

QUALIDADE DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE AQUÍFEROS RASOS NO MUNICÍPIO DE RIO CLARO (SP): INFLUÊNCIA DE PROCESSOS NATURAIS E ANTRÓPICOS

▣ Sabrina Brandão Cardoso¹, ▣ Elias Hideo Teramoto^{2,3*}, ▣ Pedro Luiz Becaro Crioni¹, ▣ Chang Hung Kiang^{1,2,3}

¹ Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC), CEP 13506-900, Avenida 24 A, 1515, Bela Vista - Rio Claro, SP. *E-mails:* sb.cardoso@unesp.br, pedro.crioni@unesp.br

² Centro de Estudos Ambientais (CEA). CEP 13506-752, Rua 16 B, 99-193 - Bela Vista, Rio Claro - SP. *E-mail:* elias.hideo-teramoto@unesp.br

³ Instituto de Geociências e Ciências Exatas. CEP 13506-700, Avenida 24 A, 1515 - Bela Vista, Rio Claro - SP. *E-mail:* chang.hung-kiang@unesp.br

*Autor correspondente



This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License.

RESUMO

Este estudo investigou a qualidade da água subterrânea em 33 pontos de amostragem, sendo 23 nascentes e 10 poços rasos, distribuídos nos sistemas aquíferos Rio Claro, Passa Dois (Formação Corumbataí) e Guarani, no município de Rio Claro (SP). Foram realizadas a caracterização hidroquímica e isotópicas e modelagem geoquímica para calcular o índice de saturação dos minerais dissolvidos na água, a fim de identificar os principais processos naturais e antrópicos que controlam a composição da água subterrânea local. Os resultados revelaram significativa variabilidade hidroquímica entre os sistemas aquíferos, com predomínio da tipologia Ca-HCO₃ no Sistema Passa Dois, associada à maior mineralização e interação água-rocha. Em contraste, a mineralogia do Aquífero Rio Claro apresentou menor reatividade geoquímica e elevada influência antrópica, evidenciada pelas concentrações elevadas de NO₃⁻, SO₄²⁻ e Cl⁻, especialmente em áreas urbanas. A caracterização isotópica indicou recarga predominante por precipitação recente, sem sinais de fracionamento isotópico relevante. Nenhuma das amostras ultrapassou os limites de potabilidade para nitrato, fluoreto ou metais traço, conforme a Portaria GM/MS Nº 888/2021 do Ministério da Saúde, o que indica que, apesar da interferência antrópica detectada, a água subterrânea ainda atende aos padrões de potabilidade. O estudo destaca o papel das nascentes como pontos estratégicos de monitoramento e a importância da gestão integrada para a preservação da qualidade dos aquíferos rasos.

Palavras-chaves: Qualidade da água; Interação rocha-água; Contaminação antrópica; Nitrato; Isótopos estáveis.

ABSTRACT

GROUNDWATER QUALITY OF SHALLOW AQUIFERS IN THE MUNICIPALITY OF RIO CLARO (SP): INFLUENCE OF NATURAL AND ANTHROPOGENIC PROCESSES. This study assessed the groundwater quality at 33 sampling sites, 23 springs and 10 shallow wells, distributed across the Rio Claro, Passa Dois (Corumbataí Formation), and Guarani aquifer systems in the municipality of Rio Claro (São Paulo, Brazil). A comprehensive hydrochemical and isotopic analysis, along with geochemical modeling, was conducted to calculate the saturation indices of dissolved minerals and to identify the main natural and anthropogenic processes

influencing groundwater composition. The results revealed significant hydrochemical differences among the aquifers, with Ca-HCO₃-type waters and higher mineralization prevailing in the Passa Dois System, indicating intense water–rock interaction. In contrast, the Rio Claro Aquifer mineralogy exhibited lower geochemical reactivity and a stronger anthropogenic influence, evidenced by elevated concentrations of NO₃⁻, SO₄²⁻, and Cl⁻, particularly in urban areas. Isotopic signatures indicated recent meteoric recharge, with no evidence of significant isotopic fractionation. None of the samples exceeded drinking water standards established by the Brazilian Ministry of Health (Ordinance GM/MS No. 888/2021) for nitrate, fluoride, or trace metals, suggesting that, despite anthropogenic inputs, groundwater remains suitable for consumption. The study underscores the value of springs as strategic monitoring points and highlights the importance of integrated groundwater management to ensure water quality preservation in shallow aquifers.

Keywords: Water quality; Rock-water interaction; Anthropogenic contamination; Nitrate; Stable isotopes

RESUMEN

CALIDAD DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DE ACUÍFEROS SOMEROS EN EL MUNICIPIO DE RIO CLARO (SP): INFLUENCIA DE PROCESOS NATURALES Y ANTRÓPICOS. Este estudio investigó la calidad del agua subterránea en 33 puntos de muestreo, siendo 23 manantiales y 10 pozos someros, distribuidos en los sistemas acuíferos Rio Claro, Passa Dois (Formación Corumbataí) y Guaraní, en el municipio de Rio Claro (SP). Se realizaron la caracterización hidroquímica e isotópica y la modelación geoquímica para calcular el índice de saturación de los minerales disueltos en el agua, con el fin de identificar los principales procesos naturales y antrópicos que controlan la composición del agua subterránea local. Los resultados revelaron una significativa variabilidad hidroquímica entre los sistemas acuíferos, con predominio de la tipología Ca-HCO₃ en el Sistema Passa Dois, asociada a una mayor mineralización e interacción agua-roca. En contraste, la mineralogía del Acuífero Rio Claro presentó menor reactividad geoquímica y elevada influencia antrópica, evidenciada por las altas concentraciones de NO₃⁻, SO₄²⁻ y Cl⁻, especialmente en áreas urbanas. La caracterización isotópica indicó recarga predominante por precipitación reciente, sin señales de fraccionamiento isotópico relevante. Ninguna de las muestras superó los límites de potabilidad para nitrato, fluoruro o metales traza, conforme a la Portaria GM/MS N° 888/2021 del Ministerio de Salud, lo que indica que, a pesar de la interferencia antrópica detectada, el agua subterránea aún cumple con los estándares de potabilidad. El estudio resalta el papel de los manantiales como puntos estratégicos de monitoreo y la importancia de la gestión integrada para la preservación de la calidad de los acuíferos someros.

Palabras clave: Calidad del agua; Interacción roca-agua; Contaminación antrópica; Nitrato; Isótopos estables.

1 INTRODUÇÃO

A qualidade da água subterrânea é determinante para o abastecimento seguro de populações humanas, a manutenção de serviços ecossistêmicos e o suporte a atividades econômicas estratégicas, como irrigação e processos industriais. Em termos globais, a água subterrânea corresponde a aproxi-

madamente 97% de toda a água doce disponível em estado líquido na Terra, superando em muito os estoques de rios, lagos e reservatórios superficiais (United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization [UNESCO], 2022). Essa relevância é ainda mais acentuada em regiões suscetíveis a secas recorrentes ou com oferta superficial limita-

da, onde o aquífero se torna a única fonte confiável de suprimento hídrico.

A disponibilidade de água subterrânea de boa qualidade tem sido cada vez mais ameaçada em decorrência de pressões antrópicas crescentes, especialmente em áreas onde os aquíferos rasos representam a principal fonte de abastecimento humano. A literatura científica tem destacado de forma consistente que aquíferos localizados próximos à superfície apresentam maior susceptibilidade à contaminação, dada sua menor espessura da zona não saturada, maior conectividade com a superfície e intensa interação com atividades humanas (e.g., Bouselsal e Saibi, 2022; Troudi et al., 2020; Zhan et al., 2024).

A perda de potabilidade da água subterrânea em aquíferos rasos tem sido documentada em diversas partes do mundo, evidenciando um padrão recorrente em regiões com agricultura intensiva, crescimento urbano desordenado e ausência de infraestrutura de saneamento. Estudos realizados em distintos continentes reportaram concentrações elevadas de nitrato e salinidade em águas subterrâneas rasas, frequentemente excedendo os limites de potabilidade recomendados por órgãos de saúde (e.g., He et al., 2022; Kyte et al., 2023; Troudi et al., 2020).

O nitrato (NO_3^-) destaca-se como um dos principais contaminantes em aquíferos rasos, sendo amplamente associado ao uso excessivo de fertilizantes nitrogenados, à disposição inadequada de resíduos domésticos e à infiltração de efluentes de origem pecuária. A ocorrência desse íon em concentrações superiores a 50 mg/L tem sido amplamente documentada e representa um dos indicadores mais sensíveis da influência antrópica sobre os recursos hídricos subterrâneos (e.g., He et al., 2022; Kyte et al., 2023; Vystavna et al., 2017). A ingestão de águas contaminadas por nitrato oferece riscos comprovados à saúde humana. Entre os principais efeitos estão a metemoglobinemia infantil (ou "síndrome do bebê azul"), distúrbios gastrointestinais e potenciais efeitos carcinogênicos. Em zonas rurais e periurbanas, onde a água subterrânea é muitas vezes consumida sem tratamento adequado, o risco à saúde pública é substancial (e.g., Alam et al., 2024; He et al., 2022; Kyte et al., 2023; Zendehbad et al., 2022; Zhang et al., 2021).

As nascentes representam zonas de descarga de águas subterrâneas, ocorrendo quando o nível freático de um aquífero livre intercepta a superfície do terreno. Nessas condições, a água armazenada no meio poroso ou fraturado se move por gravida-

de ao longo do gradiente hidráulico, migrando das zonas de recarga para zonas de descarga. Por esta razão, as nascentes podem representar indicadores diretos do comportamento hidrodinâmico do aquífero. Além disto, a avaliação da qualidade das águas de nascentes tem se provado como uma ferramenta com forte relevância para avaliar a qualidade das águas subterrâneas, considerando tanto os processos naturais quanto aquelas resultantes de pressões antrópicas (e.g., Ackerer et al., 2018; Hoque et al., 2024; Krakowian et al., 2021; Pinza et al., 2024; Siepak et al., 2022).

Entre os processos naturais que controlam a qualidade da água subterrânea, tem especial destaque os processos de interação rocha-água e as características hidroquímicas dos aquíferos, neste caso, refletem a composição mineralógica dos aquíferos (e.g., Ackerer et al., 2018; Ansari et al., 2019). Por exemplo, no Himalaia, o intemperismo de silicatos e carbonatos foi identificado como principal controlador da química da água, sendo complementado por interações água-rocha ao longo do fluxo subterrâneo.

Diversos trabalhos têm demonstrado que as águas coletadas de nascentes em áreas urbanas ou à jusante destas representam ferramentas úteis para avaliar a qualidade da água (Krogulec et al., 2025; Lipatnikova et al., 2023; Vystavna et al., 2017). No entanto, os efeitos antrópicos são crescentemente evidenciados. Em ambientes urbanos, como observado em Varsóvia, Polônia, a presença de poluentes como nitrato, hidrocarbonetos monoaromáticos, metais pesados e detergentes não iônicos nos aquíferos rasos, oriundos de fontes como esgoto, resíduos industriais e tráfego, compromete a qualidade da água das nascentes e a viabilidade de seu uso para irrigação urbana ou lazer (Krogulec et al., 2025). Contaminações severas por nitrato foram identificadas em aproximadamente 30% das amostras em Kharkiv, na Ucrânia, estudos utilizando dados de concentrações e análises isotópica do nitrato confirmaram que o principal vetor de contaminação foi o esgoto doméstico proveniente de sistemas de saneamento danificados, evidenciando o impacto da urbanização desordenada sobre os aquíferos rasos (Vystavna et al., 2017). O trabalho de Krogulec et al. (2025) a partir da avaliação da qualidade de água em nascentes urbanas verificou que a maior parte das amostras de águas amostradas em nascentes da área urbana de Varsóvia/Polônia apresentaram-se impróprias para consumo humano, dado a elevada salinidade e concentrações acima da potabilidade para nitrato, metais e contaminantes orgânicos.

