



Zoneamento Hidrogeoquímico dos Sistemas Aquíferos do Estado de São Paulo como Ferramenta de Gestão das Águas Subterrâneas
Hydrogeochemistry Zoning of the São Paulo State Aquifer Systems as a Groundwater Management Tool

Carolina Stager Quaggio¹; Didier Gastmans¹; Marina Lunardi²; Lucas Vituri Santarosa¹; Sebastian Balbin Betancur¹ & Hendryk Gemeiner¹

¹Universidade Estadual Paulista, Centro de Estudos Ambientais, Avenida 24A, 1515, 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil

²Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas,

Departamento de Geologia, Avenida 24A, 1515, 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil

E-mails: stager.quaggio@unesp.br; didier.gastmans@unesp.br; marina.lunardi@unesp.br;

lucas.santarosa@unesp.br; sebastian.balbin@unesp.br; hendryk.gemeiner@unesp.br

Recebido em: 14/02/2020 Aprovado em: 01/10/2020

DOI: http://dx.doi.org/10.11137/2020_4_176_188

Resumo

No estado de São Paulo, cinco sistemas aquíferos (Bauru, Serra Geral, Guarani, Tubarão e Pré-Cambriano) são responsáveis pelo abastecimento da população. Apesar do amplo conhecimento a respeito dessas unidades, pouco foi feito no sentido de se avaliar como a evolução hidroquímica das águas desses aquíferos poderia ser utilizada como indicador dos tempos de residência, fornecendo informações para a gestão do recurso. Dessa forma, é proposto um zoneamento geoquímico unificado das águas subterrâneas do Estado de São Paulo, baseado na evolução hidroquímica e inferindo-se seus tempos de residência, que podem ser associados a tempos de renovação dos aquíferos e sustentabilidade do uso do recurso em face da crescente exploração. Nesse estudo foram reanalisados resultados provenientes do programa de monitoramento de qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo, realizado em 2015 pela CETESB. São propostas três zonas geoquímicas no estado de São Paulo, que correspondem à definição de parâmetros hidroquímicos e de tempos de residência. A Zona I representa aquíferos livres, de baixo tempo de residência, em sistema aberto perante o CO₂, com idades médias das águas subterrâneas entre 1.000-5.000 anos. A Zona II representa aquíferos semiconfinados, de médio tempo de residência, em transição entre um sistema aberto e fechado, com idades entre 5.000-70.000 anos. A Zona III representa aquíferos confinados, de alto tempo de residência, em sistema fechado, com idades entre 15.000-834.000 anos. As águas subterrâneas que apresentam baixo tempo de residência são as menos vulneráveis à superexploração, uma vez que sua renovação é mais rápida em comparação às águas das outras duas zonas; no entanto, são mais expostas a contaminação. Já águas classificadas com alto tempo de residência podem apresentar melhor qualidade e menor risco de contaminação, porém sua renovação será muito lenta e o uso extensivo pode acarretar o esgotamento do recurso.

Palavras-chave: *Águas Subterrâneas; Hidrogeoquímica; Gestão de Recursos Hídricos*

Abstract

In São Paulo State, five aquifer systems (Bauru, Serra Geral, Guarani, Tubarão and Pré-Cambriano) are responsible for population supply. Despite the large knowledge about these aquifers, just a few studies have been done regarding the evaluation of the hydrochemical evolution of these waters as a tool for the responsible management of this resource. A geochemical zoning of the main aquifer systems of São Paulo State is proposed based on Chebotarev's classical hydrochemical evolution by inferring residence times for groundwater, which can be associated with the aquifers renovation times and its sustainability facing growing exploitation. For this study, results from the groundwater quality monitoring program of São Paulo State, produced in 2015 by CETESB, were re-analyzed. Three categories for the São Paulo State groundwater were proposed, which correspond with the definition of hydrochemical parameters and the residence times. The Zone I represents unconfined aquifers, with low residence time, in CO₂ open system, with groundwater average age between 1.000-5.000 year. The Zone II represents semi-enclosed aquifers, with medium residence time, in transition between an open-closed system, with groundwater ages between 5.000-70.000 years. The Zone III represents confined aquifers, with high residence time, in closed system, with groundwater ages between 15.000-834.000 years. Groundwater that shows low residence times is recommended to exploitation once the renovation is faster when compared to the waters from the other two zones. On the other side, these waters are more exposed to contamination. On the other hand, groundwater classified with high residence times can show higher quality and less risk of contamination. However, their renovation is relatively slow, and the overexploitation may result in scarcity or depletion of groundwater.

Keywords: *Groundwater; Hydrogeochemistry; Water Resource Management*

1 Introdução

Cerca de 95% de toda a água subterrânea armazenada em aquíferos no mundo apresenta tempos de residência superiores a 50 anos (Gleeson *et al.*, 2015), indicando uma pequena taxa de renovação dos reservatórios subterrâneos, o que demanda cuidados na gestão dos recursos hídricos subterrâneos, uma vez que o uso descontrolado das águas subterrâneas pode causar esgotamento e contaminação dos aquíferos (Costa *et al.*, 2008). O uso desordenado também pode provocar alterações na interação rios-aquíferos, causando a perda de serviços ecossistêmicos, especialmente em regiões áridas, onde o desenvolvimento da agricultura depende das águas subterrâneas (Thomas *et al.*, 2015).

Nesse sentido, a dificuldade em se estimar taxas de renovação de aquíferos, faz com que o uso de métodos indiretos, como a análise da evolução hidroquímica, possa fornecer informações a respeito dos tempos de residência em função da maior ou menor interação rocha-água, que são refletidas nas características químicas dessas águas (Hirata *et al.*, 2019; Chebotarev, 1955).

O arcabouço hidrogeológico do estado de São Paulo é formado por dois grandes domínios, a saber: o domínio cristalino, que ocupa 39% do território paulista, e o domínio sedimentar, que ocupa os 61% restantes; e as águas subterrâneas são essenciais para o abastecimento e sustentação do crescimento econômico do estado. Com o agravamento dos impactos ocasionados pelas mudanças climáticas, vide a crise hídrica 2014-2015 (São Paulo, 2019), os usuários têm se voltado para as águas subterrâneas para suprir as demandas.

A geoquímica das águas subterrâneas do estado de São Paulo foi extensivamente estudada por diversos autores (Paula e Silva *et al.* (2005), Silva & Chang (2010) no Sistema Aquífero Bauru (SAB); por Sracek & Hirata (2002), Bonotto (2006) e Gastmans *et al.* (2012) no Sistema Aquífero Guarani (SAG); por Gastmans *et al.* (2017) e Quaggio *et al.* (2018) no Sistema Aquífero Serra Geral (SASG); Oda *et al.* (2012) e Montanheiro *et al.* (2014) no Sistema Aquífero Tubarão (SAT); e por Ezaki *et al.* (2014) e Engelbrecht (2017) no Sistema Aquífero Pré-Cambriano ou Cristalino (SAPC)), com alguns estudos isotópicos com determinação de tempos de residência (Stradioto (2016) no SAB; Gallo & Sinelli (1980) e Aggarwal *et al.* (2014) no SAG; Gastmans *et al.* (2017) no SASG; e Ezaki *et al.* (2019) no SAT).

Apesar de inúmeros estudos terem sido realizados para a determinação dos tempos de residência das águas subterrâneas de aquíferos paulistas, tempo de residência aqui definido como o tempo transcorrido entre a infiltração até o ponto de captação, utilizando-se principalmente ¹⁴C como traçador (p.ex. os trabalhos de Gallo & Sinelli, 1980; Silva, 1983; Stradioto, 2016; Gastmans *et al.*, 2017; Ezaki *et al.*, 2020), e mais recentemente empregando gases nobres como ⁸¹Kr e ⁴He (Aggarwal *et al.*, 2014; Ezaki *et al.*, 2019),

pouco foi feito no sentido de se associar essa evolução hidroquímica com os tempos de residência, fornecendo informações para a gestão responsável do recurso.

Nesse sentido o presente trabalho, de maneira inédita para aquíferos brasileiros, buscou responder algumas questões científicas importantes, relacionadas as taxas de renovação dos aquíferos paulistas e sua evolução hidroquímica, que apesar de representarem conceitos conexos, raramente são associados para a aplicação na gestão. A evolução hidroquímica das águas subterrâneas do estado de São Paulo pode fornecer indicações relacionadas às taxas de renovação dessas águas? É possível estabelecer um zoneamento geoquímico que possa auxiliar na gestão segura desses aquíferos?

