 ± 0,6	< 0,01	< 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,001	7,7 ± 0,1	28,1 ± 0,4	7	
9	Antenor Garcia	8,1 ± 0,0	154,0 ± 0,4	23,6 ± 0,0	103 ± 1	< 0,5	15,8 ± 0,1	1,4 ± 0,1	11,0 ± 0,1	2,7 ± 0,0	0,7 ± 0,6	0,01 ± 0,01	0,004 ± 0,000	0,05 ± 0,03	0,22 ± 0,07	< 0,4	19,8 ± 0,3	< 0,01	< 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,001	17,5 ± 0,1	74,3 ± 0,4	7	
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	0,16 ± 0,03	< 0,4	34,1 ± 0,4	0,02 ± 0,04	< 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,001	4,4 ± 0,1	14,0 ± 1,2	16	
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	0,00 ± 0,00	0,004 ± 0,000	0,19 ± 0,01	0,08 ± 0,02	< 0,4	25,4 ± 0,2	< 0,01	0,003 ± 0,001	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,001	2,5 ± 0,2	8,2 ± 0,2	-8	
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	0,00 ± 0,00	0,003 ± 0,000	0,25 ± 0,01	0,12 ± 0,03	< 0,4	28,3 ± 1,8	< 0,01	0,008 ± 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,001	4,5 ± 0,1	14,2 ± 0,7	4	
13	Faber III	6,1 ± 0,0	155,1 ± 0,5	24,0 ± 0,0	75 ± 0	< 0,5	5,7 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,0	4,2 ± 0,1	0,7 ± 0,6	0,00 ± 0,00	0,003 ± 0,000	0,55 ± 0,02	0,22 ± 0,03	< 0,4	42,0 ± 1,2	0,03 ± 0,05	0,015 ± 0,003	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,001	6,9 ± 0,1	26,8 ± 1,2	7	
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	0,00 ± 0,00	0,003 ± 0,000	0,39 ± 0,05	0,20 ± 0,04	< 0,4	41,8 ± 1,6	0,1 ± 0,06	0,011 ± 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,001	6,0 ± 0,2	22,1 ± 0,5	11	

Continua..

Tabela 2 - Continuação.

Id.	Poço	pH	ORP mV	T °C	CE µS/cm ¹	Turbidez NTU	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Cl ⁻	SiO ₂	Pb	Zn	Mn	Fe	Ba	Al	COD	HCO ₃ ⁻ mg.L ⁻¹ CaCO ₃	EBI %	
																											mg.L ⁻¹
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	0,003 ± 0,000	0,36 ± 0,01	0,19 ± 0,05	< 0,4	3,71 ± 1,2	0,09 ± 0,05	< 0,001	0,019 ± 0,003	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,001	6,2 ± 0,3	20,3 ± 3,1	18
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	0,003 ± 0,000	0,13 ± 0,02	0,07 ± 0,01	< 0,4	2,74 ± 0,4	0,02 ± 0,03	< 0,001	0,015 ± 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,005	< 0,001	4,7 ± 0,1	17,0 ± 0,4	7	
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	1,7 ± 0,6	0,003 ± 0,000	0,10 ± 0,02	0,09 ± 0,01	< 0,4	2,60 ± 0,6	0,01 ± 0,01	< 0,001	0,043 ± 0,003	< 0,003	< 0,005	< 0,001	3,7 ± 0,1	11,8 ± 0,2	7		
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	0,003 ± 0,000	0,05 ± 0,01	0,07 ± 0,03	< 0,4	2,17 ± 0,1	< 0,01	< 0,001	0,016 ± 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,001	2,5 ± 0,1	6,8 ± 0,2	5		
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	0,003 ± 0,000	0,84 ± 0,02	0,30 ± 0,09	< 0,4	3,89 ± 0,2	< 0,01	< 0,001	0,035 ± 0,001	< 0,003	< 0,005	< 0,001	2,9 ± 0,0	11,0 ± 0,2	2		
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	0,003 ± 0,000	0,18 ± 0,01	0,12 ± 0,02	< 0,4	2,66 ± 0,6	< 0,01	< 0,001	< 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,001	4,3 ± 0,0	14,2 ± 0,5	12		
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	0,005 ± 0,003	0,08 ± 0,01	0,12 ± 0,03	< 0,4	2,03 ± 1,7	< 0,01	< 0,001	< 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,001	3,0 ± 0,1	9,9 ± 0,8	1		
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	0,003 ± 0,000	0,05 ± 0,01	0,10 ± 0,01	< 0,4	2,03 ± 0,5	< 0,01	< 0,001	< 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,001	2,4 ± 0,1	7,7 ± 0,4	3		
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	0,002 ± 0,000	0,07 ± 0,01	0,12 ± 0,00	< 0,4	2,25 ± 0,4	< 0,01	< 0,001	< 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,001	4,9 ± 0,2	14,9 ± 0,5	18		
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	0,003 ± 0,000	0,26 ± 0,02	0,25 ± 0,03	< 0,4	2,17 ± 0,6	< 0,01	< 0,001	< 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,001	6,4 ± 0,4	21,7 ± 1,5	10		
25	Tuboya do Valle	4,1 ± 0,0	55,9 ± 6,3	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	0,004 ± 0,000	0,06 ± 0,01	0,57 ± 0,07	2,4 ± 0,6	1,24 ± 0,1	< 0,01	< 0,001	0,033 ± 0,004	< 0,003	< 0,005	< 0,001	2,7 ± 0,2	3,3 ± 0,2	0		
26	Eco Tec. Damha	5,1 ± 0,0	196,1 ± 0,4	18,5 ± 0,0	19 ± 0	< 0,5	0,4 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,3 ± 0,0	2,8 ± 0,1	0,7 ± 0,6	0,003 ± 0,000	0,02 ± 0,01	0,07 ± 0,03	< 0,4	1,73 ± 0,5	< 0,01	< 0,001	< 0,002	< 0,003	< 0,005	< 0,001	2,2 ± 0,2	5,4 ± 0,2	-16		
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 ± 0,1	4,0 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,004 ± 0,000	0,12 ± 0,00	0,18 ± 0,02	< 0,4	2,84 ± 0,4	< 0,01	< 0,001	0,030 ± 0,001	< 0,003	< 0,005	< 0,001	6,2 ± 0,2	13,3 ± 3,0	27		