Grande parte do Aquífero Rio Claro encontra-se situada sob a área urbana do município de Rio Claro (SP). Segundo os trabalhos de Oliva (2006), Gonçalves (2016) e Manara et al. (2025), esse aquífero apresenta elevado potencial de exploração para fins de abastecimento, em razão de sua boa produtividade e acessibilidade. Contudo, suas características, como o caráter raso, a composição predominantemente arenosa e o regime livre, tornam-no altamente suscetível à contaminação superficial, especialmente à infiltração de efluentes domésticos não tratados. A presença de nitrato, indicador clássico de contaminação antrópica, foi confirmada nos estudos de Oliva e Kiang (2002) e Teramoto et al. (2020), reforçando a vulnerabilidade do aquífero à influência urbana. Além do Aquífero Rio Claro, a área de estudo também abrange afloramentos dos Sistemas Aquíferos Passa Dois e Guarani, que constituem fontes hídricas relevantes, sobretudo para pequenas propriedades rurais da região. Diante desse contexto, o presente estudo teve como objetivo caracterizar a qualidade da água subterrânea dos aquíferos rasos presentes no município de Rio Claro, visando elucidar os principais processos naturais e antrópicos que condicionam sua composição hidroquímica e possíveis riscos ao uso.

2 GEOLOGIA REGIONAL

A região de Rio Claro, situada no centro-leste do Estado de São Paulo, integra o compartimento estrutural da Bacia Sedimentar do Paraná — uma das maiores bacias intracratônicas do supercontinente Gondwana, com área aproximada de $1,5 \times 10^6$ km². O preenchimento sedimentar da bacia registra uma longa história geológica, com espessura máxima de até 8.000 m e sucessões que se estendem do Ordoviciano Superior ao Cretáceo Superior. Essa evolução reflete uma sequência de eventos glaciais, marinhos, continentais e vulcânicos, resultando em uma coluna estratigráfica composta por seis grandes unidades ou supersequências, conforme proposto por Milani (1997). A Figura 1 apresenta a coluna estratigráfica da Bacia do Paraná, destacando as unidades que afloram na região de Rio Claro.

Na base da sucessão estratigráfica ocorrem os sedimentos do Grupo Tubarão (Neocarbonífero ao Eopermiano), especialmente do Subgrupo Itararé, formado por intercalações de diamictitos, arenitos, siltitos e folhelhos, depositados em ambientes glaciais, fluviais e deltaicos (Petri & Pires, 1992; Suss et al., 2014; Zalán et al., 1991). Esse grupo é sobreposto pela Formação Tatuí, composta por pelitos,

folhelhos, calcários e arenitos associados a complexos deltaicos gradualmente submersos por um evento transgressivo marinho (Assine et al., 2003; Barbosa-Gimenez & Caetano-Chang, 2010). Estruturas tectônicas como o Domo de Pitanga condicionam o soerguimento dessas unidades, expondo rochas do Grupo Tubarão entre formações mais jovens (Riccomini, 1992).

O Grupo Passa Dois (Permiano Superior), por sua vez, é representado pelas Formações Irati e Corumbataí. A Formação Irati consiste em folhelhos betuminosos, calcários e dolomitos, com fácies marinhas restritas, enquanto a Formação Corumbataí é composta por rochas siliciclásticas avermelhadas (siltitos, folhelhos e arenitos finos), depositadas em um extenso mar epicontinental interior, sem conexão com o oceano (Perinotto et al., 2008; Rohn, 1995).

Acima dessas unidades ocorrem as formações do Grupo São Bento, compostas pelas Formações Pirambóia e Botucatu. A Formação Pirambóia (Triássico) é constituída por arenitos de granulação média a fina, com estratificação cruzada e seleção variável, associados a sistemas fluviais e eólicos úmidos (Caetano-Chang & Wu, 2006; Donatti et al., 2001). Já a Formação Botucatu (Jurássico-Cretáceo Inferior) registra um ambiente desértico árido, com a instalação de extensos campos de dunas, gerando arenitos quartzosos finos, bem selecionados e com estruturas típicas de migração eólica (Scherer & Goldberg, 2007).

A cobertura basáltica da Formação Serra Geral (Cretáceo) marca o topo da sucessão mesozoica, representando uma das maiores províncias de derrames continentais do planeta, a Província Magmática Paraná-Etendeka. Os derrames, com espessura de até 1.700 m, são compostos majoritariamente por basaltos toleíticos, apresentando feições típicas de resfriamento, como disjunções colunares e estruturas vesiculares (Navarro et al., 2020; Rossetti et al., 2019).

Discordantemente sobre essas unidades, ocorrem os depósitos neoceno-zóicos da Formação Rio Claro, composta por arenitos friáveis mal selecionados, lentes pelíticas e conglomerados basais com clastos de quartzo e quartzito. Esses depósitos foram interpretados como resultantes de ambientes fluviais entrelaçados, lagos rasos e fluxos de detritos oriundos de leques aluviais coalescentes (Fúlfaro & Suguio, 1968; Oliva, 2006; Perinotto et al., 2006; Zaine, 1995). A Formação Rio Claro recobre de forma discordante os substratos paleozoico-mesozoicos, formando colinas e terraços na área urbana e rural do município homônimo.

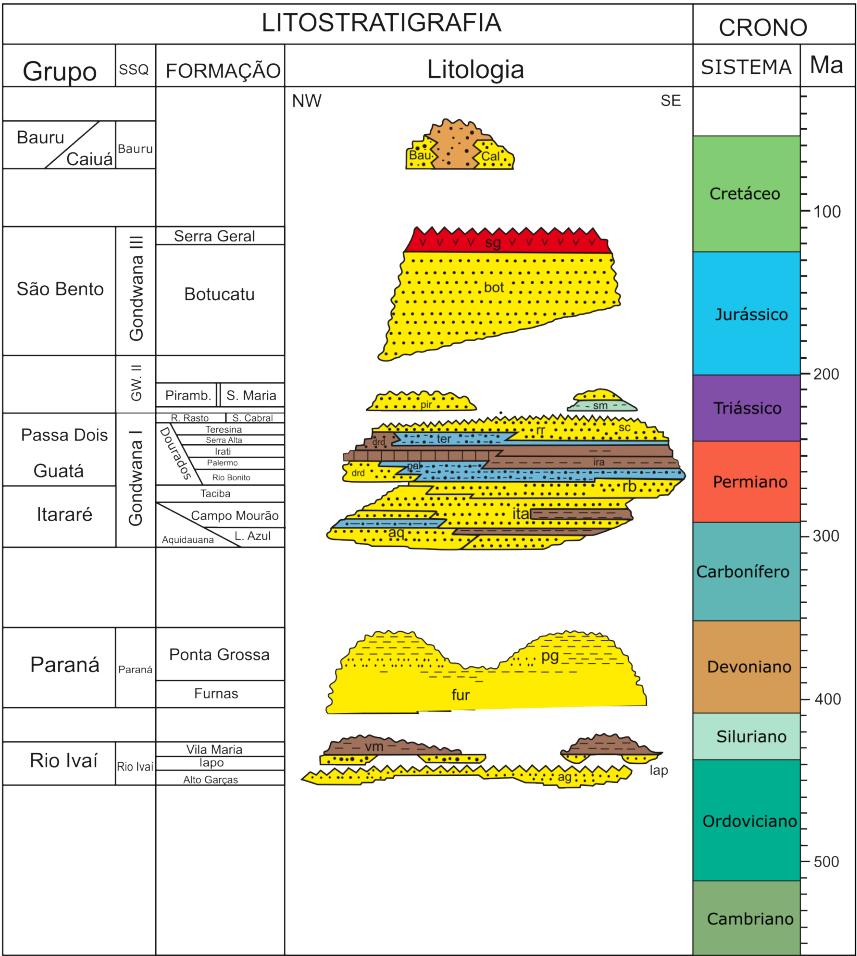


FIGURA 1 – Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná (Milani et al., 2006).

FIGURE 1 – Stratigraphic column of the Paraná Basin (Milani et al., 2006).

Caracterização hidrogeológica

Na Bacia do Rio Corumbataí (BRC), onde está inserida a área de estudo, afloram seis sistemas aquíferos distintos: Tubarão, Passa Dois, Guarani, Serra Geral, Itaqueri e Cenozóico, que englobam litologias desde o Neopaleozóico até depósitos inconsolidados quaternários. Geomorfologicamente, a área situa-se no limite entre a Depressão Periférica e as Cuestas Basálticas da Bacia do Paraná. Entre as feições estruturais de maior relevância destaca-se o Domo de Pitanga, que expôs as rochas permeáveis do Subgrupo Itararé em meio ao predomínio de rochas pouco permeáveis do Grupo Passa Dois. Adicionalmente, soleiras e diques de diabásio do Sistema Aquífero Serra Geral constituem barreiras locais ao fluxo subterrâneo, condicionando o regime hidrogeológico regional.

De idade Permo-Carbonífera, o SAT é formado por rochas do Subgrupo Itararé e da Formação Tatuí, com forte heterogeneidade litofaciológica e natureza multicamada. Essa complexidade resulta em condições que variam de livre a confinado, influenciadas tanto pela porosidade primária quanto por fraturas rúpteis. Apesar de ser considerado um aquífero de baixa produtividade (0,02 a 4,67 m³/h/m; média de 0,30 m³/h/m), é o sistema mais explotado na área de estudo, sobretudo porque municípios populosos como Rio Claro e Piracicaba se assentam sobre rochas pouco permeáveis do Passa Dois.

Constituído pelas formações Corumbataí e Irati (siltitos, folhelhos e calcários dolomíticos), o SAPD apresenta baixa permeabilidade e desempenha, em escala regional, papel de aquífero sobre

o SAT (Engecorps Engenharia S.A., 2020). Contudo, zonas intemperizadas, fraturadas ou arenosas podem exibir condutividade hidráulica moderada (10^{-7} a 10^{-5} m/s), permitindo vazões superiores a 10 m³/h (Gonçalves & Teramoto, 2022). Deste modo, o Passa Dois pode ser contextualizado como sistema aquífero heterogêneo, com horizontes permeáveis intercalados a estratos de baixa condutividade.

Formado pelas Formações Pirambóia (ambiente eólico úmido) e Botucatu (eólico seco), o SAG é um aquífero livre a semiconfinado, recoberto localmente por basaltos da Serra Geral. Aflorando em 675,73 km² (38,39% da bacia). Testes de bombeamento indicam condutividade hidráulica entre $6,4 \times 10^{-6}$ e $8,1 \times 10^{-5}$ m/s, com predominância de valores entre 1,0 e $5,0 \times 10^{-5}$ m/s, caracterizando-o como aquífero homogêneo em escala regional.

Na área de estudo, as rochas do Serra Geral ocorrem tanto como derrames basálticos quanto como soleiras e diques de diabásio. Os basaltos, aflorando em 149,83 km² (8,73% da bacia). Já os diabásios funcionam como descontinuidades geológicas que localmente compartimentam os aquíferos subjacentes.

A Formação Itaqueri é composta por arenitos (frequentemente silicificados ou ferruginizados), lamitos e conglomerados. Na Bacia do Rio Corumbataí, o aquífero aflora na Serra do Itaqueri, ocupando 53,53 km² (3,12% da bacia). Apesar de reconhecido regionalmente, suas propriedades hidráulicas e potencialidade de exploração permanecem pouco estudadas, com raros registros provenientes de poços outorgados em Itirapina.

Este sistema é representado principalmente pela Formação Rio Claro, uma unidade constituída por arenitos finos a grossos, mal selecionados, friáveis, com lentes pelíticas subordinadas e conglomerados basais (Perinotto et al., 2006). Sua deposição ocorreu em sistemas lacustres, fluviais e de fluxos de detritos, a partir de leques aluviais coalescentes alimentados por área-fonte a NW.