Com base nessas questões, o presente artigo tem como objetivo propor um zoneamento geoquímico dos principais sistemas aquíferos do Estado de São Paulo a partir de uma reanálise dos resultados provenientes do programa de monitoramento de qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo, realizado em 2015 pela CETESB (CETESB, 2016). A proposta de um zoneamento geoquímico, levando em conta apenas as características intrínsecas dos sistemas aquíferos, poderá auxiliar gestores na tomada de decisões acerca do uso e proteção das águas subterrâneas.

2 Caracterização da Área de Estudo

O estado de São Paulo apresenta clima tropical, com duas estações bem definidas, inverno seco e verão chuvoso; assim como possui a influência de frentes frias durante todo o ano e a influência da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) durante o verão. A temperatura média anual no território paulista é de 20°C a 22°C. Maiores temperaturas ocorrem a Noroeste do estado, relacionado ao planalto central e ao cerrado brasileiro; enquanto que menores temperaturas ocorrem a Leste, próximo à divisa do Rio de Janeiro (RJ) e Minas Gerais (MG), e em regiões de maiores altitudes. As chuvas são bem distribuídas no estado, exceção a picos de precipitações, em regiões de altitude próxima ao nível do mar e a Serra do Mar e Mantiqueira. A precipitação média anual varia de 1.100mm a 2.200mm. (DAEE/IG/PT/CPRM, 2005; Siqueira *et al.*, 2012; Pereira *et al.*, 2013).

O arcabouço hidrogeológico do estado de São Paulo é constituído por diversas unidades, que dividem o estado em dois compartimentos principais: um compartimento a sudeste onde ocorrem os aquíferos fraturados, com potencial hidrogeológico de fraco a médio; e outro compartimento a noroeste onde ocorrem os aquíferos sedimentares associados à Bacia do Paraná, com os maiores potenciais hidrogeológicos do país (Brasil, 2007). São reconhecidos no estado de São Paulo cinco sistemas aquíferos principais: Bauru (SAB), Guarani (SAG), Serra Geral (SASG), Tubarão (SAT) e Pré-Cambriano (SAC) (Figura 1 e Tabela 1).

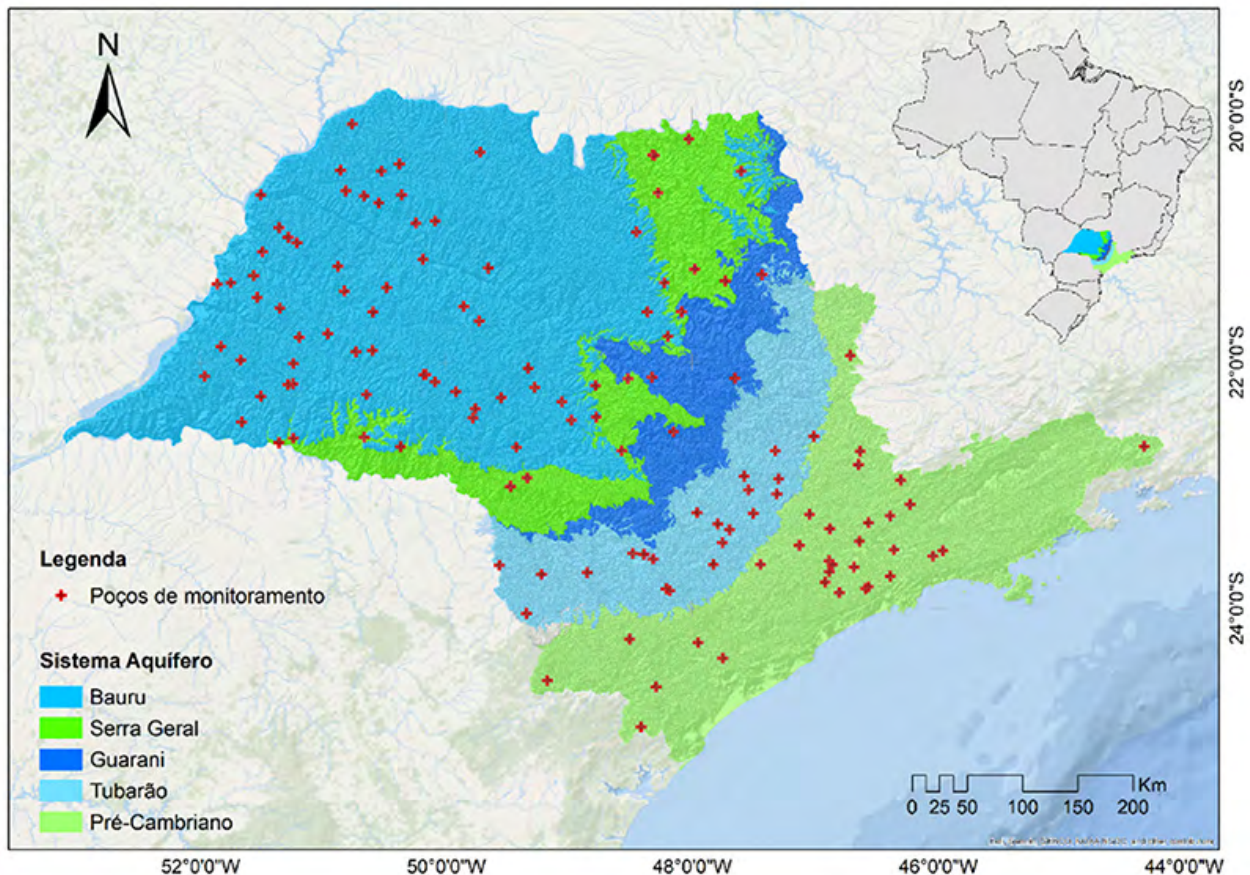


Figura 1 Mapa hidrogeológico simplificado do estado de São Paulo e a localização dos poços de monitoramento da CETESB. Aquíferos porosos são indicados em cor azul, enquanto os fraturados (cristalinos) em verde. A variação de tonalidade indica a sua produtividade.

3 Zoneamento Geoquímico e Tempo de Residência

A evolução hidrogeoquímica das águas subterrâneas, inicia-se quando as águas meteóricas, ricas em CO_2 , entram em contato com a primeira camada do solo, reagindo com os minerais e matéria orgânica ali presentes. Ao longo da sua movimentação em sub superfície, sua evolução irá ser condicionada pelo arcabouço mineralógico dos reservatórios e as características dos processos de interação água/rocha (Appelo & Postma, 2005).

A partir da análise de mais de 10.000 laudos hidroquímicos, Chebotarev (1955) idealizou uma sequência para a evolução geoquímica das águas subterrâneas (Figura 2), partindo de águas bicarbonatadas nas zonas de recarga dos aquíferos e terminando em águas cloretadas, em função do incremento do íon Cl^- de comportamento conservativo, que representam o final da sequência, encontradas em ambientes mais profundos, numa evolução em direção à composição da água do mar (Chebotarev, 1955; Freeze & Cherry, 1979).

Deve-se considerar, entretanto, que esse modelo evolutivo está diretamente associado à disponibilidade mineral presente nas rochas do aquífero. Nas camadas mais superficiais, o oxigênio dissolvido é consumido pela oxidação da matéria orgânica gerando CO_2 na forma de H_2CO_3 . Em aquíferos livres o CO_2 é acumulado em fase gasosa, sustentando as altas pressões parciais de CO_2 . Nesta fase o solo empenha um importante papel na entrada de novas águas no subsolo e no transporte de espécies dissolvidas a partir da interação com águas ricas em CO_2 . (Chebotarev, 1955; Freeze & Cherry, 1979; Palmer & Cherry, 1984).

Durante o caminho percorrido pelas águas no subsolo, há um aumento significativo dos sólidos totais dissolvidos (STD) e uma vez que as águas alcançam porções mais profundas em sistema fechado, não há mais disponibilidade e recarga de CO_2 , consumido pelo intemperismo químico e favorecendo a precipitação de minerais carbonáticos. (Chebotarev, 1955; Freeze & Cherry, 1979; Palmer & Cherry, 1984; Appelo & Postma, 2005).