Id.: identificação; ORP: potencial de oxirredução; T: temperatura; CE: condutividade elétrica; NTU: unidades de turbidez; COD: carbono orgânico dissolvido; EBI: erro do balanço iônico. Valores seguidos do símbolo < indicam concentrações menores que o limite de quantificação. Valores em negrito indicam extremos para cada parâmetro.

a 30% do conjunto amostral, sendo caracterizadas por EBI > 10%. O maior EBI foi da água do poço Maria Stella Fagá (27%). Esse grupo de amostras é caracterizado pela baixa CE (Figura 2), que se correlaciona com baixas concentrações dos íons principais nessas amostras de águas subterrâneas (Tabela 2).

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

As amostras de águas subterrâneas apresentaram valores de pH de 4,1 a 8,1 (Tabela 3), sendo grande parte das amostras caracterizada por pH neutros (Tabela 2). Como exceções, verifica-se que a água captada de um aquífero formado pelo SAB (poço Tutoya do Valle) apresenta caráter ácido, e um dos pontos de captação de água do SAG (poço Antenor Garcia), caráter alcalino (Tabela 2). As condições de pH nas águas avaliadas também se correlacionaram positivamente com algumas espécies iônicas na água, como: pH e HCO_3^- ($r = 0,89$); pH e Ca^{2+} ($r = 0,86$); pH e Na^+ ($r = 0,70$) (Tabela 4). Em condições de pH entre 6,5 e 10,5, o equilíbrio químico dos carbonatos é deslocado para a formação da espécie HCO_3^- em solução (LINDSAY, 1979; FETTER, 2001),

explicando a correlação positiva entre essas variáveis. O aumento da atividade da espécie HCO_3^- na água, associado à sua abundância em comparação aos demais ânions, resulta em CEs mais elevadas. Por outro lado, verifica-se correlações negativas mais fracas entre as variáveis pH e Cl^- ($r = -0,52$) e pH e N-NO_3^- ($r = -0,40$). Em geral, as distribuições iônicas apresentaram variações que seguem aumento em direção do fluxo principal da área de estudo (SE para NW), comportamento este também verificado em um trabalho pioneiro para a mesma área de estudo (PFEIFFER, 1993).

As concentrações de cátions dissolvidos nas águas subterrâneas apresentaram grande variação (Tabela 2), com a seguinte ordem de abundância: $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ (considerando os valores médios) (Tabela 3), e, em algumas amostras, a concentração do cátion Mg^{2+} ultrapassa a de K^+ e/ou a de Na^+ . Esses 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 Na^+ a regiões de confinamento do SAG e identificaram a relação de proporcionalidade inversa com o cátion Ca^{2+} , ou seja, águas