O aquífero Rio Claro aflora em um platô homônimo, recobrimdo rochas do Passa Dois ou diabásios da Serra Geral, com espessuras locais superiores a 30 m. Ocupa 151,32 km² (8,82% da bacia), com maior continuidade no município de Rio Claro entre o Rio Corumbataí e o Ribeirão Claro. Trata-se de um aquífero livre, com elevada potencialidade de exploração. Ensaio de permeabilidade indicam condutividades hidráulicas da ordem de 10^{-5} m/s para arenitos e entre 10^{-6} e 10^{-7} m/s para sedimentos mais finos (Oliva, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

O município de Rio Claro está localizado na região central do estado de São Paulo (Figura 2), a aproximadamente 180 km da capital paulista. Possui uma área territorial de cerca de 498 km² e faz parte da Região Administrativa de Campinas, estando inserido na bacia hidrográfica do rio Corumbataí, um importante afluente do rio Piracicaba. A sede municipal está situada a uma altitude média de 613 metros e conta com uma população estimada em mais de 200 mil habitantes. Rio Claro é servido por importantes vias de acesso, como a Rodovia Washington Luís (SP-310), que conecta o município a polos regionais como Araraquara, São Carlos e Campinas. A região possui relevo suavemente ondulado, com uso predominante do solo voltado à atividade agrícola, além de áreas urbanizadas em expansão. A disponibilidade e qualidade da água subterrânea desempenham papel essencial para o abastecimento público, uso industrial e irrigação, tornando a gestão integrada dos recursos hídricos uma prioridade para o desenvolvimento sustentável da região.

Amostragem e análise de água

A campanha de amostragem foi realizada em 33 pontos distribuídos no município de Rio Claro (SP), abrangendo diferentes sistemas aquíferos presentes na região entre março e agosto de 2022. Foram coletadas 23 amostras em nascentes (identificadas como N1 a N23; Figura 3) e 10 amostras em poços rasos com profundidade inferior a 30 m (P1 a P10), de modo a representar tanto as condições naturais de descarga dos aquíferos quanto os pontos de captação antrópica de águas subterrâneas. As amostras foram classificadas conforme a sua origem em três sistemas aquíferos distintos: Aquífero Rio Claro, Sistema Aquífero Passa Dois (SAPD) e Sistema Aquífero Guarani (SAG). D Imediatamente após a coleta nos poços e nascentes, foram medidos *in situ* parâmetros físico-químicos como pH e condutividade elétrica (CE). As amostras destinadas à análise de ânions e cátions foram filtradas em sistema Millipore® com filtros de 0,45 µm; no caso dos cátions, procedeu-se à acidificação com ácido nítrico concentrado (7,2 mol/L), na proporção de duas gotas para cada 50 mL de amostra. Após o acondicionamento, os frascos foram devidamente vedados e mantidos sob refrigeração até o envio ao laboratório.

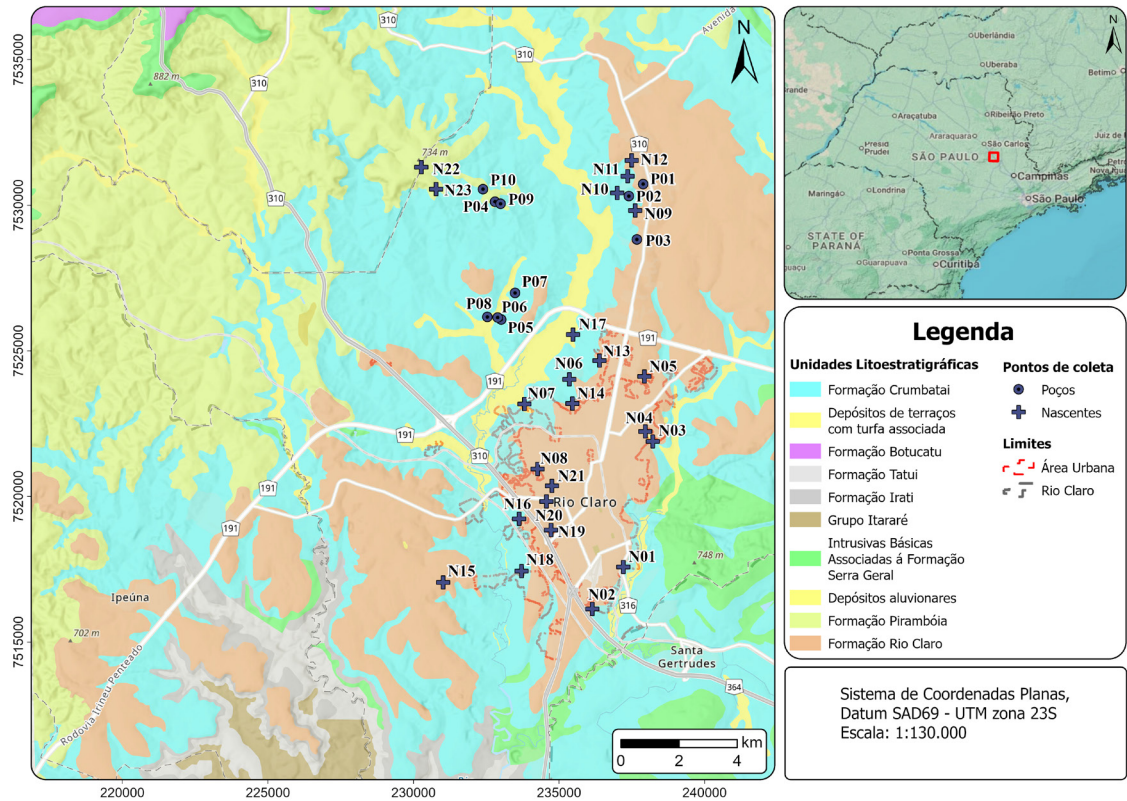


FIGURA 2 – Localização do município de Rio Claro, onde se insere a área de estudo, destacando o mapa geológico local e a distribuição das nascentes e poços amostrados. A representação das unidades litoestratigráficas aflorantes foi elaborada a partir dos dados de Zaine (1995).

FIGURE 2 – Location of the municipality of Rio Claro, where the study area is situated, highlighting the local geological map and the distribution of the sampled springs and wells. The representation of the outcropping lithostratigraphic units was prepared based on data from Zaine (1995).

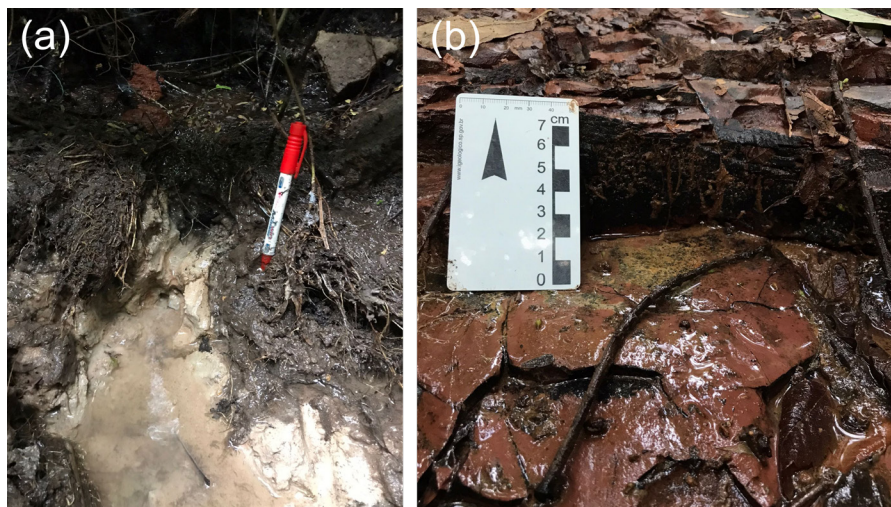


FIGURA 3 – Foto de duas nascentes amostradas no presente estudo: a) N9; b) N11.

FIGURE 3 – Photograph of two springs sampled in the present study: a) N9; b) N11.

Caracterização hidroquímica e isotópica

A determinação dos cátions maiores, além de metais traços e pesados foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) da marca Agilent. A alcalinidade (HCO_3^- e CO_3^{2-}) foi obtida por titulação potenciométrica utilizando HCl como ácido titulante. Os ânions Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} e os cátions Na^+ e K^+ foram quantificados por cromatografia de íons (IC) da marca Metrohm, modelo 761 Compact. Todos os métodos analíticos foram realizados em conformidade com os procedimentos descritos em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (American Public Health Association [APHA], American Water Works Association [AWWA], & Water Environment Federation [WEF], 2012).

A composição isotópica da água subterrânea (^2H e ^{18}O) pode fornecer informações importantes, como a origem da água, o grau de mistura entre diferentes aquíferos e o processo de recarga do reservatório. Os isótopos estáveis de oxigênio (^{18}O e ^{16}O) e hidrogênio (^1H e ^2H), analisados em alíquotas de água, foram determinados por meio de espectroscopia de absorção isotópica a laser em cavidade ressonante, com base na absorção da radiação laser no infravermelho próximo ($0,7\text{ }\mu\text{m}$ a $2,5\text{ }\mu\text{m}$). O equipamento utilizado para as análises isotópicas foi o “*Liquid Water Isotope Analyzer*” da Los Gatos Research, Inc. (LWIA-24d).

Modelagem geoquímica

Para a modelagem hidroquímica e determinação dos índices de saturação dos minerais presentes nas águas subterrâneas, foi utilizado o aplicativo PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013). As análises químicas das amostras, incluindo pH, condutividade elétrica, alcalinidade, principais cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) e ânions (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) maiores, além de metais dissolvidos foram inseridas como parâmetro de entrada do aplicativo.

O banco de dados termodinâmico utilizado foi o phreeqc.dat, apropriado para águas naturais com força iônica reduzida. O índice de saturação (SI) foi calculado para os principais minerais de interesse, como calcita, dolomita, gipsita, halita, entre outros. Esse índice permite avaliar a tendência da água em dissolver ou precipitar determinados minerais, sendo definido como:

$$\text{SI} = \log \left(\frac{\text{IAP}}{\text{K}_{\text{sp}}} \right) \quad (1)$$

Onde *IAP* é o produto iônico da solução e *K_{sp}* é o produto de solubilidade do mineral. Valores de SI próximos de zero indicam equilíbrio químico, enquanto valores positivos indicam supersaturação (tendência à precipitação) e valores negativos indicam subsaturação (tendência à dissolução).

4 RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta os resultados das medidas de pH e condutividade elétrica medidas em campo, das concentrações dos cátions e ânions maiores, além dos valores de isótopos da água, enquanto a Tabela 2 apresenta as concentrações de metais pesados e traços dissolvidos.

O balanço iônico realizado para as amostras de água subterrânea revelou, em sua maioria (80%), erro de balanço iônico (CBE%) inferiores a $\pm 5\%$, o que indica boa qualidade analítica dos dados. Um conjunto reduzido de amostras (cerca de 15%) apresentou valores de CBE entre $\pm 5\%$ e $\pm 10\%$, faixa considerada aceitável em águas com baixa quantidade de sais dissolvidos, nas quais pequenas variações absolutas podem resultar em desvios relativos mais elevados. Apenas três amostras ultrapassaram o limite de $\pm 10\%$ ($-12,36\%$, $-11,23\%$ e $+11,74\%$), o que pode estar associado a erros de medição pontuais, limitações analíticas para concentrações próximas ao limite de detecção ou à representação da alcalinidade exclusivamente como HCO_3^- .

Tipologia hidroquímica

Como apresentado na Tabela 1, os valores de condutividade elétrica (CE) variam de $6,6$ a $507\text{ }\mu\text{S/cm}$, indicando desde águas pouco mineralizadas até águas com significativa carga iônica. O pH também apresenta ampla faixa ($4,74$ a $7,74$), com predominância de águas ligeiramente ácidas a neutras, sugerindo ambientes geoquímicos heterogêneos. A alcalinidade varia amplamente, desde valores abaixo do limite de detecção até 488 mg/L , o que reforça a diversidade geoquímica. A sílica (SiO_2) se encontra entre $4,17$ e $31,86\text{ mg/L}$, sendo relativamente elevada em algumas amostras, possivelmente associada à dissolução de silicatos.