SISTEMA AQUIFERO	LITOLOGIA	TIPO DE OCORRÊNCIA	CAPACIDADE ESPECÍFICA	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	CLASSIFICAÇÃO HIDROQUÍMICA	PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS DOMINANTES	
AQUIFEROS GRANULARES	BAURU	Arenitos, arenitos argilosos, carbonatados ou não, siltitos, lamitos e argilitos, ocorrendo localmente conglomerados e camadas calcárias. ³	Granular, heterogêneo, livre a localmente confinado. ¹	Valores médios de 0,57 m ³ /h/m. ³	Temperatura: 16,6 a 21,7°C; pH: 4,59 a 9,64; TDS: < 300 mg.L ⁻¹ ³	Bicarbonatadas cálcicas ou cálcio-magnesianas e raramente sódicas. ³	Hidrólise, neoformação de oxí-hidróxidos e caulinita e dissolução de carbonatos e feldspatos. ⁶
	GUARANI	Arenitos de granulação média a fina das formações Pirambóia (base) e Botucatu (topo). ¹	Granular, homogêneo, regionalmente livre na sua porção aflorante, a predominantemente confinado. ¹	Valores médios de 4,5 m ³ /h/m. ¹	Temperatura: 22 a 59,7°C; pH: 6,3 a 9,8; TDS: 50 a 500 mg.L ⁻¹ ¹	Bicarbonatadas cálcicas, bicarbonatadas magnesianas e bicarbonatadas sódicas. ¹	Hidrólise a partir do feldspato potássico e dissolução/ precipitação. Trocas catiônicas. ¹
	TUBARÃO	Siltitos, argilitos, folhelhos, diamictitos, arenitos muito finos a conglomeráticos e ritmitos. ²	Granular, localmente fissurado, heterogêneo, confinado a semiconfinado. ⁸	Valores médios de 0,30 m ³ /h/m. ¹	Temperatura: 21,2 a 35°C; pH de 4,8 a 8,9; TDS: 21 a 421 mg.L ⁻¹ ¹	Bicarbonatadas sódicas e, subordinadamente, bicarbonatadas cálcicas. ¹	Dissolução de calcita e de feldspatos cálcicos. Troca catiônica. ⁷
AQUIFEROS FRATURADOS	PRÉ CAMBRIANO	Pe: rochas metamórficas (gnaisses, xistos, quartzitos) e ígneas (granitos maciços e foliados). ¹	Fraturado e/ ou fissural, heterogêneo, livre a semiconfinado. ⁸	Valores entre 0,018 e 0,50 m ³ /h/m. ⁸	Temperatura: 21,2 a 24°C; pH: 5,38 a 7,99; TDS: 2,47 a 217 mg.L ⁻¹ ⁸	Bicarbonatadas cálcicas e, subordinadamente, bicarbonatadas sódicas. ¹	Dissolução de silicatos. ⁸
		PeC: mármore e metacalcários. ¹					
SERRA GERAL	Basaltos toleíticos e andesitos basálticos, também ocorrendo subordinadamente riolitos e riolacitos. ⁴	Fraturado, heterogêneo, livre a semiconfinado. ⁴	Valores entre 0,16 e 2,89 m ³ /h/m. ¹	Temperatura: 23,5 a 34,7°C; pH: 5,7 a 9,9; TDS: 29,72 a 389,3 mg.L ⁻¹ ⁵	Bicarbonatadas cálcicas e, subordinadamente, bicarbonatadas cálcica-magnesianas. ⁵	Dissolução de plagioclásios e piroxênio. ⁵	

Tabela 1 Características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas dos principais sistemas aquíferos do estado de São Paulo. (Segundo (1) DAEE/IG/IPT/CPRM, 2005; (2) Ezaki *et al.*, 2014; (3) Stradioto, 2016; (4) Quaggio *et al.*, 2018; (5) Gastmans *et al.*, 2016; (6) Silva & Chang, 2010; (7) Montanheiro *et al.*, 2014 (8) Oda *et al.*, 2012).

O sistema carbonático controla diretamente os valores de pH. Em sistema aberto, a degradação da matéria orgânica torna o pH ácido (abaixo de 6,3), com maior abundância de H₂CO₃. Já em sistema fechado, observa-se uma evolução do pH para condições mais alcalinas (acima de 10,3), com o predomínio do CO₃, que possibilita a precipitação, ou saturação do sistema, em calcita. Entre os dois sistemas citados, pode-se identificar um sistema intermediário com o domínio do bicarbonato e pH entre 6,3 e 10,3. (Appelo & Postma, 2005; Clark, 2015).

A partir do conhecimento dos processos e da evolução hidrogeoquímica das águas é possível fazer uma associação com o conceito de tempo de residência. Em um contexto hidrogeológico geral, onde todos os processos acontecem ao longo de linhas de fluxo, é possível avaliar as alterações dos parâmetros simultaneamente e separar fisicamente tais processos em três zonas geoquímicas distintas, esquematizadas na Figura 3.

A Zona Geoquímica I indica águas pouco evoluídas geoquimicamente, com menor tempo de residência e maior

renovação, características de áreas com circulação ativa das águas subterrâneas, grande disponibilidade de CO₂ atmosférico e consequente dissolução da calcita, áreas onde os processos de recarga e infiltração ocorrem. A Zona Geoquímica II indica águas em evolução, apresentando menores taxas de renovação, entretanto que ainda não alcançaram porções muito profundas e não possuem interferência significativa da entrada de CO₂ atmosférico. A partir desta zona, há maior precipitação de argilominerais, que promovem aumento da troca catiônica entre íons durante a interação água-rocha como um processo de enriquecimento de Na, representado pela razão iônica Na/Ca.

Já a Zona Geoquímica III seria constituída de águas evoluídas geoquimicamente, devido ao elevado tempo de residência, e baixa taxa de renovação, característicos de porções profundas dos aquíferos, em que se observa a ausência da entrada de CO₂ atmosférico, favorecendo a precipitação da calcita. São áreas predominantes de aquíferos confinados e que não possuem recarga direta.

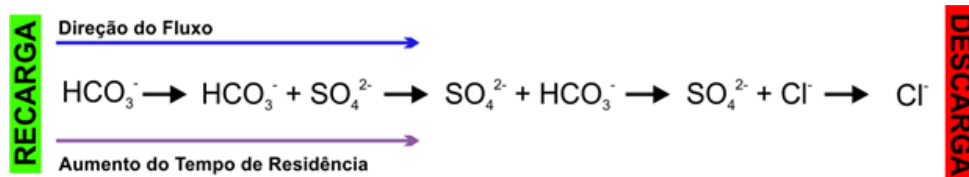


Figura 2 Sequência de evolução geoquímica das águas subterrâneas. Modificado de Chebotarev (1955).

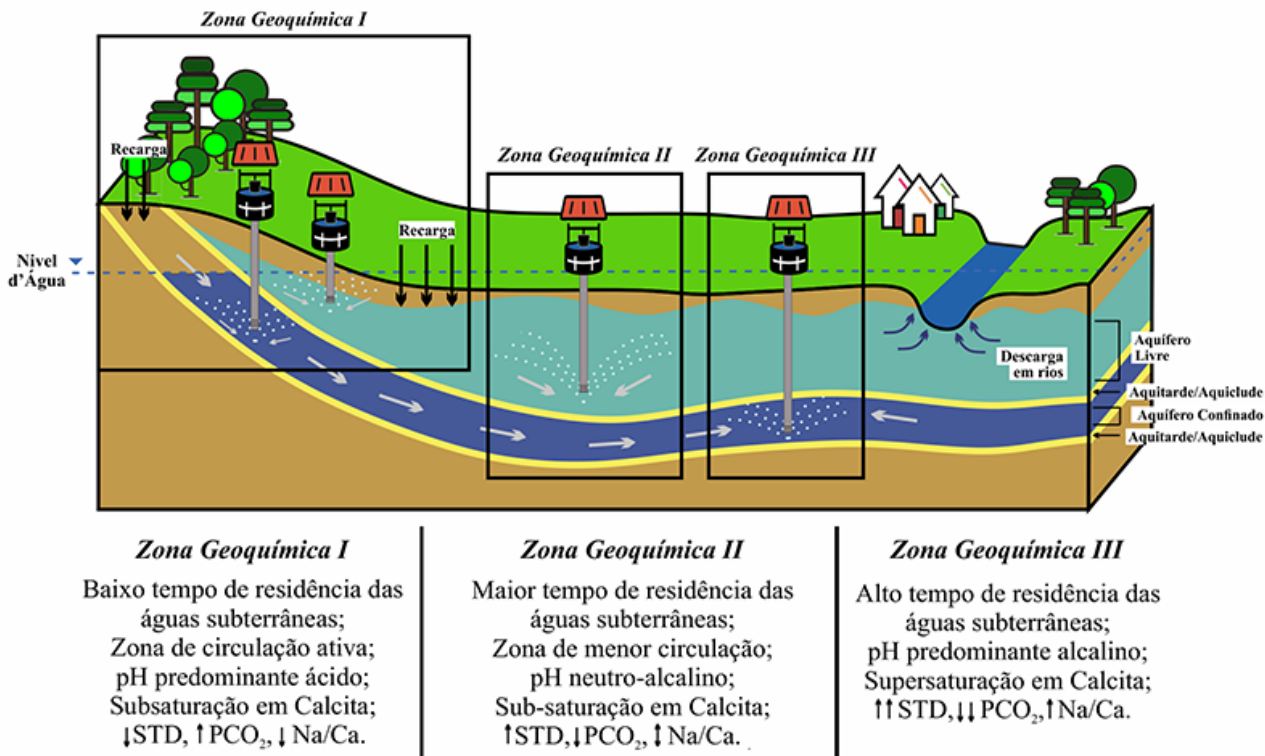


Figura 3 Proposta de zoneamento geoquímico e suas relações com os processos geoquímicos observados em aquíferos livres e confinados.