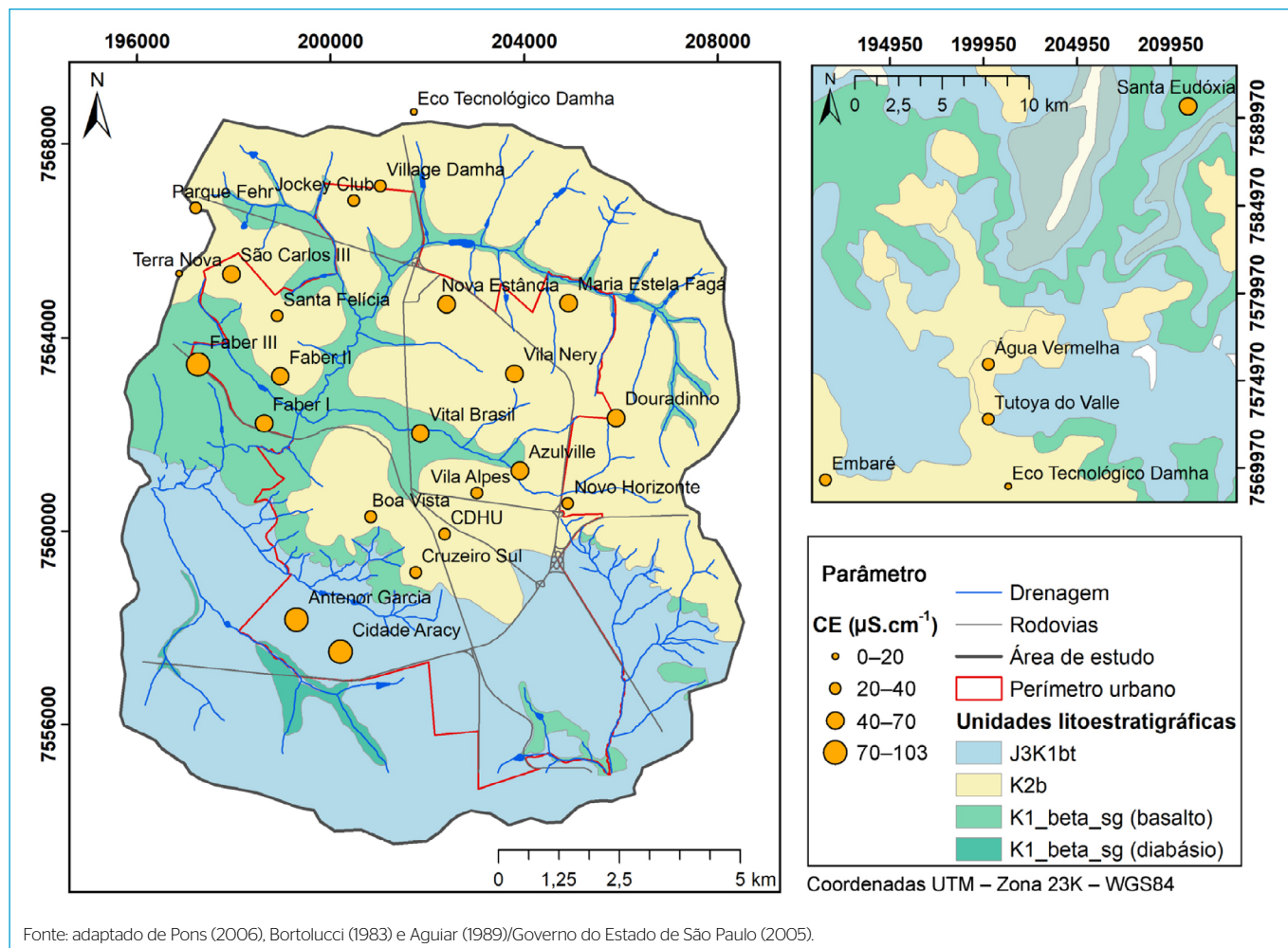


Figura 2 - Mapa de distribuição da condutividade elétrica das águas subterrâneas de São Carlos, considerando as principais unidades litoestratigráficas (J3K1bt: Formação Botucatu; K2b: Grupo Bauru e K1_beta_sg: Formação Serra Geral). O diâmetro dos círculos é proporcional à ionização total das amostras de água.

Tabela 3 - 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	Vmáx.	Vmín.	Média ²	DP amostral	Transformações ³	Normalidade ⁴
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	μScm^{-1}	103	18	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 ²⁺	mg.L ⁻¹	15,8	0,4	3,3	3,07	f(x)=log(x)	D**
Mg ²⁺	mg.L ⁻¹	2,8	0,2	1,1	0,61	-	K
Na ⁺	mg.L ⁻¹	11,1	0,3	1,3	2,00	f(x)=log(x)	K
K ⁺	mg.L ⁻¹	4,5	2,1	3,5	0,69	-	K
HCO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	74,6	3,3	15,7	13,42	f(x)=log(x)	SW
PO ₄ ³⁻	mg.L ⁻¹	0,85	0,01	0,22	0,21	f(x)=log(x)	SW
F ⁻	mg.L ⁻¹	0,57	0,07	0,17	0,12	f(x)=log(x)	SW
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	2,4	< 0,4	0,23	0,54	-	D*
COD	mg.L ⁻¹	17,5	2,2	5,1	2,99	f(x)=log(x)	K
N-NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	2,72	0,00	0,28	0,64	f(x)=log(x)	K
N-NO ₂ ⁻	mg.L ⁻¹	0,005	< 0,002	0,003	0,00	f(x)=log(x)	D
SO ₄ ²⁻	mg.L ⁻¹	1,7	0,00	0,78	0,53	-	D
SiO ₂	mg.L ⁻¹	41,8	12,4	28,14	8,01	-	K
EBI ¹	%	27	-16	10	6	-	-

Vmáx.: valores máximos; Vmín.: valores mínimos; DP: desvio padrão; EBI: Erro do Balanço Iônico; ¹calculado com base nas concentrações iônicas; ²média aritmética;

³transformações do conjunto amostral total dos parâmetros avaliados para teste de normalidade; ⁴teste 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 **: distribuições normais que foram caracterizadas por curtose ou assimetria + curtose, respectivamente; -: não se aplica.