Como observado na Tabela 2, a maior parte das amostras analisadas possuem concentrações de metais pesados e traços (Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, P, Pb, Sr, V e Zn) inferior ao limite de detecção ou concentrações bastante reduzidas, independente do aquífero analisado, e nenhum dos casos os limites de potabilidade são excedidos. No en-

TABELA 1 – Valores de pH e condutividade elétrica medidos *in situ*, além das concentrações de cátions e ânions maiores e isótopos estáveis da água.

TABLE 1 – In situ pH and electrical conductivity values, along with concentrations of major cations, anions, and stable isotopes of water.

Amostra	Tipo	Aquífero	Contexto	CE ($\mu\text{S/cm}$)	pH	Alcalinidade (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)	Erro de balanço (%)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)
N01	Nascente	Rio Claro	Urbana	70,3	4,98	<2	0,025	6,59	19,8	0,083	7,12	3,25	1,25	0,72	<0,050	5,84	0,6	-6,31	-38,0
N02	Nascente	Rio Claro	Urbana	51	4,76	<2	<0,010	5,61	12,4	0,04	6,46	0,49	1,21	0,18	<0,050	4,40	1,32	-4,99	-31,6
N03	Nascente	Rio Claro	Urbana	235	7,47	85,7	0,14	12,2	13,2	11	14,1	2,93	21	5,53	0,3	9,60	0,23	-6,44	-39,5
N04	Nascente	Rio Claro	Urbana	127	6,56	105	0,079	22,2	<0,040	2,57	15,7	7,64	20,2	5,44	0,74	17,57	-0,62	-6,89	-42,6
N05	Nascente	Rio Claro	Urbana	6,6	4,74	3,88	0,022	0,76	0,12	0,048	1,08	0,26	0,19	0,03	0,1	6,86	-11,23	-6,31	-37,9
N06	Nascente	Rio Claro	Urbana	28	5,6	4,64	0,063	10,5	2,76	0,33	2,36	1,8	1,77	2,61	0,051	15,74	3,14	-6,60	-39,7
N07	Nascente	Rio Claro	Urbana	89,9	5,93	41,1	0,28	22,3	0,55	12	9,65	2,26	14,3	4,12	1,87	15,80	1,8	-6,69	-41,5
N08	Nascente	Rio Claro	Urbana	430	7,16	488	0,7	32,4	0,24	10,3	32	6,08	140	8,55	10	25,01	3,29	-5,31	-33,4
N09	Nascente	Rio Claro	Rural	507	6,96	258	0,31	34,4	0,51	14,2	17,4	7,94	59,4	11,9	0,58	15,99	-5,58	-6,33	-36,6
N10	Nascente	Rio Claro	Rural	186	7,74	73,3	0,13	10,9	15,6	5,31	10,1	4,06	17,7	4,53	<0,050	11,89	-2,14		
N11	Nascente	Rio Claro	Rural	35,0	5,60	3,88	0,033	2,32	8,25	0,21	0,95	1,63	1,51	1,49	<0,050	9,32	2,33	-5,80	-36,1
N12	Nascente	Rio Claro	Rural	54,5	4,94	<2	0,028	4,47	17,6	0,31	4,41	3,58	1,25	0,46	<0,050	5,15	-4,28	-5,41	-34,8
N13	Nascente	Rio Claro	Urbana	43,2	5,64	4,90	0,022	3,64	12,5	0,061	8,33	0,37	0,12	0,018	<0,050	6,91	-1,01	-5,54	-32,6
N14	Nascente	Rio Claro	Urbana	101	7,33	61,1	0,23	0,81	0,82	0,30	6,88	4,71	8,43	3,02	<0,050	31,86	1,55	-6,56	-42,0
N15	Nascente	Rio Claro	Urbana	10,2	5,15	3,09	0,027	0,48	0	<0,040	0,86	0,14	0,12	0,051	<0,050	4,17	-12,36		
N16	Nascente	Rio Claro	Urbana	205	6,90	55,1	0,17	19,1	0,76	<0,040	8,46	3,37	15,7	7,47	<0,050	11,80	11,74	-6,60	-40,4
N17	Nascente	Rio Claro	Urbana	62,9	6,48	33,6	0,11	1,70	0,95	<0,040	3,44	1,78	5,69	2,32	<0,050	24,16	3,9	-6,67	-40,4
N18	Nascente	Rio Claro	Urbana	110	6,70	36,1	0,15	4,74	20,3	<0,040	8,06	0,22	8,83	3,38	<0,050	12,96	0,67	-6,73	-39,0
N19	Nascente	Rio Claro	Urbana	201	6,98	104	0,33	10,6	0	<0,040	8,35	1,2	24,2	4,7	1,77	14,56	1,6	-6,22	-36,2
N20	Nascente	Rio Claro	Urbana	105	6,13	37,6	0,072	10,0	0,42	<0,040	6,97	0,96	8,15	2,47	0,85	5,56	4,01	-6,13	-34,1
N21	Nascente	Rio Claro	Urbana	274	6,85	111	0,39	23,2	1,84	<0,040	21,1	3,16	19,5	4,13	1,26	9,19	-2,9	-6,27	-33,7
N22	Nascente	Guarani	Rural	22,9	5,92	8,72	0,017	0,68	1,64	0,16	0,41	2,47	1,78	0,32	<0,050	15,84	0,87	-7,14	-46,1
N23	Nascente	Passa Dois	Rural	128	7,22	75,2	0,082	0,96	0,64	0,34	2,19	2,44	14,5	3,6	<0,050	28,86	-4,22	-6,84	-41,2
P01	Poço	Rio Claro	Rural	38,9	4,81	<2	0,022	1,75	11,6	0,075	3,6	1,15	0,71	0,16	<0,050	6,22	-0,97		
P02	Poço	Passa Dois	Rural	543	7,56	359	0,18	7,76	1,36	5,37	45	1,73	55,4	10,6	<0,050	33,14	-5,11		
P03	Poço	Rio Claro	Rural	193	4,94	3,43	0	46,8	20,0	0,15	3,97	1,17	19,1	3,56	<0,050	8,15	-8,04		
P04	Poço	Passa Dois	Rural	75	6,2	36,9	0,054	2,48	4,17	0,56	8,2	4	5,06	0,96	<0,050	42,97	2,2	-7,37	-45,0
P05	Poço	Passa Dois	Rural	93,7	6,21	12,6	0,072	12,4	14,2	0,73	6,84	2,62	5,27	1,4	0,22	24,59	-3,17	-5,13	-34,4
P06	Poço	Passa Dois	Rural	82	5,87	20,8	0,093	5,09	13,7	1,77	5,48	3,46	4,01	1,9	<0,050	27,37	-4,46	-7,22	-45,7
P07	Poço	Passa Dois	Rural	370	7,22	228	0,14	4,19	10	1,13	18	2,93	42,2	10,1	<0,050	42,55	-3,22	-7,29	-47,6
P08	Poço	Passa Dois	Rural	316	7,63	199	<0,010	1,51	6,17	1,12	8,81	2,7	43,3	5,38	<0,050	35,49	-5,72	-7,44	-47,0
P09	Poço	Passa Dois	Rural	246	7,72	85,3	0,19	14,2	30,8	4,85	17,5	4,34	18,1	4,79	<0,050	47,04	-5,17	-6,99	-41,7
P10	Poço	Passa Dois	Rural	81,5	6,98	23,8	0,02	0,13	21,1	0,26	3,91	5,86	5,18	1,37	<0,050	29,72	-3,45	-6,88	-40,4

tanto, é possível notar que valores mais elevados de Ba são observados no Sistema Aquífero Passa Dois, alcançando 0,55 mg/L (P09) e 0,51 mg/L (P02).

A Figura 4 apresenta o Diagrama de Piper para todas as amostras de água dos Aquíferos Rio Claro, Sistema Aquífero Passa Dois (SAPD) e Sistema Aquífero Guarani (SAG), indicando elevada variabilidade hidroquímicas das amostras analisadas, refletindo a influência de múltiplos processos, tanto naturais quanto antrópicos.

Como ilustrado na Figura 4, o Aquífero Rio Claro apresenta maior diversidade hidroquímica, com amostras distribuídas em todas as tipologias

avaliadas. Apesar dessa heterogeneidade, predomina a tipologia Ca–HCO₃, seguida por Na–Cl, em concordância com os resultados reportados por Oliva e Kiang (2002).

No Aquífero Passa Dois, observa-se, em geral, maior mineralização em comparação ao Rio Claro, com condutividade elétrica variando entre 75 e 543 $\mu\text{S/cm}$ e pH mais alcalino (6,2 a 7,72). Os valores elevados de alcalinidade, frequentemente superiores a 100 mg/L, sugerem intensa interação água–rocha com minerais carbonáticos. A composição iônica é dominada por Ca²⁺, Mg²⁺ e HCO₃⁻, reforçando a tipologia Ca–HCO₃. Entretanto, algu-

TABELA 2 – Concentração de metais pesados e traços na forma dissolvida.

TABLE 2 – Concentrations of dissolved heavy and trace metals.

Amostra	Al (mg/L)	B (mg/L)	Ba (mg/L)	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Li (mg/L)	Mn (mg/L)	Mo (mg/L)	Ni (mg/L)	P (mg/L)	Pb (mg/L)	Sr (mg/L)	V (mg/L)	Zn (mg/L)
N01	0,066	< 0,002	0,028	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,018	< 0,010	0,024	< 0,001	< 0,002	0,015	< 0,009	0,012	< 0,001	< 0,001
N02	0,057	< 0,002	0,017	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,010	0,009	< 0,001	< 0,002	< 0,014	< 0,009	0,003	< 0,001	0,004
N03	0,12	< 0,002	0,033	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,002	0,2	< 0,010	0,04	< 0,001	< 0,002	0,021	< 0,009	0,1	0,002	0,003
N04	0,56	0,011	0,034	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	1,86	< 0,010	0,23	< 0,001	< 0,002	0,19	< 0,009	0,085	0,004	0,019
N05	0,18	0,006	0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,16	< 0,010	0,01	< 0,001	< 0,002	< 0,014	< 0,009	< 0,001	0,002	< 0,001
N06	0,1	0,009	0,21	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,02	< 0,010	0,1	< 0,001	0,004	< 0,014	< 0,009	0,06	< 0,001	0,008
N07	0,075	0,011	0,084	< 0,001	0,002	< 0,001	0,004	0,003	< 0,010	0,24	< 0,001	0,004	< 0,014	< 0,009	0,1	< 0,001	0,022
N08	0,28	0,064	0,15	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,014	< 0,010	0,49	< 0,001	< 0,002	< 0,014	< 0,009	0,47	0,004	0,008
N09	0,1	0,03	0,34	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,01	< 0,010	2,1	< 0,001	< 0,002	0,011	< 0,009	0,39	0,003	< 0,001
N10	0,054	0,005	0,078	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,008	< 0,010	< 0,001	< 0,001	< 0,002	0,046	< 0,009	0,12	< 0,001	< 0,001
N11	0,08	< 0,002	0,092	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,025	0,01	0,041	< 0,001	< 0,002	0,085	< 0,009	0,014	< 0,001	< 0,001
N12	0,096	< 0,002	0,032	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,010	0,035	< 0,001	< 0,002	< 0,014	< 0,009	0,012	< 0,001	< 0,001
N13	0,046	0,007	0,004	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,01	< 0,010	0,002	< 0,001	< 0,002	< 0,014	< 0,009	< 0,001	< 0,001	< 0,001
N14	0,17	0,005	0,038	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,22	< 0,010	0,005	< 0,001	< 0,002	0,017	< 0,009	0,13	0,003	< 0,001
N15	0,038	< 0,002	0,007	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,010	0,008	< 0,001	< 0,002	< 0,014	< 0,009	< 0,001	< 0,001	< 0,001
N16	0,049	0,011	0,047	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,1	< 0,010	0,01	< 0,001	< 0,002	< 0,014	< 0,009	0,12	< 0,001	< 0,001
N17	0,031	0,026	0,076	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,010	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,014	< 0,009	0,043	< 0,001	0,002
N18	0,046	0,004	0,015	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,010	0,003	< 0,001	< 0,002	< 0,014	< 0,009	0,04	0,002	0,003
N19	0,12	0,028	0,041	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,073	< 0,010	0,29	0,002	< 0,002	< 0,014	< 0,009	0,091	< 0,001	< 0,001
N20	0,091	0,052	0,011	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	1,6	< 0,010	0,12	< 0,001	< 0,002	< 0,014	< 0,009	0,028	< 0,001	0,007
N21	0,05	0,049	0,085	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	1,61	< 0,010	0,31	< 0,001	< 0,002	0,019	< 0,009	0,08	< 0,001	0,029
N22	0,01	< 0,002	0,059	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,010	0,002	< 0,001	< 0,002	0,023	< 0,009	0,011	< 0,001	< 0,001
N23	0,034	< 0,002	0,13	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,21	< 0,010	< 0,001	< 0,001	< 0,002	0,031	< 0,009	0,098	< 0,001	0,002
P01	0,17	< 0,002	0,032	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,008	0,004	< 0,010	0,016	< 0,001	< 0,002	< 0,014	< 0,009	0,008	< 0,001	0,15
P02	0,087	0,027	0,51	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,010	0,01	< 0,001	< 0,002	0,054	< 0,009	0,88	< 0,001	< 0,001
P03	0,46	< 0,002	0,1	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,046	< 0,010	0,076	< 0,001	< 0,002	< 0,014	< 0,009	0,18	< 0,001	< 0,001
P04	0,092	< 0,002	0,12	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,082	< 0,010	0,01	< 0,001	< 0,002	0,25	< 0,009	0,054	< 0,001	0,009
P05	0,015	< 0,002	0,13	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,010	0,012	< 0,001	< 0,002	0,014	< 0,009	0,051	0,002	0,002
P06	0,034	< 0,002	0,24	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,010	0,01	< 0,001	< 0,002	0,048	< 0,009	0,082	< 0,001	0,006
P07	0,08	< 0,002	0,14	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,010	0,004	< 0,001	< 0,002	0,17	< 0,009	0,46	0,002	0,004
P08	0,069	< 0,002	0,059	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,016	< 0,001	< 0,010	0,006	< 0,001	< 0,002	0,06	< 0,009	0,22	0,005	0,009
P09	0,042	< 0,002	0,55	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,010	< 0,001	< 0,001	< 0,002	0,44	< 0,009	0,21	< 0,001	0,002
P10	0,011	< 0,002	0,21	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,012	< 0,001	< 0,010	< 0,001	< 0,001	< 0,002	0,017	< 0,009	0,078	< 0,001	0,029