4 Materiais e Métodos

Para esse estudo foram selecionados 133 laudos hidroquímicos de amostras da água subterrânea dos cinco sistemas aquíferos de interesse, coletadas no ano 2015, para o Programa de Monitoramento de Qualidade das Águas Subterrâneas da CETESB (CETESB, 2016). Os dados estão disponíveis em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/publicacoes-e-relatorios/>. Foram selecionadas apenas as amostras com erro analítico inferior a ±10%, calculados de acordo com a equação abaixo (Feitosa & Filho, 2000):

$$\text{Erro (\%)} = \frac{\sum \hat{\text{Anions}} - \sum \hat{\text{Cations}}}{\sum \hat{\text{Anions}} + \sum \hat{\text{Cations}}} \times 100 \quad (1)$$

Onde, $\sum \hat{\text{Anions}}$ ou $\sum \hat{\text{Cations}}$ representam a somatória das concentrações dos ânions e cátions majoritários em miliequivalente por litro.

Diagramas de Stiff foram construídos empregando-se o software Rockworks version 15 (Rockware, 2020), métodos estatísticos descritivos baseados em análises gráficas, foram feitos com o software STATISTICA (Statsoft, 2020), e a modelagem geoquímica foi realizada com o software PHREEQC Interactive 3.4.0 (Parkhurst & Appelo, 1999).

A partir da análise dos seguintes parâmetros: pH, Sólidos Totais Dissolvidos (STD), Índice de Saturação em Calcita, Pressão de CO₂ e razão Na/Ca, as amostras foram categorizadas em função do zoneamento geoquímico (Tabela 2 e Figura 3) e sua relação com o tempo de residência.

Categoria		Características		pH	STD	IS Calcita	P _{CO2}	Na/Ca
(I)	Baixo tempo de residência	Circulação ativa de águas subterrâneas, em zonas pouco profundas e próximas a superfície.	Min.	4,5	50,0	-6,72	-2,10	0,28
			Med.	6,1	116,0	-2,35	-1,40	0,86
			Máx.	6,8	191,0	-1,77	-1,05	3,10
(II)	Médio tempo de residência	Circulação menos ativa de águas subterrâneas, em zonas com profundidade intermediária.	Min.	6,0	56,0	-3,54	-2,97	0,02
			Med.	7,1	138,0	-1,11	-2,08	0,61
			Máx.	8,1	466,0	0,28	-1,49	5,15
(III)	Alto tempo de residência	Pouca circulação de águas subterrâneas, em zonas profundas e confinadas dos aquíferos.	Min.	7,4	78,0	-1,72	-5,01	0,08
			Med.	8,8	158,0	0,002	-3,96	7,88
			Máx.	9,8	757,0	0,91	-3,04	264,0

Tabela 2 Categorização das zonas geoquímicas sugeridas e sua relação com tempos esperados de residência das águas dos sistemas aquíferos avaliados. Observação: Máx: Máximo. Mín: Mínimo. Med: Mediana.

Após essa categorização foi empregado o método de Vizinhos Naturais (*Natural Neighbor*) no software ArcGis 10.3 (ESRI, 2014) para delimitação das zonas geoquímicas no estado de São Paulo. Este método de interpolação é recomendado para dados dispersos, o qual emprega técnicas de média ponderada entre os pontos interpolados (Childs, 2004). Os baixos valores mínimos nas categorias são devido à interpolação pelo método dos Vizinhos Naturais e à localização das amostras, onde há a sobreposição de amostras de diferentes aquíferos.

5 Resultados e Discussões

Tendo em vista a proposta de um zoneamento geoquímico a partir de conceitos hidroquímicos clássicos (Figura 3), as categorias definidas e os valores dos parâmetros selecionados são apresentados na Tabela 2.

As águas subterrâneas dos aquíferos apresentam grande variação em relação à concentração de alguns elementos e parâmetros físico químicos, como pH e condutividade elétrica (Tabela 3). O principal ânion presente em todas as unidades é o bicarbonato (HCO₃⁻), em função da entrada de CO₂ dissolvido na água de chuva durante a recarga, e secundariamente o carbonato (CO₃²⁻), produto da evolução geoquímica do sistema carbonático.

Em relação aos outros elementos de ocorrência natural, observa-se que SAB e o SAPC apresentam as maiores concentrações de Ca²⁺ e Mg²⁺, enquanto o SASG e SAT apresentam as maiores concentrações de Na⁺ e SO₄²⁻. As maiores concentrações de NO₃⁻, indicador de contaminação antrópica, foram observadas no SAB e no SAPC. O SAG não apresenta nenhuma das maiores concentrações dos elementos destacados, entretanto possui a maior temperatura entre os sistemas aquíferos analisados.

A distribuição espacial da classificação hidroquímica por meio de diagramas de Stiff das águas subterrâneas dos aquíferos de interesse é apresentada na Figura 4.

Águas bicarbonatadas cálcicas, cálcicas-magnesianas e alguns poços com águas bicarbonatadas sódicas são observadas no SAB; enquanto as águas do SASG são de natureza bicarbonatada cálcica e sódica, com o bicarbonato como ânion dominante e o Ca²⁺ e Na⁺ como os cátions dominantes. No SAG, o bicarbonato é ânion dominante e o Ca²⁺ o cátion dominante. A tipologia das águas do SAG é predominantemente bicarbonatada cálcica, embora um menor grupo, com cinco amostras, possua uma tendência para o campo das águas bicarbonatadas sódicas nas zonas mais confinadas do aquífero. No SAT, o bicarbonato é o ânion dominante e o Na⁺ o cátion dominante, possui águas principalmente bicarbonatadas sódicas e bicarbonatadas sódico-cálcica, com menor expressividade, e ocorrências isoladas de amostras sulfatadas-cloretadas sódicas. O SAPC possui o predomínio do ânion bicarbonato e dos cátions Ca²⁺ e Na⁺, apresentando águas do tipo bicarbonatadas calco-sódicas.

O aumento da Condutividade Elétrica (CE) das águas subterrâneas, na maior parte dos casos, ao longo de uma direção de fluxo, possui relação direta com a maior interação água-rocha, portanto com o seu tempo de residência, e em relação às concentrações de Na⁺ (Figura 5A) e Ca²⁺ (Figura 5B) são observadas duas tendências para a relação entre esses elementos, que variam de acordo com os aquíferos. As concentrações de Na⁺ apresentam um aumento diretamente proporcional à CE para as amostras do SASG, SAG e SAT; por outro lado para as amostras representantes do SAB e do SAPC, não se observa um incremento nas concentrações de Na⁺ em função do aumento da CE das águas subterrâneas (Figura 5A).