Tabela 4 - Coeficientes de correlação de Pearson (r) para os parâmetros físico-químicos avaliados nas águas subterrâneas.

Variáveis	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Cl ⁻	COD	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	N-NO ₃ ⁻	SiO ₂	pH	ORP	CE	T
SO ₄ ²⁻	1,00															
HCO ₃ ⁻	-0,03	1,00														
PO ₄ ³⁻	0,05	0,16	1,00													
F ⁻	-0,34	0,18	0,48	1,00												
Cl ⁻	-0,46	-0,20	-0,21	0,50	1,00											
COD	-0,06	0,94	0,12	0,20	-0,13	1,00										
Ca ²⁺	-0,17	0,97	0,24	0,30	-0,08	0,95	1,00									
Mg ²⁺	-0,18	0,41	0,14	0,18	0,27	0,46	0,50	1,00								
Na ⁺	-0,19	0,89	-0,10	0,25	0,09	0,86	0,86	0,27	1,00							
K ⁺	0,33	0,01	0,25	-0,12	-0,51	-0,03	-0,04	0,08	-0,24	1,00						
N-NO ₃ ⁻	-0,45	-0,14	-0,13	0,30	0,88	-0,02	0,00	0,38	0,07	-0,58	1,00					
SiO ₂	0,17	0,13	0,63	0,04	-0,27	0,17	0,16	0,46	-0,12	0,51	-0,09	1,00				
pH	0,12	0,89	0,21	-0,04	-0,52	0,88	0,86	0,34	0,70	0,24	-0,40	0,27	1,00			
ORP	-0,39	-0,22	-0,16	0,64	0,75	-0,26	-0,17	-0,10	0,05	-0,24	0,43	-0,42	-0,55	1,00		
CE	-0,14	0,80	0,30	0,32	0,05	0,82	0,83	0,70	0,68	-0,04	0,15	0,35	0,65	-0,12	1,00	
T	-0,01	0,60	0,18	0,20	-0,34	0,54	0,58	0,34	0,42	0,52	-0,45	0,28	0,65	-0,11	0,50	1,00

COD: carbono orgânico dissolvido; ORP: potencial de oxirredução; CE: condutividade elétrica; T: temperatura. Valores (r) em negrito são diferentes de 0, com nível de significância alfa = 0,05 ($p < 0,05$).

com maiores concentrações de Na⁺ apresentam menor presença de Ca²⁺. O Mg²⁺ apresentou correlação positiva significativa com Ca²⁺ (r = 0,50), já que, sendo cátions bivalentes, comportam-se de forma semelhante no processo de paragénese mineral. Já o ânion 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.

Em relação às concentrações de ânions dissolvidos nas águas subterrâneas, também se verificou grande variação (Tabela 2), sendo HCO₃⁻ e SO₄²⁻ os mais expressivos. Os ânions N-NO₃⁻, Cl⁻ e 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 3). 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 4), que são ânions com potenciais elétricos elevados. Destaca-se que em apenas seis amostras (poços Vital Brasil, Azulville, Vila Alpes, Novo Horizonte, Cidade Aracy e Tutoya do Valle) foi verificada a presença de N-NO₃⁻; também relacionadas com concentração de fluoreto. Esses resultados indicam possível interferência antrópica nas águas presentes em alguns poços.

A grande variação iônica entre as amostras de água subterrânea resulta em distintas fácies hidroquímicas pela classificação do Diagrama de Piper (Figura 3). 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 Cidade Aracy, Antenor Garcia, Faber III e Água Vermelha) e do SAB (poço Embaré). As amostras desse grupo pertencentes

ao SAG também se destacam pela alta CE e pelas concentrações dos íons Ca²⁺ e HCO₃⁻ (Tabela 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 (Tabela 1). Omonona e Okogbue (2017) consideraram que as águas classificadas em fácies hidroquímicas com a prevalência do ânion bicarbonato e dos cátions Ca²⁺ e Mg²⁺ são resultado predominante da precipitação e do reflexo de águas provenientes de zonas de recarga, onde é proporcionada a interação entre água superficial e água subterrânea. Silva (1983) observou majoritariamente águas do tipo Ca e Ca-Mg-HCO₃ na porção leste do SAG, no estado de São Paulo, e, nas áreas de recarga, foram recorrentes águas do tipo Ca-HCO₃. Essa classe de água pode evoluir a águas bicarbonatadas sódicas e sódicas cloretadas (aquíferos profundos) por meio da dissolução de carbonatos e processos de trocas iônicas em condições de confinamento, conforme verificado por Gastmans, Chang e Hutcheon (2010) e Gastmans *et al.* (2017) em várias porções do SAG.