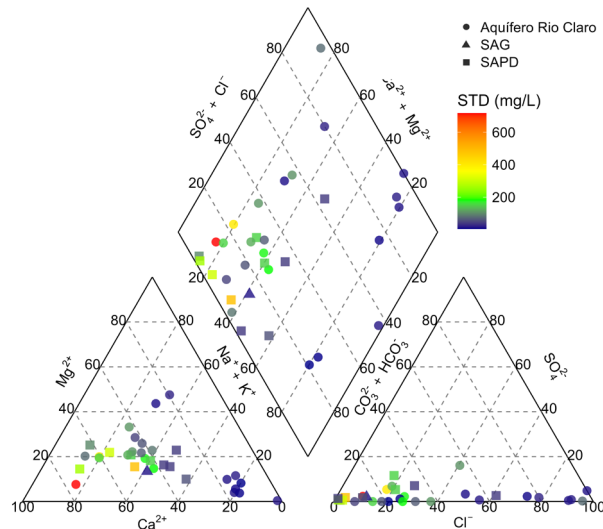


FIGURA 4 – Diagrama de Piper para as amostras de águas subterrâneas amostradas em nascentes e poços rasos, representando o Aquífero Rio Claro, e os Sistemas Aquíferos Guarani e Passa Dois. As cores dos símbolos são proporcionais aos valores de sólidos totais dissolvidos (STD).

FIGURE 4 – Piper diagram for groundwater samples collected from springs and shallow wells, representing the Rio Claro Aquifer and the Guarani and Passa Dois Aquifer Systems. The colors of the symbols are proportional to the total dissolved solids (TDS) values.

mas amostras exibem contribuição significativa de Na^+ e SO_4^{2-} , indicando possível interação com outros minerais presentes nas rochas. A concentração de SiO_2 , variando de 24,59 a 47,04 mg/L, sugere a ocorrência de dissolução de minerais silicatados. Esses resultados corroboram a caracterização hidroquímica apresentada por Oliva e Kiang (2002).

Para avaliar a variabilidade dos íons representativos de contaminação por efluente doméstico, foram elaborados diagramas de caixa (Figura 5) com as concentrações de NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} e sólidos totais dissolvidos (STD) nas amostras de água subterrânea dos Sistemas Aquíferos Passa Dois (SAPD) e Rio Claro. As diferenças observadas entre os dois aquíferos evidenciam distintos controles geoquímicos e, principalmente, graus de influência antrópica.

Na Figura 5a, observa-se que as concentrações de NO_3^- tendem a ser mais elevadas no SAPD (mediana de 10 mg/L) do que no Aquífero Rio Claro (mediana de 1,84 mg/L). A presença de concentrações elevadas deste íon (>10 mg/L) sugere que ambos os sistemas são impactados por fontes

antrópicas, provavelmente relacionadas à infiltração de efluentes domésticos, com destaque para a maior mediana e amplitude de valores no SAPD. No caso do Cl^- (Figura 5b), o Aquífero Rio Claro apresenta concentrações mais elevadas, com mediana superior e maior variabilidade em comparação ao SAPD, o que pode indicar maior exposição a fontes pontuais de contaminação por esgoto em áreas urbanas. A Figura 5c revela concentrações significativamente mais elevadas de SO_4^{2-} no SAPD, com ampla dispersão e presença de *outliers* no caso do Aquífero Rio Claro, sugerindo a atuação conjunta de fontes antrópicas.

Comparativo dos indicadores de contaminação antrópica

Considerando que Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e os sólidos totais dissolvidos (STD) são importantes indicadores de contaminação por efluentes domésticos, foi realizada uma análise comparativa das concentrações desses íons entre os diferentes aquíferos estudados.

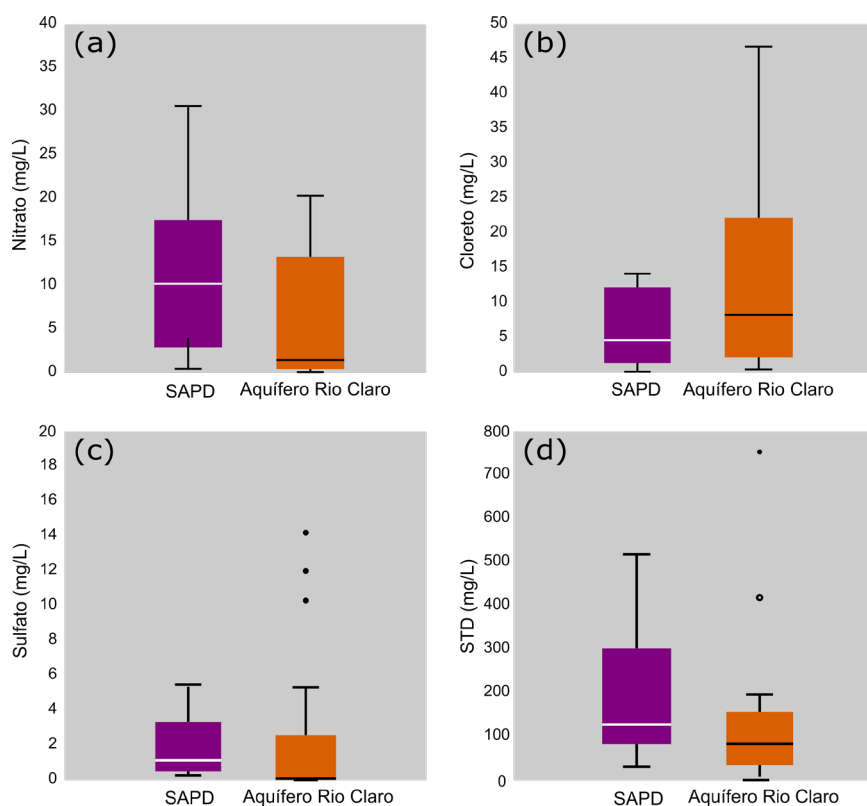


FIGURA 5 – Diagramas de caixa para os parâmetros: a) Nitrato; b) Cloreto; c) Sulfato; d) STD. As caixas representam os quartis (Q1 a Q3), a linha interna corresponde à mediana, os traços ("whiskers") indicam a variabilidade fora dos quartis, e os círculos representam outliers.

FIGURE 5 – Box plots for the following parameters: a) Nitrate; b) Chloride; c) Sulfate; d) TDS. Boxes represent quartiles (Q1 to Q3), the inner line corresponds to the median, whiskers indicate variability outside the quartiles, and circles represent outliers.

Conforme apresentado na Figura 5a, observam-se diferenças marcantes nas concentrações de NO_3^- , refletindo distintos graus de influência antrópica. No Aquífero Rio Claro, várias amostras exibem concentrações elevadas, como N01 (19,8 mg/L), N03 (13,2 mg/L), N12 (17,6 mg/L), N10 (15,6 mg/L) e, especialmente, P03 (20,0 mg/L), indicando forte impacto de origem doméstica, provavelmente associado a vazamentos na rede coletora. No Aquífero Passa Dois, os valores de nitrato são geralmente mais baixos, com exceção da amostra P09 (30,8 mg/L), que se destaca como ponto crítico de potencial contaminação localizada. Já no Aquífero Guarani, a concentração observada (1,64 mg/L) é bastante inferior às demais, indicando águas menos afetadas por fontes externas de nitrogênio e compatíveis com condições de confinamento que limitam a influência de contaminação superficial.

Em relação ao cloreto (Cl^-), os resultados evidenciam forte variabilidade. No Aquífero Rio Claro, predominam valores baixos (0,76–2,76 mg/L), mas algumas amostras, como N07 (22,3 mg/L), N08 (32,4 mg/L), N09 (34,4 mg/L) e N21 (23,2 mg/L), alcançam níveis significativamente superiores. No Aquífero Passa Dois, a maioria das amostras apresenta valores reduzidos (0,13–5,09 mg/L), embora P09 (14,2 mg/L) configure novamente um ponto de destaque.

O fluoreto (F^-), por sua vez, apresenta concentrações baixas em todos os sistemas aquíferos. No Aquífero Rio Claro, variaram entre <0,010 e 0,70 mg/L, com maiores valores em N08 (0,70 mg/L), N21 (0,39 mg/L), N09 (0,31 mg/L) e N07 (0,28 mg/L). No Aquífero Passa Dois, as concentrações permaneceram entre <0,010 e 0,19 mg/L, enquanto no Aquífero Guarani foi observado 0,017 mg/L. Esses resultados são compatíveis com contribuições de fontes naturais e não ultrapassam limites de potabilidade.

Diagramas de estabilidade geoquímica mineral

O diagrama de estabilidade geoquímica mineral (atividade-atividade) mostrando campos de estabilidade e a projeção das amostras dos aquíferos analisados, permitindo classificar as amostras em relação aos campos de estabilidade mineral previstos termodinamicamente nos aquíferos estudados.

Os diagramas de estabilidade mineral em relação aos argilominerais sódicos e cálcicos (Figura 6) evidenciam diferenças entre os sistemas aquíferos estudados em relação à estabilidade dos argilominerais. A maior parte das amostras, independente do aquífero analisado, cai no campo da estabilidade da caulinita.