Zoneamento Hidrogeoquímico dos Sistemas Aquíferos do Estado de São Paulo como Ferramenta de Gestão das Águas Subterrâneas
 Carolina Stager Quaggio, Didier Gastmans, Marina Lunardi, Lucas Vituri Santarosa, Sebastian Balbin Betancur & Hendryk Gemeiner

Aquíf.	Nº		pH	CE ($\mu\text{S. cm}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	STD
SAB	44	Min	5,6	32,0	23,5	0,10	1,00	0,2	0,5	16,0	0,0	2,4	0,7	0,1	2,44	56,0
		Med	7,2	176,0	25,4	0,50	5,00	1,0	10,0	86,0	5,0	8,1	17,0	4,5	3,36	134,0
		Máx	9,8	554,0	27,8	0,70	38,00	13,0	10,0	251,0	78,0	66,4	82,5	17,8	7,09	388,0
SASG	18	Min	6,6	119,7	23,1	0,10	0,86	0,2	1,0	47,0	0,0	3,2	0,7	0,1	0,14	61,0
		Med	8,0	217,5	25,9	0,50	5,00	1,0	10,0	82,0	5,0	24,8	12,2	3,2	0,88	200,0
		Máx	9,8	1050,0	31,1	1,90	44,00	24,0	248,0	142,0	113,0	225,0	30,1	10,6	2,46	757,0
SAG	18	Min	5,2	23,6	20,9	0,04	0,20	0,08	0,6	8,0	0,0	0,4	0,7	0,1	0,25	50,0
		Med	7,3	150,0	26,5	0,24	2,47	0,2	5,6	66,0	2,0	5,7	16,1	1,8	2,57	100,0
		Máx	9,4	329,0	36,0	1,13	5,16	1,3	28,7	154,0	56,0	80,1	50,9	6,8	4,79	240,0
SAT	20	Min	4,5	13,6	22,2	0,06	0,20	0,05	1,0	0,3	0,0	1,5	0,5	0,1	0,13	50,0
		Med	8,1	220,9	23,7	0,10	1,00	0,2	3,7	86,0	1,0	33,1	4,9	0,7	0,77	130,0
		Máx	9,5	1003,0	28,2	1,56	19,20	0,2	133,0	293,0	54,0	217,0	27,2	7,4	3,54	629,0
SAPC	33	Min	5,0	34,0	19,6	0,10	0,70	0,2	1,0	2,0	0,0	2,2	0,8	0,1	0,36	98,0
		Med.	6,9	176,0	23,4	0,32	3,66	0,6	7	71,0	2,0	11,3	14,9	3,1	1,85	140,0
		Máx	9,7	449,0	28,9	9,00	38	6,8	145	208,0	76,0	102,0	61,4	11,7	4,13	310,0

Tabela 3 Variações nas concentrações (mg.L^{-1}) dos elementos maiores e parâmetros físico químicos das amostras analisadas. Observação: Máx: Máximo. Mín: Mínimo. Med: Mediana.

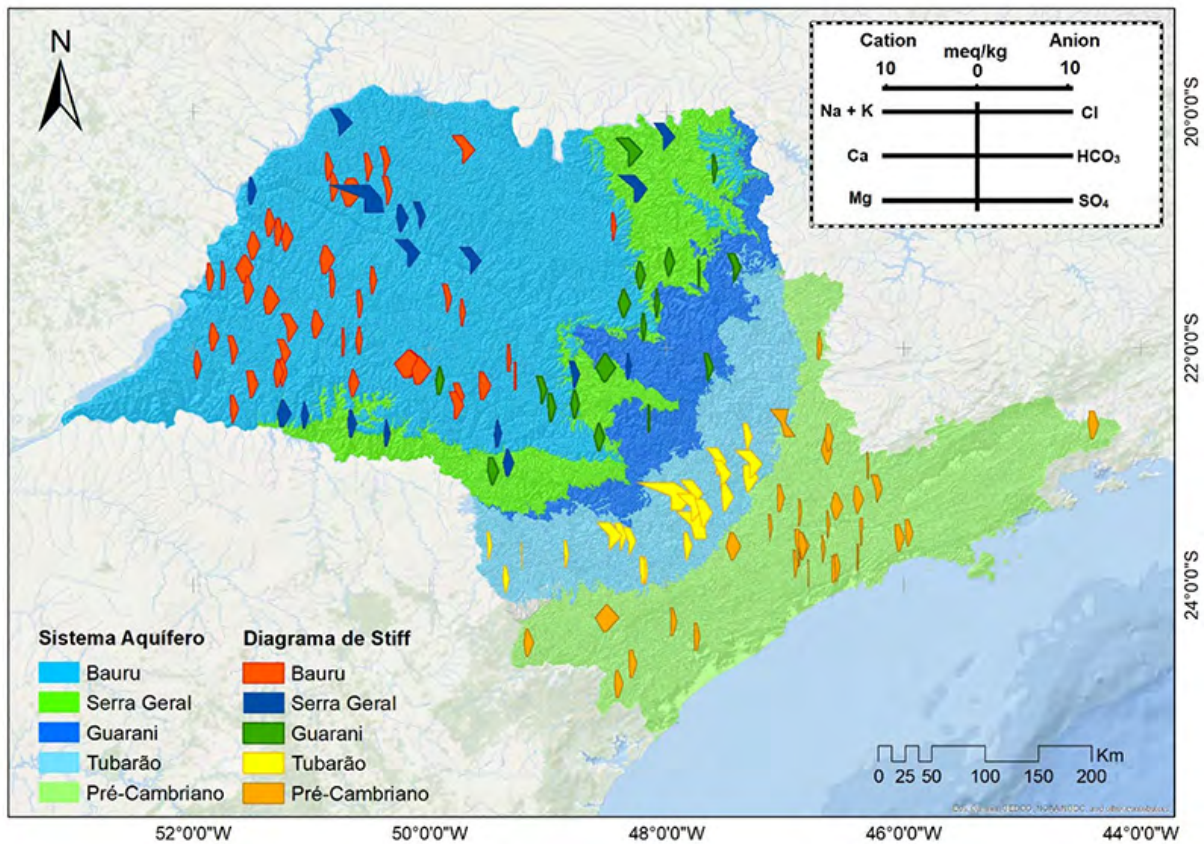


Figura 4 Distribuição espacial das classes hidroquímicas por meio dos diagramas de Stiff.

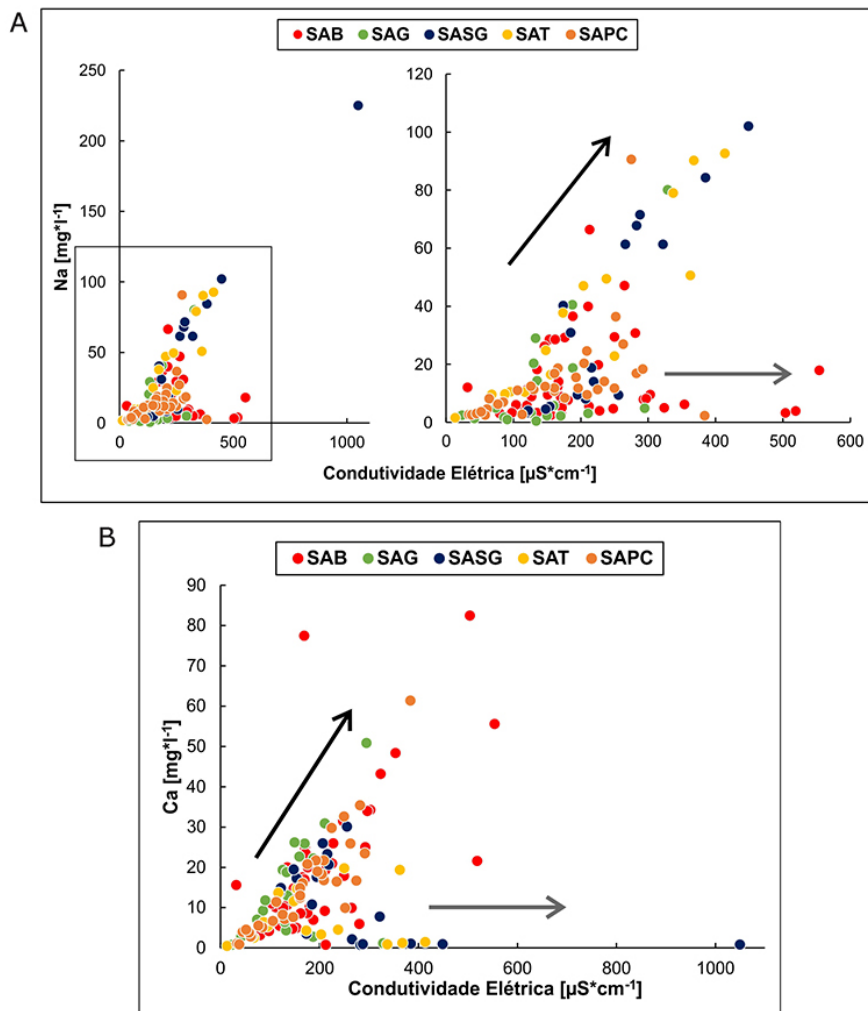


Figura 5 Correlações das variáveis nos sistemas aquíferos analisados. A. Relação entre concentrações de Na⁺ e condutividade elétrica; B. Relação entre a concentração de Ca²⁺ e condutividade elétrica.

Na relação entre as concentrações de Ca²⁺ e a CE (Figura 5B), observa-se um aumento das concentrações de Ca²⁺ proporcionais à CE, principalmente em amostras do SAB, SAG e SAPC; enquanto baixas concentrações de Ca²⁺ são observadas nas águas subterrâneas mais mineralizadas do SASG e SAT.