As fácies hidroquímicas bicarbonatada sódica e cloretada sódica também foram identificadas no presente estudo em captações de água subterrânea provenientes do SAG (poços Cruzeiro do Sul, Parque Fehr e Eco Tecnológico Damha) e de um poço proveniente do SAB (poço Tutoya do Valle), respectivamente.

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. Isso se deve, principalmente, à dissolução de silicatos, especialmente os feldspatos. Ao serem submetidos aos processos de intemperismo químico, transformam-se em minerais secundários, disponibilizando cátions para a solução. Segundo Schoeller (1962), nas solubilizações primárias de silicatos, verificam-se a liberação e o transporte de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺, sendo o K⁺ primeiramente retido por adsorção.

Processos hidrogeoquímicos e mistura das águas subterrâneas de São Carlos

As águas subterrâneas presentes nos sistemas aquíferos na área de estudo são fortemente insaturadas em relação a calcita, dolomita e sílica (Tabela 5). Assim, esses minerais estão presentes na fase sólida no sistema, por apresentarem valores negativos (SCHWARTZ; ZHANG, 2003). Os resultados do presente estudo corroboram com Bonotto (2012), tendo também observado que águas subterrâneas do SAG se apresentaram insaturadas para calcita em temperaturas até 38°C. Os valores negativos de IS_{CO2(g)} (IS_{CO2(g)} ~ -5,141 a -7,085), calculados em todas as amostras, sugerem que as águas pertencem a um sistema aquífero de alto confinamento. Embora pouca diferença tenha sido verificada entre as amostras, o poço Antenor Garcia possui o menor valor de IS_{CO2(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 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 Ca²⁺ e HCO₃⁻ (Tabela 2).

Bertolo, Hirata e Fernandes (2007) observaram que sistemas em que o fluxo de águas subterrâneas ocorre em ambiente raso e em curto período de tempo, implicam em águas pouco mineralizadas. Já as altas concentrações de espécies

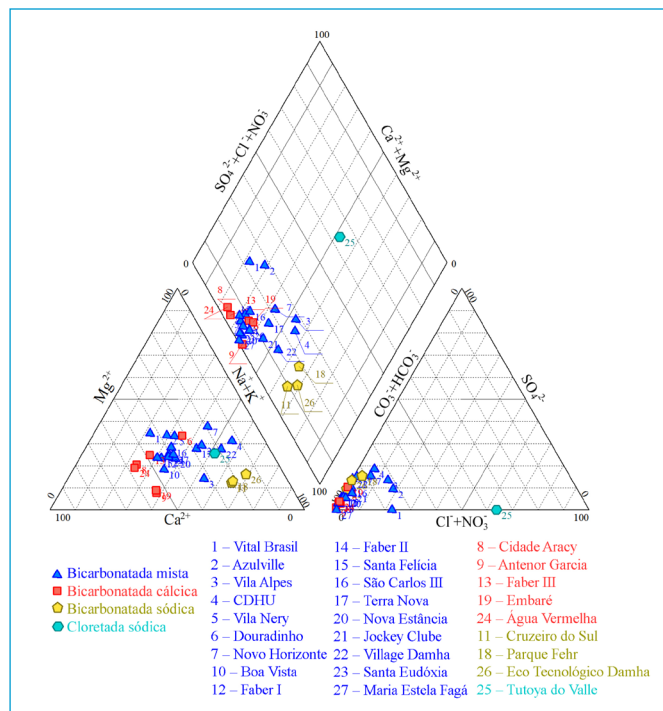


Figura 3 - Classificação pelo Diagrama de Piper das águas subterrâneas provenientes dos poços utilizados para abastecimento público em São Carlos. Amostras indicadas pelos respectivos números dos poços tubulares profundos, de 1 a 27.

Tabela 5 - Índices de saturação das amostras de águas subterrâneas.

Poços	IS calcita	IS CO ₂ (g)	IS calcedônia	IS dolomita	IS quartzo	IS sílica
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
Tutoya do Valle	-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

iônicas dissolvidas tendem a ocorrer em ambientes mais profundos, caracterizando águas de longos períodos de residência.

Em relação à calcedônia e ao quartzo, os valores de IS ~ 0 — em sua maioria, positivos — e 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), assim como a proximidade dos filtros dos poços com a área de contato entre as formações geológicas, podem proporcionar a mistura. Acredita-se que o fluxo das águas nas falhas e nas fraturas do maciço rochoso da Formação Serra Geral seja baixo. Entretanto, a interação da água com basaltos 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 (Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻).