As amostras do Aquífero Rio Claro distribuem-se em uma faixa relativamente restrita, situada no campo de estabilidade da caulinita, tanto para o caso

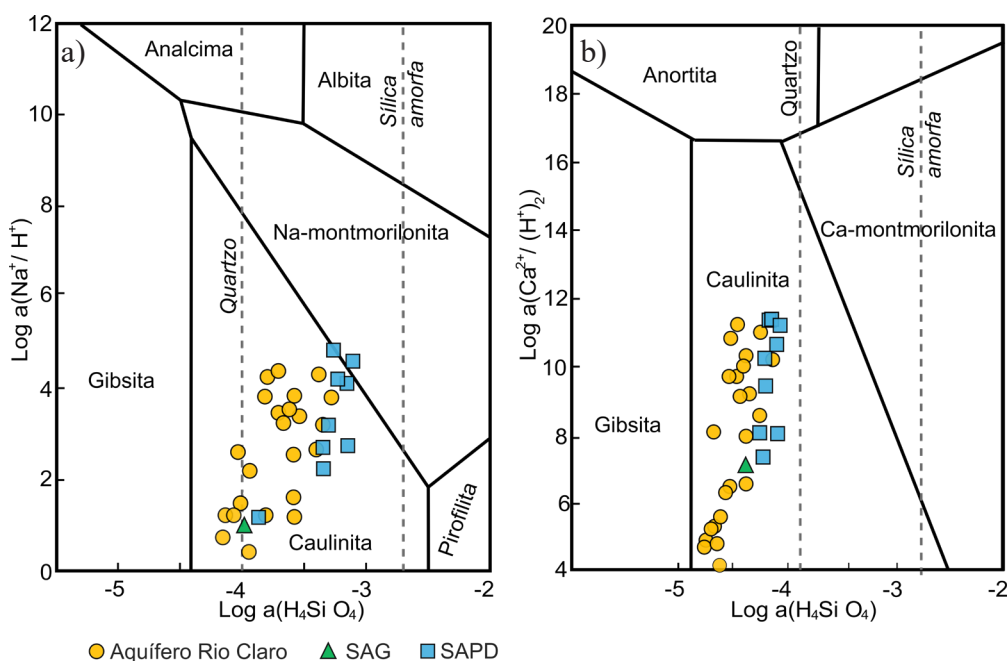


FIGURA 6 – Diagramas de estabilidade para argilominerais: a) sódicos; b) cálcicos.

FIGURE 6 – Stability diagrams for clay minerals: a) sodic; b) calcic.

de minerais sódicos (Figura 6a) quanto para minerais cálcicos (Figura 6b). Esse comportamento é compatível com águas de baixa mineralização, resultantes de recarga recente e de interação geoquímica limitada com os minerais da rocha que compõe este aquífero.

No Sistema Aquífero Passa Dois (SAPD), observa-se que, em relação à estabilidade frente aos minerais sódicos, a maioria das amostras se posiciona próxima à transição entre a caulinita e a montmorilonita sódica, com duas amostras situando-se inteiramente no campo da montmorilonita sódica. Para os argilominerais cálcicos, as amostras do SAPD concentram-se no campo de estabilidade da caulinita, de forma semelhante ao observado para o Aquífero Rio

Claro, embora estejam mais próximas do limite com o campo da montmorilonita, indicando maior evolução hidrogeoquímica.

Já o Sistema Aquífero Guarani, representado por apenas uma amostra, posiciona-se em zona intermediária, dentro do campo da caulinita tanto no campo dos diagrama dos minerais sódicos quanto cálcicos, o que reforça o caráter de águas pouco mineralizadas esperado em aquíferos quartzosos.

Resultados das simulações geoquímicas

A Tabela 3 apresenta os valores dos índices de saturação ($\log(SI)$) calculados pelo PHREEQC para os principais minerais presentes nas amos-

TABELA 3 – Valores de $\log(SI)$ calculados pelo PHREEQC para as amostras de água analisadas neste estudo. Os valores iguais ou superiores a 0, que indicam condições de saturação ou supersaturação dos minerais, estão destacados em negrito.

TABLE 3 – $\log(SI)$ values calculated by PHREEQC for the water samples analyzed in this study. Values equal to or greater than 0, indicating mineral saturation or supersaturation conditions, are highlighted in bold.

Amostra	Aquífero	Log (SI)							
		Calcita	Calcedônia	Dolomita	Illita	Caulinita	Montmor-Ca	Montmor-K	Montmor-Mg Montmor-Na
N01	Rio Claro	-7,595	-0,290	-14,030	-1,316	2,454	-1,451	-1,699	-1,348 -1,853
N02	Rio Claro	-8,036	-0,412	-15,500	-3,429	1,514	-2,939	-3,456	-2,932 -3,352
N03	SAPD	-0,69	-0,075	-0,558	5,427	5,567	4,573	4,114	4,621 4,074
N04	Rio Claro	-1,689	0,188	-2,544	6,956	7,274	5,71	5,391	5,76 5,228
N05	Rio Claro	-8,274	-0,220	-15,95	-2,213	2,696	-1,904	-2,38	-1,893 -2,442
N06	Rio Claro	-5,598	0,141	-9,625	3,798	5,874	3,228	2,871	3,399 2,644
N07	Rio Claro	-3,199	0,142	-5,54	3,171	4,931	2,965	2,495	3,019 2,437
N08	Rio Claro	0,421	0,341	1,039	8,159	7,63	7,111	6,63	7,056 6,601
N09	Rio Claro	-0,393	0,147	-0,080	6,742	6,685	5,68	5,294	5,709 5,14
N10	Rio Claro	-0,537	0,016	-0,264	4,74	4,556	4,174	3,774	4,22 3,638
N11	Rio Claro	-5,732	-0,087	-10,07	2,983	5,473	2,277	1,917	2,42 1,573
N12	Rio Claro	<-10	-0,344	<-10	-1,278	2,601	-1,557	-1,791	-1,486 -2,028
N13	Rio Claro	-6,655	-0,217	-12,73	1,375	4,925	0,7427	0,3508	0,75 0,531
N14	Rio Claro	-1,341	0,446	-1,726	7,822	7,177	6,859	6,531	6,929 6,319
N15	Rio Claro	-7,764	-0,436	-14,5	-2,699	2,195	<-10	-2,907	-2,293 -2,913
N16	Rio Claro	-1,629	0,015	-2,177	5,385	5,915	4,542	4,122	4,632 3,988
N17	Rio Claro	-2,788	0,327	-4,564	5,742	6,545	5,155	4,714	5,234 4,542
N18	Rio Claro	-2,283	0,056	-3,581	4,741	6,189	4,524	3,753	4,599 4,003
N19	Rio Claro	-1,081	0,107	-1,47	6,223	6,752	5,493	4,895	5,519 4,907
N20	Rio Claro	-3,122	-0,311	-5,361	3,465	5,702	2,65	2,095	2,707 2,113
N21	Rio Claro	-1,306	-0,093	-1,882	4,924	5,749	4,026	3,583	4,058 3,589
N22	SAG	-4,73	0,144	-8,804	3,021	5,009	2,538	2,224	2,558 1,701
N23	SAPD	-1,146	0,403	-1,494	6,005	5,881	5,629	5,168	5,673 4,887
P01	Rio Claro	<-10	-0,262	<-10	-1,416	2,874	-1,455	-1,812	-1,419 -1,914
P02	SAPD	0,365	0,462	1,421	6,777	6,171	6,552	5,955	6,578 6,155
P03	Rio Claro	-5,999	-0,145	-11,33	1,16	4,591	1,033	0,447	1,056 0,356
P04	SAPD	-3,216	0,577	-5,753	7,039	7,579	6,189	5,872	6,214 5,709
P05	SAPD	-3,651	0,335	-6,476	4,726	5,872	4,266	3,885	4,314 3,757
P06	SAPD	-4,112	0,381	-7,148	4,278	5,666	3,892	3,57	3,981 3,37
P07	SAPD	-0,274	0,572	0,2381	7,561	6,939	7,102	6,596	7,143 6,589
P08	SAPD	0,126	0,492	0,753	6,651	5,914	6,38	5,86	6,375 5,763
P09	SAPD	-0,490	0,614	-0,155	6,619	5,568	6,398	6,006	6,446 5,939
P10	SAPD	-2,332	0,416	-3,84	5,248	5,323	4,757	4,493	4,805 4,169

tras de água subterrânea. Valores negativos indicam condições de subsaturação, enquanto valores iguais ou superiores a zero indicam saturação e supersaturação, respectivamente.

Caracterização isotópica

A caracterização isotópica das águas subterrâneas foi realizada com base na razão dos isótopos estáveis de hidrogênio ($\delta^2\text{H}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$), os quais fornecem importantes informações sobre a origem, recarga e possíveis processos de mistura ou evaporação.

A Figura 7 apresenta a relação entre $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para as amostras de águas subterrâneas dos aquíferos Rio Claro, Sistema Aquífero Guarani e Sistema Aquífero Passa Dois, sobrepostas à linha meteórica global (*Global Meteoric Water Line* – GMWL), definida por Craig (1961), e à linha meteórica local, obtida a partir da regressão linear dos dados do programa GNIP (*Global Network of Isotopes in Precipitation*) na Estação de Rio Claro/SP.

As amostras dos três sistemas aquíferos se distribuem predominantemente ao longo da linha meteórica local, o que indica que a recarga das águas subterrâneas ocorre, em grande parte, por infiltração direta da água da chuva, sem influência significativa de processos de evaporação superficial anteriores à recarga destes aquíferos.

A comparação da distribuição dos valores de excesso de deutério (d-excesso) entre os dados da estação GNIP/Rio Claro e as amostras dos aquíferos Rio Claro e Passa Dois revela variações, mas os valores de mediana e os intervalos interquartis são próximos: 12,7, 12,48 e 13,02 ‰, respectivamente. Esses resultados indicam uma similaridade isotópica relativa entre os três grupos, reforçando a hipótese de uma origem comum associada à precipitação local.

5 DISCUSSÃO

O Aquífero Rio Claro representa um aquífero raso, predominantemente livre e arenoso (Gonçalves, 2016; Oliva, 2006). Em razão de suas características, como porosidade, condutividade hidráulica e espessuras, estes aquífero possui elevada potencialidade para fins de abastecimento. No entanto, em razão da maior parte deste aquífero estar situada na área urbana de Rio Claro, é esperado um comprometimento da qualidade da água deste aquífero em razão da contaminação proveniente do vazamento da rede de coleta de efluente doméstico.

O Aquífero Rio Claro é essencialmente composto por quartzo e caulinita (Oliva & Kiang, 2002), isto é, minerais estáveis e pouco reativos. Este fato somado ao tempo de residência da água

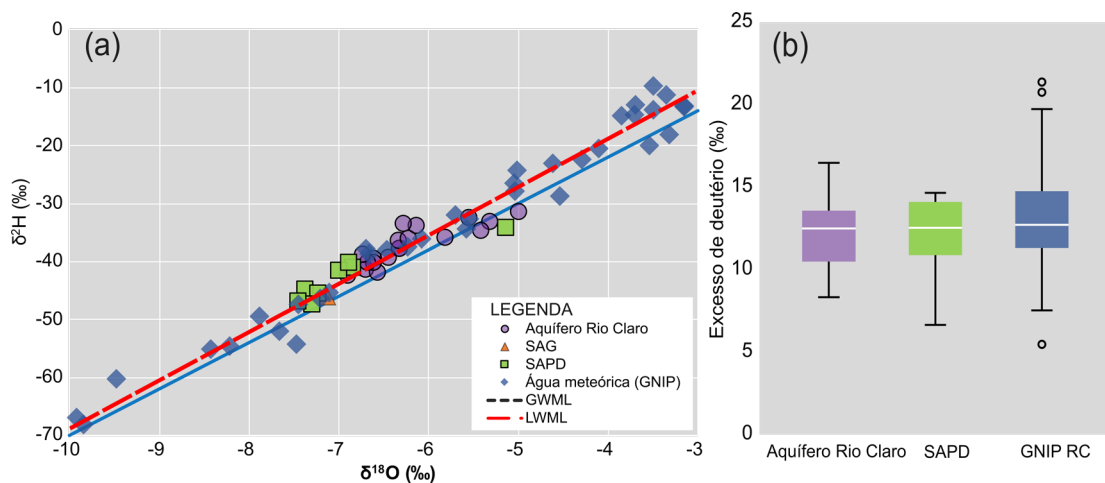


FIGURA 7 – Relação entre $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ nas amostras de águas subterrâneas dos aquíferos Rio Claro, Sistema Aquífero Guarani e Sistema Aquífero Passa Dois. A linha tracejada representa a linha meteórica local, enquanto os pontos em azul correspondem à linha meteórica global (GNIP). A distribuição das amostras próximas à linha meteórica indica origem predominantemente meteórica da água subterrânea.