Este comportamento distinto entre os sistemas aquíferos é devido às diferenças do processo de troca catiônica. No SAG, o Na⁺ tem origem na troca catiônica com o Ca²⁺ promovida pela presença de argilominerais. Enquanto no SASG e SAT, e em algumas porções do SAB, a presença do Na⁺ é relacionada à dissolução dos plagioclásios, que promove a transformação dos minerais primários em argilominerais e possibilita a troca catiônica (Silva & Chang, 2010; Montanheiro *et al.*, 2014; Gastmans *et al.*, 2016).

Observa-se na Figura 6 que amostras com supersaturação em calcita apresentam baixa P_{CO2} e altos

valores para a razão Na/Ca. O aumento do IS Calcita com a diminuição da P_{CO2} indica amostras mais profundas, com baixa taxa de renovação e um tempo de residência elevado, possibilitando o consumo de CO₂ e Ca²⁺ para precipitação da calcita, aumentando as concentrações de Na⁺. Já o cenário inverso, com alta P_{CO2}, subsaturação em calcita e baixos valores para a razão Na/Ca, representa amostras mais próximas da superfície e com menor tempo de renovação, pois há uma entrada constante de CO₂ atmosférico em condições que favorecem a dissolução de minerais, incluindo carbonatos e silicatos.

A partir dessa avaliação geoquímica conjunta é possível identificar alguns padrões geoquímicos aos quais foram associados tempos de residência, com base na interação água-rocha, possibilitando a espacialização das águas subterrâneas de acordo com as zonas geoquímicas definidas anteriormente (Figura 7):

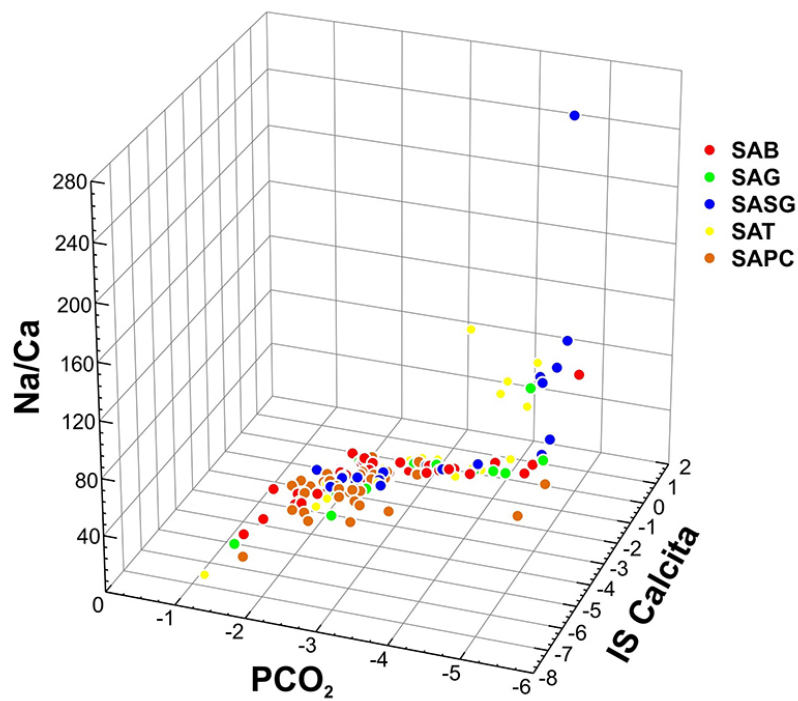


Figura 6 Gráfico 3D dos valores encontrados para a razão entre as concentrações de Na/Ca, P_{CO2} e IS em Calcita.

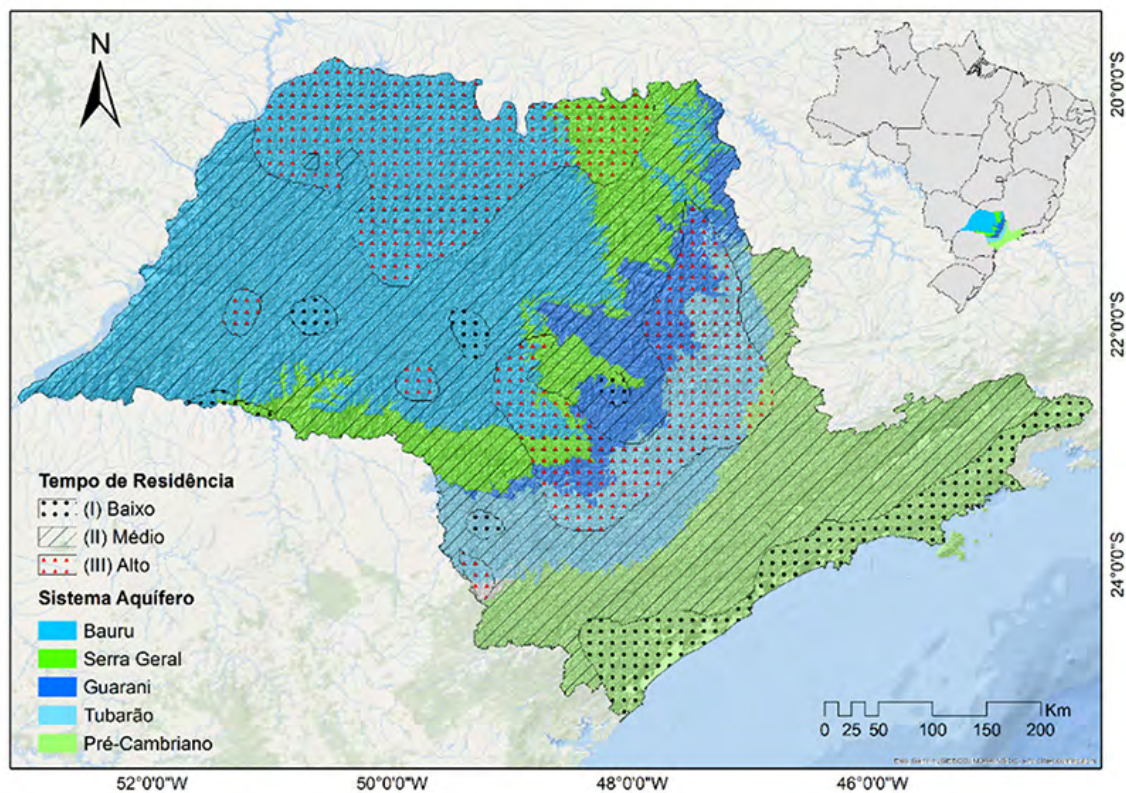


Figura 7 Zoneamento geoquímico da área de estudo produzido através da interpolação pelo método Vizinhos Naturais a partir das categorias definidas em função do tempo de residência das águas dos sistemas aquíferos analisados.

- A Zona Geoquímica I apresenta baixo tempo de residência das águas subterrâneas, com pH predominantemente ácido e baixa salinidade, refletida nas menores concentrações de STD. São geralmente subsaturadas em Calcita, com maior PCO_2 e baixa razão Na/Ca. A baixa amplitude dos Diagramas de Stiff (Figura 4) localizados nessa categoria indica amostras de baixa salinidade, em regiões próximas à superfície e/ou zonas de recarga dos principais aquíferos, com circulação ativa das águas subterrâneas. Essa categoria apresenta amostras localizadas nas regiões de afloramento do SAB, SAG, SASG, SAT (a Oeste) e SAPC (toda a faixa litoral do estado).
- A Zona Geoquímica II apresenta tempo de residência intermediário das águas subterrâneas, com valores de pH alcançando uma condição neutra-alcalina, aumento das concentrações dos STD, da saturação em calcita, da razão Na/Ca e diminuição da pressão de CO_2 em relação a categoria anterior. Os Diagramas de Stiff (Figura 4) dessa categoria apresentam maior amplitude, com concentrações equilibradas entre os cátions e ânions. Nesta categoria há amostras de todos os sistemas aquíferos analisados.
- A Zona Geoquímica III apresenta elevados tempos de residência das águas subterrâneas, com valores de pH em condições alcalinas, aumento significativo dos STD, supersaturação em calcita, subsaturação da Pressão de CO_2 e altos valores da razão Na/Ca. Os Diagramas de Stiff (Figura 4) localizados nessa categoria apresentam uma tendência de maiores concentrações nos eixos $\text{Na}+\text{K}$ e HCO_3 . Esta categoria apresenta domínio na porção central e Oeste do estado, com amostras do SAG e SASG, em condições de confinamento, e do SAB e SAT, nas regiões de afloramento destes aquíferos.