As águas que percorrem aquíferos compostos de basaltos se caracterizam, majoritariamente, pela abundância de Ca²⁺ e HCO₃⁻, provavelmente pelo intemperismo dos minerais silicáticos, como piroxênios e os plagioclásios — labradorita ((Ca,Na)(Si,Al)₄O₈) e anortita (CaO.Al₂O₃.2SiO₂) (GASTMANS *et al.*, 2016). Esses minerais podem disponibilizar os íons Mg²⁺, Fe³⁺, Mn³⁺ e Li⁺ na água (HEM, 1985). Os feldspatos e os piroxênios se solubilizam e, com a presença de CO₂ no sistema, transformam-se em minerais secundários, também passíveis de solubilização. Outro processo concernente à inserção de CO₂ no sistema é a alteração do equilíbrio dos carbonatos, que resulta em um deslocamento no sentido de maior formação de bicarbonatos (HCO₃⁻) nas águas subterrâneas (PLUMMER; BUSENBERG, 1982) em razão da condição de pH entre 6,5 e 10,5 em soluções aquosas (LINDSAY, 1979; FETTER, 2001). No presente estudo, apenas uma amostra apresenta essa faixa de pH (Antenor Garcia). Nessas 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 Ca²⁺ no sistema. Isso justifica a maior concentração desse íon nas águas do poço Antenor Garcia.

Análise de componentes principais

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 6). A representação gráfica em duas dimensões dos componentes principais F1 e F2 por autovetores da ACP (Tabela 7) mostra a distribuição das variáveis (Figura 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 oito parâmetros: HCO₃⁻, Ca²⁺, COD, pH, CE, Na⁺, T e Mg²⁺ (em ordem decrescente), que possuem os maiores vetores ou coordenadas. Essas maiores expressividades também são identificadas pelas cargas fatoriais das variáveis (Tabela 8), que representam o peso de cada parâmetro para cada fator.

No eixo das ordenadas está representado o F2, em que as variáveis Cl⁻, N-NO₃⁻, ORP, K⁺, SO₄²⁻ e F⁻ são as principais, sendo 24,0% da variância total dos dados representada por esses parâmetros (Tabela 8 e Figura 4). Destaca-se que no F2 os parâmetros K⁺ e SO₄²⁻ são antagonísticos, de maneira que seus comportamentos são inversamente proporcionais aos dos demais parâmetros. Associado a isso, K⁺ e SO₄²⁻ apresentam-se de forma antagonística ao N-NO₃⁻, conforme verificado pelo índice de correlação de Pearson (Tabela 4).

Tabela 6 – Autovalores da Análise de Componentes Principais.

	F1	F2	F3	F4
Autovalor	6,2	3,8	2,0	1,4
Variância (%)	38,7	24,0	12,8	8,6
% variância acumulada	38,7	62,7	75,5	84,1

Tabela 7 – Autovetores da Análise de Componentes Principais.

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

COD: carbono orgânico dissolvido; ORP: potencial de oxirredução; CE: condutividade elétrica; T: temperatura.

As águas subterrâneas provenientes dos poços foram agrupadas em dois grupos principais. O primeiro grupo de águas subterrâneas, mais associado ao F1, reflete, principalmente, parâmetros relacionados a reações geoquímicas de dissoluções minerais. Nesse grupo, enquadram-se 14 amostras de águas provenientes do SAG (poços Vila Alpes, CDHU, Vila Nery, Novo

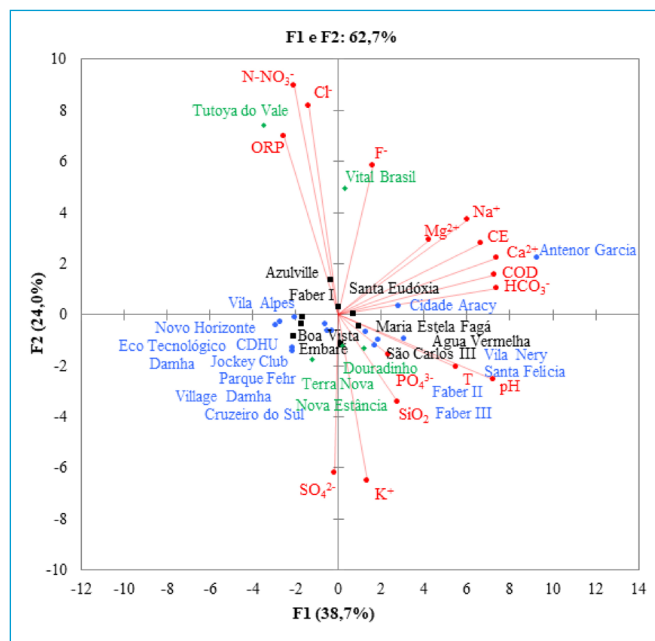


Figura 4 – Representação gráfica do agrupamento e distribuição das variáveis, considerando os componentes principais F1 (HCO₃⁻, Ca²⁺, COD, pH, CE, Na⁺, T e Mg²⁺) e F2 (Cl⁻, N-NO₃⁻, ORP, K⁺, SO₄²⁻ e F⁻) da Análise de Componentes Principais. As observações estão representadas pelas cores azul, verde ou preta, e as variáveis (parâmetros físico-químicos avaliados), em vermelho.

Tabela 8 – Cargas fatoriais da Análise de Componentes Principais.