FIGURE 7 – Relationship between $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in groundwater samples from the Rio Claro Aquifer, Guarani Aquifer System, and Passa Dois Aquifer System. The dashed line represents the local meteoric water line, while the blue points correspond to the global meteoric water line (GNIP). The distribution of samples near the meteoric line indicates a predominantly meteoric origin of groundwater.

deste aquífero, permitem inferir que a água deste aquífero apresenta salinidade reduzida. A amostra N05 possui condutividade elétrica de 6,6 uS/cm, refletindo sua baixa salinidade. É provável que esta amostra represente a composição hidroquímica do Aquífero Rio Claro, com influência antrópica reduzida, enquanto as demais amostras deste aquífero reflitam diferentes graus de influência antrópica.

O posicionamento das amostras nos diagramas de estabilidade (Figura 6) dos argilominerais o predomínio da caulinita como mineral estável, sugerindo condições de intemperismo químico e lixiviação intensos no Aquífero Rio Claro. Por outro lado, a presença de amostras do SAPD em próximos do limite ou dentro campos de montmorilonita aponta para uma maior interação água-rocha, indicando um tempo de residência mais prolongado.

De forma complementar, os índices de saturação ($\log(SI)$) calculados para as águas subterrâneas das nascentes e poços nos aquíferos Rio Claro, SAPD e SAG revelam diferenças marcantes no equilíbrio químico em relação a diversos minerais (Tabela 3). Os valores de $\log(SI)$, permitem inferir a propensão das águas à dissolução ou precipitação de fases minerais, contribuindo para a compreensão dos processos hidrogeoquímicos que controlam a qualidade da água. No Aquífero Rio Claro, observa-se predominância de condições subsaturadas carbonáticas, como calcita e dolomita, o que sugere um meio geoquimicamente lixiviado, típico de aquíferos rasos e com maior influência da água meteórica recente. No entanto, todas as amostras pertencentes ao Aquífero Rio Claro possuem supersaturação em relação à caulinita, enquanto 17 das 22 amostras deste aquífero estão supersaturadas em relação à montmorilonita e illita, além de quartzo amorfo (calcedônia) a maioria das amostras apresenta valores de SI positivos. Este resultado poderia sugerir a ocorrência de dissolução de silicatos, liberando SiO_2 e Al^{3+} para a água, criando condições para a precipitação e argilominerais. No entanto, dada a composição mineralógica do Aquífero Rio Claro, é provável que as concentrações de SiO_2 e Al^{3+} além dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ sejam provenientes da contaminação antrópica. No caso do SAPD, representados neste estudo pela Formação Corumbataí, observa-se uma maior estabilidade química em relação à precipitação de minerais carbonáticos. As águas de 2 amostras apresentam valores positivos de SI para calcita e 3 para dolomita, o que pode estar associado a interações com rochas carbonáticas presentes nas formações deste sistema aquífero.

No entanto, é notório que todas as amostras do SAPD possuem supersaturação frequente para argilominerais, o que reforça a interpretação que as reações de dissolução de silicatos aluminosos e a liberação de Al^{3+} são seguidas por processos de reprecipitação sob condições mais estáveis de pH. A composição mineralógica da Formação Corumbataí no município de Rio Claro é predominantemente composta por illita, com proporções minoritárias de quartzo, feldspatos, muscovita, biotita, clorita e minerais opacos e ocorrência subordinada de carbonatos (calcita, dolomita, siderita e ankerita), montmorillonita, analcima, pirita e caulinita (Zanardo et al., 2016). Deste modo, interpreta-se os resultados obtidos no presente estudo como resultantes da dissolução e feldspatos e micas com a precipitação de caulinita, illita e montmorillonita, associados ao intemperismo da rocha nas porções mais rasas deste sistema aquífero. A maior interação da água com a rocha observada no SAPD é responsável por maiores valores de STD em comparação com o Aquífero Rio Claro (Figura 5d). A supersaturação em relação à dolomita e calcita é resultante da dissolução do cimento carbonático na rocha a partir da interação da rocha com a água em equilíbrio com um sistema aberto com relação ao CO_2 que, eventualmente torna-se supersaturado com a progressão da dissolução de silicatos.

No caso do Aquífero Guarani, representado neste estudo por uma única amostra, observa-se uma mineralização bastante reduzida, indicando recarga meteórica recente. Esse padrão está em concordância com os resultados de Abreu et al. (2021), que analisaram nascentes no município de Analândia, também em área de afloramento do SAG. Além disso, nesta amostra do SAG verifica-se subsaturação em relação aos minerais carbonáticos e supersaturação frente à caulinita, illita, montmorillonita e calcedônia, refletindo a dissolução de feldspatos e a posterior precipitação de argilominerais.

Como exposto na Tabela 1, embora tenha se verificado concentrações e NO_3^- elevadas (>10 mg/L) em grande parte das amostras, em nenhuma das amostras analisada foi constatada concentrações de $N-NO_3^-$ superiores a 10 mg/L, que corresponde a concentrações de NO_3^- equivalentes a 44 mg/L. A ausência de concentrações de NO_3^- acima dos limites de potabilidade nas nascentes se opõe à elevadas concentrações deste contaminante identificado previamente por Oliva e Kiang (2002), e Teramoto et al. (2020). Este cenário se alinha com observações de Abreu et al. (2021) em uma bacia próxima, em Analândia, onde a contaminação também foi iden-

tificada, mas sem comprometer a potabilidade na maioria das fontes.

Além das espécies nitrogenadas (NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+), os ânions SO_4^{2-} e Cl^- também são marcadores clássicos de contaminação por efluentes domésticos (Jakóbczyk-Karpierz & Ślósarczyk, 2022; Teramoto et al., 2020; Vystavna et al., 2017). Conforme ilustrado na Figura 5, o Sistema Aquífero Passa Dois (SAPD) apresenta as concentrações mais elevadas de NO_3^- (Figura 5a) e SO_4^{2-} (Figura 5c), enquanto no Aquífero Rio Claro predominam os teores de Cl^- (Figura 5b). Esses padrões indicam que ambos os aquíferos recebem aporte antrópico. Para o SO_4^{2-} no SAPD, especificamente, é plausível que sua elevada concentração se deva a uma fonte dupla: à influência de efluentes, de forma similar ao NO_3^- , e à oxidação de pirita nas rochas da Formação Corumbataí.

Todos os poços instalados em aquíferos rasos (<30 m de profundidade), correspondentes às amostras P1 a P10 (Tabela 1), estão localizados em áreas rurais, afastadas das fontes de contaminação por efluentes domésticos geralmente esperadas em áreas urbanas. Nesse contexto, seria plausível supor que essas amostras apresentassem menor influência antrópica. No entanto, conforme observado na Tabela 1, a maioria das amostras coletadas nesses poços apresenta concentrações elevadas de NO_3^- . Essa evidência aponta que o impacto na qualidade da água subterrânea por fontes antrópicas não está restrito ao meio urbano, sendo também relevante em áreas rurais. Esse cenário é coerente com os resultados apresentados por Teramoto et al. (2020), que, ao analisarem nascentes do Aquífero Rio Claro no município de Paulínia (SP), constataram que mesmo em zonas rurais, a composição hidroquímica das águas é fortemente influenciada por efluentes domésticos, especialmente em função da infiltração de esgoto em fossas rudimentares, embora no presente caso não se descarte a contribuição de currais, pocilgas ou outras atividades agropecuárias.

De maneira similar ao caso do nitrato, nenhuma amostra apresentou concentrações de metais (As, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, V e Zn) acima do limite de potabilidade, tanto em amostras de poços quanto de nascentes. Deste modo, a despeito da notável influência antrópica dos aquíferos rasos de Rio Claro, particularmente nas proximidades da área urbana, não se verificou o comprometimento da potabilidade em nenhuma das amostras analisadas, estando todas em conformidade com os limites estabelecidos pela Portaria GM/MS Nº 888/2021 do Ministério da Saúde.

Complementarmente à avaliação da qualidade hidroquímica, a análise isotópica da água subterrânea dos aquíferos investigados permitiu aprofundar a compreensão sobre os processos de recarga e a dinâmica de circulação hídrica subterrânea. A composição isotópica das amostras analisadas não apresentou desvios significativos que indicassem mistura com águas evaporadas ou a ocorrência de trocas isotópicas com minerais das rochas hospedeiras. A aderência dos dados à Linha Meteorica Local e a homogeneidade isotópica observada entre os diferentes sistemas aquíferos reforçam a hipótese de recarga recente a partir da precipitação local. Esse comportamento já havia sido identificado em estudos isotópicos de nascentes conduzidos em áreas próximas, nos quais a assinatura isotópica das águas subterrâneas também indicou contribuição predominante da precipitação meteorica recente (e.g., Abreu et al., 2021; Sacchi et al., 2024).

O trabalho de Aggarwal et al. (2016) demonstrou que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ da precipitação são fortemente influenciados pelo tipo de evento pluviométrico, podendo ser utilizados como indicadores da fração de chuvas estratiformes. A partir desta relação, estes autores propuseram uma relação quantitativa entre o valor de $\delta^{18}\text{O}$ e a fração estratiforme da precipitação (f), expressa pela Equação 2:

$$\delta^{18}\text{O} = -18f + 1,5 \quad (2)$$

Com o objetivo de verificar se a relação entre o $\delta^{18}\text{O}$ e a fração de precipitação estratiforme observada nas águas meteoricas também se aplica às águas subterrâneas de aquíferos rasos, Chang et al. (2020) analisaram mais de mil amostras provenientes de aquíferos recentemente recarregados em diferentes regiões do território brasileiro. Os autores constataram que a assinatura isotópica dessas águas refletia a média ponderada de longo prazo da precipitação local, a qual é influenciada pela proporção de chuvas estratiformes, conforme descrito na Eq. 2. No presente estudo, a aplicação dessa abordagem aos valores medidos de $\delta^{18}\text{O}$ revelou que a fração média de precipitação estratiforme responsável pela recarga das águas subterrâneas na área de estudo é de aproximadamente 44%. Esse valor está em concordância com as estimativas reportadas por Chang et al. (2020) para a região de Rio Claro.

6 CONCLUSÕES

A caracterização hidroquímica revelou uma expressiva variabilidade na qualidade das águas

subterrâneas, com diferenças marcantes entre os sistemas aquíferos avaliados. As águas do Sistema Aquífero Passa Dois (SAPD), representado pelas rochas da Formação Corumbataí, apresentaram maior grau de mineralização e predomínio da tipologia Ca-HCO₃, com ocorrência de algumas amostras mistas. Esses padrões refletem a influência direta do equilíbrio geoquímico com cimentos carbonáticos presentes na matriz rochosa. Em contraste, as águas do Aquífero Rio Claro e do Sistema Aquífero Guarani, ambos caracterizados por litologias predominantemente siliciclásticas e de menor reatividade geoquímica, exibiram baixos teores de sólidos dissolvidos. Esse comportamento evidencia uma menor interação com os minerais da rocha, resultando em hidroquímicas mais diluídas.

Independentemente do aquífero analisado, a maioria das amostras apresenta sinais de influência antrópica significativa, evidenciada pelas concentrações elevadas de Na⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ e NO₃⁻, íons comumente associados à contaminação por esgoto doméstico não tratado. No Aquífero Rio Claro, cujas características mineralógicas não explicam variações hidroquímicas marcantes, a influência antrópica se mostra como principal fator de alteração da qualidade da água. Já no SAPD, embora haja evidências claras de contaminação antrópica, os processos naturais de interação água-rocha, especialmente a dissolução de silicatos e carbonatos, exercem papel predominante na composição hidroquímica, induzindo à supersaturação de minerais como calcita e dolomita.