Do ponto de vista do uso e exploração das águas subterrâneas, águas mais jovens e próximas a superfície, representadas pela Zona Geoquímica I, são mais acessíveis e indicadas para exploração já que o baixo tempo de renovação significa que o reservatório se recuperará mais rápido. Por outro lado, o fácil acesso a essas águas as tornam mais vulneráveis à contaminação em função do uso do solo. Como, por exemplo, os casos conhecidos de contaminação por NO_3 no SAB em locais de intensa urbanização, devido às condições da rede de esgoto (Varnier *et al.*, 2010; Rosenberger *et al.*, 2013; Marques *et al.*,

2019). Já no caso de águas antigas e profundas, alocadas na Zona Geoquímica III, apesar de menos vulneráveis à contaminação, são ameaçadas pela superexploração e consequente depleção dos sistemas aquíferos, quando a exploração é maior que a renovação.

Os tempos de residência calculados por diversos autores para os diferentes aquíferos do estado de São Paulo, indicam uma grande variação temporal, que podem ser associados aos processos hidrogeoquímicos e as zonas geoquímicas aqui descritas, indicando de maneira geral que o seu aumento representa a evolução das águas sentido a porções mais confinadas e antigas.

Para as águas subterrâneas com menor grau de interação água-rocha, englobadas na Zona Geoquímica I, composta principalmente por águas do tipo Ca-HCO_3 , observam-se tempos de residência geralmente inferiores a 10.000 anos, mas com grande variação entre os aquíferos. No SAB em poços com profundidades de até 100 metros, existe uma predominância de idades inferiores a 5.000 anos, entretanto em poços mais profundos essas idades podem alcançar até 10.000 anos (Stradioto, 2016). Nas águas subterrâneas armazenadas nos basaltos da Formação Serra Geral, esse tipo hidroquímico apresenta tempos de residência máximos de 3.000 anos (Gastmans *et al.*, 2017), enquanto no SAG, em sua porção Norte de afloramento, foram encontradas idades entre 6.500-14.000 anos, com aumento das idades ao longo do sentido de fluxo (Gallo & Sinelli, 1980); e em sua porção central do afloramento, tempos de residência em torno de 2.600 anos (Aggarwal *et al.*, 2014). Nas águas do SAT, em suas porções mais rasas, definiu-se tempos de residência entre 1.800-12.000 anos, com idades médias de 5.000 anos (Ezaki *et al.*, 2020).

Em áreas que representam a transição entre um sistema aberto e fechado frente ao CO_2 atmosférico, englobadas na Zona Geoquímica II, o tempo de residência atribuído às águas subterrâneas apresenta uma grande variação, entretanto raramente idades inferiores a 5.000 anos são observadas, mostrando que os processos geoquímicos que levam as alterações na composição química das águas subterrâneas na maior parte dos aquíferos do estado de São Paulo, podem ser indicativos de tempos de residência. No SAB, as águas da Zona Geoquímica II estão associadas a condições de semi-confinamento do aquífero, armazenando águas com idades entre 10.000 e 20.000 anos, em poços com profundidades até 285m (Stradioto, 2016). Para as águas do SASG, em regiões centrais do estado, onde apresenta pH alcalino e águas pouco mineralizadas, foram calculadas idades entre 5.000-10.000 anos, enquanto idades superiores a esses valores indicam uma possível mistura com águas do SAG (Gastmans *et al.*, 2017). Para as águas do SAG, nessa zona de transição, foram calculadas idades entre 23.000-70.000 anos (Aggarwal *et al.*, 2014).

Para as águas alocadas na Zona Geoquímica III, os tempos de residência observados na maior parte dos aquíferos do estado de São Paulo é superior a 20.000 anos. Na porção noroeste do estado de São Paulo as águas do SAB apresentam idades superiores a esse valor (Stadioto, 2016), enquanto no SAG, em poços com profundidades superiores que 900m, em que o aquífero é confinado pelos basaltos do SASG, na região central do estado, são encontradas águas com idades até 834.000 anos, podendo alcançar 1 milhão de anos (Aggarwal *et al.*, 2014). Já as águas do SAT, na porção central e sudeste da área de afloramento da unidade, em sistema fechado, possuem tempos de residência entre 5.000 e que podem superar 45.000 anos, em locais onde o aquífero encontra-se confinado pelo Grupo Passa Dois (Ezaki *et al.*, 2020).

Dessa forma é possível se associar os tempos de residência das águas subterrâneas às zonas geoquímicas propostas: a Zona Geoquímica I apresenta águas modernas, com um tempo médio de residência entre 1.000-5.000 anos; já a Zona Geoquímica II representa águas entre 5.000-70.000 anos, com a maioria das idades inferiores a 20.000 anos; e finalmente a Zona Geoquímica III representa os maiores tempos de residência das águas subterrâneas no estado, entre 15.000-834.000 anos. Ressalta-se que a variação de idades das águas subterrâneas é em função do sistema aquífero, mas sua distribuição, independentemente do empilhamento hidroestratigráfico das unidades, apresenta uma expressão espacial que pode ser representada.

6 Conclusões

A partir da abordagem proposta no estudo, foi possível identificar a evolução hidroquímica semelhante das unidades aquíferas existentes no estado de São Paulo, demonstrado pela presença de águas bicarbonatadas cálcicas nas porções não confinadas dos aquíferos e que evoluem para águas bicarbonatadas sódicas devido a processos de troca iônica, nas porções mais profundas dos aquíferos. Essa evolução é concordante com os dados de tempos de residência existentes, que indicam um aumento da idade em conjunto com o aumento da mineralização das águas em direção a porções mais profundas e confinadas dos aquíferos, indicando aumento do tempo de residência e validando as zonas geoquímicas propostas.

O uso dos conceitos da hidroquímica clássica na avaliação dos aquíferos de interesse do estado de São Paulo é de simples aplicação, o que possibilita a reprodução da metodologia do estudo em diferentes escalas. Por se tratar de um método de avaliação indireto, deve-se ter ciência do erro associado aos resultados produzidos (como o erro de balanço de carga das amostras e da interpolação pelo método Vizinhos Naturais). Para produção de um zoneamento mais preciso, é necessário avaliar também as

informações dos poços (como profundidade, perfil do poço e dados construtivos) e dados da área de estudo (como o uso e ocupação do solo, relevo e clima). Assim como avaliar uma série histórica do consumo e características qualitativas das águas subterrâneas através do monitoramento; aumentar a malha de poços; utilizar métodos capazes de determinar a idade das águas subterrâneas, como radioisótopos; e incorporar novos parâmetros nos programas de monitoramento, como concentrações de Sílica, um importante indicador da evolução dos minerais presentes no arcabouço geológico.

O uso intensivo e desregulado das águas subterrâneas direciona nossa sociedade para um futuro onde o esgotamento do recurso se tornará uma realidade. É preciso adaptar os programas de monitoramento e proteção das águas subterrâneas de acordo com as necessidades da sociedade e da disponibilidade do recurso, sem afetar sua sustentabilidade, através de uma gestão dos recursos hídricos baseada nas características hidrogeológicas do meio ambiente.

7 Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão de auxílio a pesquisa (Processo nº 2018/06666-4); e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado à primeira autora (Processo nº 130944/2019-0). Agradecemos especialmente o editor associado Prof. Dr. Gerson Cardoso da Silva Jr e os dois revisores anônimos pelos comentários construtivos que contribuíram para a melhoria do artigo.

8 Referências

- Aggarwal, P.K.; Matsumoto, T.; Sturchio, N.C.; Chang, H.K.; Gastmans, D.; Araguas-Araguas, L.J.; Jiang, W.; Lu, Z.T.; Mueller, P.; Yokochi, R.; Purtschert, R. & Torgersen, T. 2014. Continental degassing of 4He by superficial discharge of deep groundwater. *Nature Geoscience*, 8: 35-39.
- Appelo, C.A.J. & Postma, D. 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Amsterdam, A.A. Balkema Publishers, 647p.
- Bonotto, D.M. 2006. Hydro(radio)chemical relationships in the giant Guarani aquifer, Brazil. *Journal of Hydrology*, 323: 353-386.
- Brasil, Ministério do Meio Ambiente. 2007. Águas subterrâneas: um recurso a ser conhecido e protegido. Brasília, Petrobras, Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 40 p.
- CETESB. 2016. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. *Relatório de Qualidade de Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo: Período 2013 – 2015*. São Paulo, Cetesb. 308 p.
- Chebotarev, I.I. 1955. Metamorphism of natural water in the crust of weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 8: 137-170.