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

COD: carbono orgânico dissolvido; ORP: potencial de oxirredução; CE: condutividade elétrica; T: temperatura. Valores em negrito correspondem, para cada variável, ao fator para o qual a carga fatorial é a maior.

Horizonte, Cidade Aracy, Antenor Garcia, Cruzeiro Sul, Faber III, Faber II, Santa Felícia, Parque Fehr, Jockey Club, Village Damha e Eco Tecnológico Damha). Dessa forma, as principais variáveis que refletem ação do intemperismo sobre os minerais são HCO_3^- , Ca^{2+} , pH, CE, Na^+ , T e Mg^{2+} , mais expressivas 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.

Em contrapartida, outro grupo de águas subterrâneas provenientes dos poços Vital Brasil, Douradinho, Terra Nova, Nova Estância e Tutoya do Valle representa os maiores pesos no F2 (Figura 4). Destaca-se que essas águas apresentam características indicativas de contaminação antrópica, como a presença dos íons N-NO_3^- , Cl^- e F^- . Já as águas provenientes dos demais poços não foram representadas pelos parâmetros mais importantes de F1 e F2 nessa ACP.

CONCLUSÕES

O presente trabalho aborda uma minuciosa caracterização hidroquímica das águas subterrâneas provenientes de 27 poços de abastecimento público no município de São Carlos, região nordeste do SAG. Buscou-se correlacionar os resultados dessa 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 provenientes do SAG, e, em menor escala, do SASG e do SAB, explorados na área de estudo, apresentam baixas concentrações de íons principais e, conseqüentemente, baixas CEs, o que indica curto período de residência para a maioria das amostras. Associado a isso, valores negativos do IS de CO_2 foram identificados, sugerindo que as águas pertencem a sistemas aquíferos de alto confinamento. A heterogeneidade iônica das águas subterrâneas proporcionalmente a classificação em quatro fácies hidroquímicas: águas bicarbonatadas mistas, bicarbonatadas cálcicas, bicarbonatadas sódicas e sódica fluoretada, em ordem

decrecente de representatividade. A composição iônica que caracteriza essas principais classes de águas corrobora com os minerais que compõem as rochas dos aquíferos na área de estudo e permite inferir sobre possíveis misturas entre as águas. Basicamente, as amostras foram separadas em dois grupos, utilizando uma ACP, 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 HCO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ e Mg^{2+} e pelos parâmetros relacionados a esse processo (pH e CE). Já o segundo grupo indica uma possível influência nas características das águas por atividades de origens antrópicas, como a presença dos íons Cl^- , N-NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- e K^+ .

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Universidade de São Paulo (USP), a utilização dos laboratórios e a estrutura necessária para a execução de análises químicas e tratamentos dos dados; ao Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) de São Carlos, a autorização e o acompanhamento nas coletas de amostras de água subterrânea bruta, assim como o fornecimento de informações dos relatórios construtivos dos poços de abastecimento; e ao Departamento Autônomo de Água e Esgotos (DAEE) de Araraquara, a complementação das informações construtivas dos poços de abastecimento.

CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Leite, C. M. L.: Conceituação, Curadoria de Dados, Análise Formal, Metodologia, Investigação, Administração do Projeto, Software, Escrita — Primeira Redação, Revisão e Edição. Wendland, E.: Análise Formal, Conceituação, Metodologia, Obtenção de Financiamento, Supervisão, Administração do Projeto, Escrita — Primeira Redação e Revisão. Gastmans, D.: Conceituação, Curadoria de Dados, Metodologia, Software, Escrita — Primeira Redação e Revisão.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, R.L. *Mapeamento geotécnico da área de expansão urbana de São Carlos - SP: contribuição ao planejamento*. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (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: INTERNATIONAL GEOLOGY CONGRESS, 21., 1960, Copenhagen. *Anais* [...]. Copenhagen, 1960.
- BERTOLO, R.; HIRATA, R.; FERNANDES, A. Hidrogeoquímica das águas minerais envasadas no Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 37, n. 3, 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. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1676-1>
- BONOTTO, D.M. Hydrogeochemical study of spas groundwaters from southeast Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 169, p. 60-72, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jgexplo.2016.07.016>
- BORTOLUCCI, A.A. *Caracterização geológico-geotécnica da região urbana de São Carlos - SP, a partir de sondagens de simples reconhecimento*. 67f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1983.
- BTA Engenharia. *Planta planialtimétrica, digitalizada e georreferenciada da cidade de São Carlos, com a localização dos poços do SAAE*. Escala 1:10.000. São Carlos: BTA Engenharia, 1998. 1 mapa.
- 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_l . *Biometrika*, v. 57, n. 3, p. 679-681, 1970. <https://doi.org/10.1093/biomet/57.3.679>
- DREVER, J.I. *The geochemistry of natural water: surface and groundwater environments*. 3. ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 1997.
- FETTER, C.W. *Applied hydrogeology*. 4. ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 2001. 598 p.
- GALLO, G.; SINELU, O. Estudo Hidroquímico e Isotópico das Águas Subterrâneas na Região de Ribeirão Preto (SP). *Revista Brasileira de Geociências*, v. 10, n. 2, p. 129-140, 1980.
- 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.024>. Acesso em: 20 maio 2018.
- GASTMANS, D. *et al.* 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.02.016>. Acesso em: 20 maio 2018.
- GASTMANS, D. *et al.* 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. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878522016300625>. Acesso em: 20 maio 2018.
- GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo*. Escala 1:1.000.000. São Paulo: DAEE/IG-SMA/IPT/CPRM, 2005. CD-ROM.
- HACH. *Water Analysis Handbook*. 2. ed. Loveland: Hach Co., 1992. 831 p.
- HEM, J.D. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. 3. ed. US Geological Survey Water-Supply Paper 2254. Charlottesville: University of Virginia, 1985. 263 p.
- HIRATA, R. *et al.* Relation between sedimentary framework and hydrogeology in the Guarani Aquifer System in São Paulo state, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 31, n. 4, p. 444-456, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2011.03.006>
- HUTSON, S.S. *et al.* *Estimated use of water in the united states in 2000*. USGS circular 1268. Denver: U.S. Geological Survey, 2005.
- Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (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*. São Paulo: IPT, 2004. Disponível em: <http://www.sigrh.sp.gov.br>. Acesso em: 20 out. 2015.
- 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. Disponível em: <http://hr.iwaponline.com/lookup/doi/10.2166/nh.2017.221>. Acesso em: 18 ago. 2019. <https://doi.org/10.2166/nh.2017.221>
- KAISER, H.F. The application of electronic computers to factor analysis. *Educational and Psychological Measurement*, v. 20, n. 1, p. 141-151, 1960. <https://doi.org/10.1177%2F001316446002000116>
- KOLMOGOROV, A.N. Distribuzione, Sulla determinazione empirica di una legge di distribuzione. *Giornale dell'Istituto Italiano degli Attuari*, v. 4, p. 83-91, 1933. <https://doi.org/10.12691/ajams-11-2>
- LINDSAY, W.L. *Chemical equilibria in soils*. Nova York: John Wiley, 1979. 449 p.
- 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. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00050>
- 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, p. 18, 2017. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6329-3>
- ORGANIZAÇÃO DOS ESTADOS AMERICANOS (OEA). *Aquífero Guarani: programa estratégico de ações [Guarani Aquifer: strategic program of actions]*. Washington, D.C.: OEA, 2009. 424 p.
- 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*. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- PFEIFFER, S.C. *Avaliação da viabilidade técnico-econômica de aproveitamento de águas subterrâneas na área urbana de São Carlos (SP)*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.
- PIPER, A.M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Transactions of the American Geophysical Union*, v. 25, n. 6, p. 914-928, 1944. <https://doi.org/10.1029/TR025i006p0914>
- PLUMMER, L.N.; BUSENBERG, E. The solubilities of calcite, aragonite, and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model of the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, v. 46, n. 6, p. 1011-1040, 1982. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90056-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90056-4)
- PONS, N.A.D. *Levantamento e diagnóstico geológico-geotécnico de áreas degradadas na cidade de São Carlos - SP, com auxílio de geoprocessamento*. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- Quaggio, C.S. *et al.* Variações na composição das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral em território brasileiro e sua relação com anomalias hidrogeoquímicas. *Águas Subterrâneas*, v. 32, n. 3, p. 283-294, 2018. <https://doi.org/10.14295/ras.v32i3.29085>
- SCHOELLER, H. *Les eaux souterraines*. Paris: Mason, 1962. 642 p.
- SCHWARTZ, F.W.; ZHANG, H. *Fundamentals of groundwater*. Londres: Wiley, 2003. 583 p.

Serviço Autônomo de Água e Esgoto de São Carlos (SAAE SÃO CARLOS). *Produção de água e esgoto tratado*. São Carlos: SAAE São Carlos, 2017. Disponível em: <https://www.saaesaocarlos.com.br/saaesc/index.php/dados-de-saneamento/producao-de-agua-e-esgoto-tratado>. Acesso em: 27 fev. 2019.

SHAPIRO, S.S.; WILK, M.B. An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika*, v. 52, n. 3-4, p. 591-611, 1965. <https://doi.org/10.2307/2333709>

SILVA, R.B.G. *Estudo hidrogeoquímico e isotópico de águas subterrâneas do Aquífero Botucatu, no estado de São Paulo*. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1983.

SMIRNOV, N.V. No Title. *Bulletin Mathématique de l'Université de Moscou*, v. 2, n. 2, p. 3-16, 1939.

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. <https://doi.org/10.1007/s10040-002-0222-8>

TAVARES, T. *et al.* Hydrochemical investigation of barium in the public water supply wells of Sao Paulo state, southern Brazil. *Environmental Earth Science*, v. 74, n. 9, p. 6599-6612, 2015. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4661-7>

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. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.12.022>