- Childs, C. 2004. Interpolating Surfaces in ArcGIS Spatial Analyst. *ArcUser*, July-September: 32-35.
- Clark, I. 2015. *Groundwater, Geochemistry and Isotopes*. New York, CRC Press. 438p.
- Costa, M.L.M.; Medeiros, C.M.; Batista, M.L.C. & Ribeiro, M.M.R. 2008. Análise da integração das águas superficiais e subterrâneas no aparato legal de recursos hídricos do Brasil e estado da Paraíba. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 15, Natal, 2008. Resumo expandidos, Natal, ABAS, p. 1-11.
- DAEE/IG/PT/CPRM. 2005. Departamento de Águas e Energia; Instituto Geológico; Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo & CPRM, Serviço Geológico do Brasil. 2005. Mapa das águas subterrâneas do Estado de São Paulo. 1 mapa. Escala 1:1.000.000.
- Engelbrecht, B.Z. 2017. *Modelo conceitual de circulação de água subterrânea em aquífero cristalino no município de Itu/SP*. Programa de Pós-Graduação em Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Dissertação de Mestrado, 91p.
- ESRI. 2014. Environmental Systems Research Institute. *ArcGis, versão 10.3: Html help control version 10.3.0.4322*.
- Ezaki, S.; Oda, G.H.; Iritani, M.A.; Veiga, C. & Stradioto, M.R. 2014. Hidroquímica dos aquíferos Tubarão e Cristalino na região de Indaiatuba-Rafard, Estado de São Paulo. *Pesquisas em Geociências*, 41(1): 65-79.
- Ezaki, S.; Iritani, M.A.; Gastmans, D. & Matsumoto, T. 2019. 14C and 4He isotopes for the groundwater dating of the Tubarão aquifer system, central portion of the Parana Basin in the State of São Paulo, Brazil. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ISOTOPE HYDROLOGY, Viena, 2019.
- Ezaki, S.; Gastmans, D.; Iritani, M.A.; Santos, V. & Stradioto, M. R. 2020. Geochemical evolution, residence times and recharge conditions of the multilayered Tubarão Aquifer System (State of São Paul – Brazil) as indicated by hydrochemical stable isotope and 14C data. *Isotopes in Environmental & Health Studies*, DOI: 10.1080/10256016.2020.1797714.
- Feitosa, F.A.C. & Filho, J.M. 2000. *Hidrogeologia – Conceitos e Aplicações*. Fortaleza, CPREM/REFO, LABHID-UFPE, 404p.
- Freeze, A. & Cherry J. 1979. *Groundwater*. Englewood Cliffs, Prentice-Hall Inc, 604p.
- Gallo, G. & Sinelli, O. 1980. Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas na região de Ribeirão Preto (SP). *Revista Brasileira de Geociências*, 10: 129-140.
- Gastmans, D.; Hutcheon, I.; Menegário, A.A. & Chang, H.K. 2016. 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*, 535: 598-611.
- Gastmans, D.; Menegário, A.A. & Hutcheon, I. 2017. Stable isotopes, carbon-14 and hydrochemical composition from a basaltic aquifer in São Paulo State, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 76(150).
- Gastmans, D.; Reis, M.M. & Chang, H.K. 2012. Geotermometria das águas hipertermais do Sistema Aquífero Guarani no estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, 42(1): 208-255.
- Gleeson, T.; Befus, K.M.; Jasechko, S.; Luijendik, Q. & Cardenas, B. 2015. The global volumen and distribution of modern groundwater. *Nature Geoscience*, 9: 161-167.
- Hirata, R.; Suhogusoff, A.V.; Marcellini, S.S.; Villar, P.C. & Marcellini, L. 2019. *A revolução silenciosa das águas subterrâneas no Brasil: uma análise da importância do recurso e os riscos pela falta de saneamento*. São Paulo, Instituto Trata Brasil, 36p.
- Marques, C.H.G.; Terada, R.; Galvão P. & Hirata, R. 2019. Evolução espacial e temporal da contaminação por nitrato no aquífero urbano de Urânia (SP). *Revista Águas Subterrâneas*, 33(3): 258-269.
- Montanheiro, F.; Chang, H.K. & Gastmans, D. 2014. Estudo hidroquímico do sistema aquífero tubarão (SAT) no município de Americana, SP. *Revista do Instituto Geológico*, 35(1): 31-45.
- Oda, G.H.; Takeuchi, D.M.; Ezaki, S.; Iritani, M.A.; Varnier, C.; Pentead, D.R.; Lima, C.V.F.; Silva, A.H.; Zuca, N.L. & Pacheco, R.P. 2012. Geometria do aquífero Tubarão, entre os municípios de Indaiatuba e Capivari (SP). *Revista do Instituto Geológico*, 33(1): 23-40.
- Palmer, C.D. & Cherry, J.A. 1984. Geochemical evolution of groundwater in sequences of sedimentary rocks. *Journal of Hydrology*, 75: 27-65.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, P. 1999. User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. USGS.
- Paula e Silva, F.; Chang, H.K. & Caetano-Chang, M.R. 2005. Hidroestratigrafia do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. *Águas Subterrâneas*, 19(2): 19-36.
- Pereira, G.; Silva, M.E.S.; Moraes, E.C. & Cardozo, F.S. 2013. Avaliação dos dados de precipitação estimados pelo satélite TRMM para o Brasil. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 18(3): 139-148.
- Quaggio, C.S.; Gastmans, D.; Kirchem, R. & Batista, L.V. 2018. Variações na composição das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral em território brasileiro e sua relação com anomalias hidrogeoquímicas. *Águas Subterrâneas*, 32(3): 283-294.
- Rockware. 2020. Rockware: Earth Science Software, Consulting and Training. Disponível em: <<https://www.rockware.com/>>. Acesso em: 04 fev. 2020.
- Rosenberger, M.; Varnier, C.; Iritani, M.A.; Ferreira, L.M.R.; Oda, G.H. & Viotti, M. 2013. Vulnerabilidade natural à contaminação do Sistema Aquífero Bauru na área urbana no município de Bauru (SP). *Revista do Instituto Geológico*, 34(2): 61-67.
- São Paulo. 2019. Secretaria Estadual de Saneamento e Recursos Hídricos. Situação dos recursos hídricos no estado de São Paulo 2017. Disponível em: <http://www.sigrh.sp.gov.br/relatoriosituacaodosrecursososhidricos>>. Acesso em: 21 mar. 2019.
- Silva, R.B.G. 1983. *Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu no estado de São Paulo*. Programa de Pós-Graduação Pós-Graduação em Geologia Geral e de Aplicação, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 156p.

Zoneamento Hidrogeoquímico dos Sistemas Aquíferos do Estado de São Paulo como Ferramenta de Gestão das Águas Subterrâneas
Carolina Stager Quaggio, Didier Gastmans, Marina Lunardi, Lucas Vituri Santarosa, Sebastian Balbin Betancur & Hendryk Gemeiner

- Silva, S.R. & Chang, H.K. 2010. Hidroquímica dos Sistemas Aquífero Bauru e Guarani na Região Metropolitana de Bauru (SP). *Águas Subterrâneas*, 24(1): 69-84.
- Siqueira, G.M.; Bezerra, J.M.; Vieira, S.R. & Camargo, M.B.P. 2012. Zoneamento de Parâmetros Climáticos no Estado de São Paulo (Brasil) Utilizando Técnicas de Geoestatística. *Revista Brasileira de Geografia Física*, 3: 612-629.
- Sracek, O. & Hirata, R. 2002. Geochemical and stable isotopic evolution of the Guarani Aquifer System in the state of São Paulo, Brazil. *Hydrogeology Journal*, 10: 643-655.
- Statsoft, Inc. 2020. Statistica (data analysis software system), version 10. Disponível em: < <http://www.statsoft.com/Products/STATISTICA-Features>>. Acesso em: 4 fev. 2020.
- Stradioto, M.R. 2016. *Caracterização Hidrogeoquímica, Isotópica e Diagenética do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo*. Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Universidade Estadual Paulista, Tese de Doutorado, 280p.
- Thomas, B.F.; Vogel, R. M. & Famiglietti, J. S. 2015. Objective hydrograph baseflow recession analysis. *Journal of Hydrology*, 525: 102–112.
- Varnier, C.; Iritani, M.A.; Viotti, M.; Oda, G.H. & Ferreira, L.M.R. 2010. Nitrato nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru, área urbana do município de Marília (SP). *Revista do Instituto Geológico*, 31(1/2): 1-21.