Apesar da presença de marcadores de contaminação antrópica, nenhuma das amostras ultrapassou os limites de potabilidade para nitrato (NO₃⁻), fluoreto (F⁻) ou metais traço, conforme os parâmetros estabelecidos pela Portaria GM/MS Nº 888/2021. Tal resultado sugere que, embora a água subterrânea da região apresente sinais de interferência humana, suas características permanecem compatíveis com o consumo humano, ao menos nos pontos avaliados.

Os resultados obtidos também demonstram que as nascentes constituem pontos de amostragem altamente representativos para a avaliação da qualidade da água subterrânea, por refletirem de forma direta as condições naturais de descarga e o estado hidroquímico dos aquíferos rasos. A análise isotópica da água, por meio dos valores de δ¹⁸O e δ²H, corrobora a hipótese de recarga predominante por precipitação recente, sem evidências relevantes de processos isotopicamente fraciona-

dores, como evaporação intensa ou mistura com águas profundas.

Por fim, este estudo contribui para o entendimento integrado dos processos naturais e antrópicos que influenciam a qualidade da água subterrânea na região de Rio Claro (SP), evidenciando a necessidade de monitoramento contínuo e de uma gestão integrada dos recursos hídricos subterrâneos. A preservação da potabilidade e a prevenção da degradação da qualidade da água devem ser tratadas como prioridades estratégicas, fundamentais à segurança hídrica e à saúde pública da população.

7 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos revisores anônimos da revista Derbyana pelas valiosas contribuições. Agradecem também à FUNDUNESP pelo apoio por meio da concessão de bolsas de pesquisa.

8 REFERÊNCIAS

- Abreu, A. E. S., Braz Mesquita, J. L., & Murillo Bermudez, L. F. (2021). Caracterização geológica e hidroquímica de nascentes visando sua proteção ambiental em Analândia, São Paulo - Brasil. *Anuário do Instituto de Geociências*, 44, Artigo 36479. https://doi.org/10.11137/1982-3908_2021_44_36479
- Ackerer, J., Chabaux, F., Lucas, Y., Clément, A., Fritz, B., Beaulieu, E., Viville, D., Pierret, M. C., Gangloff, S., & Négrel, P. (2018). Monitoring and reactive-transport modeling of the spatial and temporal variations of the Strengbach spring hydrochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 225, 17–35. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.025>
- Aggarwal, P. K., Romatschke, U., Araguas-Araguas, L., Belachew, D., Longstaffe, F. J., Berg, P., Schumacher, C., & Funk, A. (2016). Proportions of convective and stratiform precipitation revealed in water isotope ratios. *Nature Geoscience*, 9(8), 624–629. <https://doi.org/10.1038/ngeo2739>
- Alam, S. M. K., Li, P., & Fida, M. (2024). Groundwater nitrate pollution due to excessive use of N-fertilizers in rural areas of Bangladesh: Pollution status, health risk, source contribution, and future impacts. *Exposure and Health*, 16(1), 159–182. <https://doi.org/10.1007/s12403-023-00545-0>

- American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (22nd ed.). APHA.
- Ansari, M. A., Deodhar, A., & Kumar, U. S. (2019). Modeling of geochemical processes and multivariate statistical analysis for hydrochemical assessment of spring water of the Outer Himalaya, India. *Environmental Earth Sciences*, 78(24), Article 665. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8682-5>
- Assine, M. L., Zacharias, A. Á., & Perinotto, J. A. J. (2003). Paleocorrentes, paleogeografia e seqüências deposicionais da Formação Tatuí, centro-leste do Estado de São Paulo. *Brazilian Journal of Geology*, 33(1), 33–40. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.20033313340>
- Barbosa-Gimenez, N. L., & Caetano-Chang, M. R. (2010). Diagenese de arenitos da Formação Tatuí no estado de São Paulo. *Brazilian Journal of Geology*, 40(1), 68–79. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.20104016879>
- Bouselsal, B., & Saibi, H. (2022). Evaluation of groundwater quality and hydrochemical characteristics in the shallow aquifer of El-Oued region (Algerian Sahara). *Groundwater for Sustainable Development*, 17, Article 100747. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100747>
- Caetano-Chang, M. R., & Wu, F. T. (2006). Arenitos flúvio-eólicos da porção superior da Formação Pirambóia no centro-leste paulista. *Brazilian Journal of Geology*, 36(2), 296–304. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.1997273271276>
- Chang, H. K., Gonçalves, R. D., Aggarwal, P. K., Stradioto, M. R., Hespanhol, E. C., Sturchio, N. C., Romatschke, U., & Araguas, L. J. (2020). Groundwater isotope ratios reflect convective and stratiform (paleo) precipitation fractions in Brazil. *Journal of Hydrology*, 585, Article 124801. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124801>
- Craig, H. (1961). *Isotopic variations in meteoric waters*. *Science*, 133(3465), 1702–1703. <https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702>
- Donatti, L. M., Sawakuchi, A. O., Giannini, P. C., & Fernandes, L. A. (2001). The Pirambóia-Botucatu succession (Late Permian-Early Cretaceous, Paraná Basin, São Paulo and Paraná States): two contrasting eolian systems. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 73, 465–465. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652001000300020>
- Engecorps Engenharia S.A. (2020). *Estudo do uso dos recursos hídricos na Bacia Hidrográfica do Rio Corumbataí: Relatório final (Vol. II)*. Relatório técnico nº 1395-FAP-01-RH-RT-0005-R1. Fundação Agência das Bacias PCJ.
- Fúlfaro, V. J., & Suguio, K. (1968). A Formação Rio Claro (Neocenoico) e seu ambiente de deposição. *O IGG – Revista do Instituto Geográfico e Geológico*, 20, 45–60.
- Gonçalves, R. D. (2016). *Modelagem numérica e avaliação hidrogeológica do Aquífero Rio Claro* [Dissertação de mestrado, Universidade Estadual Paulista]. Repositório Institucional UNESP. <http://hdl.handle.net/11449/144372>
- Gonçalves, R. D., & Teramoto, E. H. (2022). Águas subterrâneas. In L. C. de Souza-Fernandes, M. F. Zaine, A. de A. Kolya, & N. C. Gallo (Eds.), *Geoparque Corumbataí: primeiros passos de um projeto de desenvolvimento regional* (pp. 129–144). Editora CRV.
- He, S., Li, P., Su, F., Wang, D., & Ren, X. (2022). Identification and apportionment of shallow groundwater nitrate pollution in Weining Plain, northwest China, using hydrochemical indices, nitrate stable isotopes, and the new Bayesian stable isotope mixing model (MixSIAR). *Environmental pollution*, 298, 118852. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118852>
- Hoque, M. A., Amponsah, K. B., Blum, A., Walton, N., Dennis, P., Butler, A. P., Hugman, S., & Fowler, M. (2024). The origin and water quality of spring systems in Monchique, Portugal: A focus on Long-Term sustainability and elevated sodium levels. *Journal of Hydrology*, 637, Article 131363. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2024.131363>
- Jakóbczyk-Karpierz, S., & Ślósarczyk, K. (2022). Isotopic signature of anthropogenic sources of groundwater contamination with sulfate

- and its application to groundwater in a heavily urbanized and industrialized area (Upper Silesia, Poland). *Journal of Hydrology*, 612, Article 128255. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128255>
- Krakowian, K., Jasik, M., Małek, S. (2021). Air pollution with nitrates as one of the major factors in the chemical composition of water in shallow-supplied mountain springs. *Science of the Total Environment*, 781, Article 146678. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146678>
- Krogulec, E., Porowska, D., Sawicka, K., & Zabłocki, S. (2025). Hydrogeological Assessment of Urban Springs in Warsaw and Their Role in Green Space Management. *Sustainability*, 17(12), Article 5432. <https://doi.org/10.3390/su17125432>
- Kyte, E., Cey, E., Hrapovic, L., & Hao, X. (2023). Nitrate in shallow groundwater after more than four decades of manure application. *Journal of Contaminant Hydrology*, 256, Article 104200. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2023.104200>
- Lipatnikova, O. A., Lubkova, T. N., Yablonskaya, D. A., & Dmitrieva, L. A. (2023). Geochemical characteristic of spring water in the Southern Part of Balashikha Urban District, Moscow Region. *Water Resources*, 50(Suppl. 2), S239-S250. <https://doi.org/10.31857/S0022311023000655>
- Manara, C. M., Teramoto, E. H., & Chang, H. K. (2025). Assessing groundwater recharge of a shallow aquifer in an urbanized area. *Environmental Earth Sciences*, 84(13), Article 372. <https://doi.org/10.1007/s12665-025-12370-6>
- Milani, E. J. (1997). *Bacia do Paraná: carta estratigráfica, com os principais eventos tectônicos e magmáticos relacionados à sua evolução*. (Relatório Interno). Petrobras E&P.
- Milani, E. J., Franca, A. B., & Medeiros, R. A. (2006). Source rocks and reservoir rocks of the Parana Basin, eastern belt of outcrops, Parana State. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(1), 135-162.
- Ministério da Saúde (Brasil). (2021). *Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade*. Diário Oficial da União, Edição 85-B, Seção 1, p. 1. <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>
- Navarro, J., Teramoto, E. H., Engelbrecht, B. Z., & Kiang, C. H. (2020). Assessing hydrofacies and hydraulic properties of basaltic aquifers derived from geophysical logging. *Brazilian Journal of Geology*, 50, Article e20200013. <https://doi.org/10.1590/2317-4889202020200013>
- Oliva, A. (2006). *Estudo hidrofaciológico do aquífero Rio Claro no município de Rio Claro – SP* [Tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista]. Repositório Institucional da UNESP. <http://acervodigital.unesp.br/handle/11449/102897>
- Oliva, A., & Kiang, C. H. (2002). Caracterização hidroquímica de águas subterrâneas no município de Rio Claro-SP. *Anais do XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*. <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22629>
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (2013). Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *US Geological Survey Techniques and Methods*, 6(A43), 497 p. <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>
- Perinotto, J. A. de J., Etchebehere, M. L. de C., Zaine, J. E., & Saad, A. R. (2006). Nova contribuição ao conhecimento da Formação Rio Claro (T) na Folha Rio Claro (SP). *Geociências*, 25(3), 297–306.
- Perinotto, J. A. D. J., Etchebehere, M. L. D. C., Simões, L. S. A., & Zanardo, A. (2008). Diques clásticos na Formação Corumbataí (P) no nordeste da Bacia do Paraná, SP: Análise sistemática e significações estratigráficas,

- sedimentológicas e tectônicas. *Geociências*, 27(4), 469–491.
- Petri, S., & Pires, F. A. (1992). O Subgrupo Itararé (Permocarbonífero) na região do Médio Tietê, Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, 22(3), 301–310.
- Pinza, J. G., Katsanou, K., Lambrakis, N., & Stigter, T. Y. (2024). Temporal variations of spring hydrochemistry as clues to the karst system behaviour: an example of Louros Catchment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 196(7), Article 624. <https://doi.org/10.1007/s10661-024-6240-4>
- Riccomini, C. (1992). Estilos estruturais da região do Domo de Pitanga, Bacia do Paraná, SP. *Boletim IG-USP, Publicação Especial*, 12, 93–94. <https://doi.org/10.11606/issn.2317-8078.v0i12p93-94>
- Rohn, R. (1995). *Evolução ambiental da Bacia do Paraná durante o Neopermiano no leste de Santa Catarina e do Paraná* [Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo]. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP. <https://doi.org/10.11606/T.44.1995.tde-22062015-145002>
- Rossetti, L. M., Healy, D., Hole, M. J., Millett, J. M., de Lima, E. F., Jerram, D. A., & Rossetti, M. M. (2019). Evaluating petrophysical properties of volcano-sedimentary sequences: A case study in the Paraná-Etendeka Large Igneous Province. *Marine and Petroleum Geology*, 102, 638–656. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.01.028>
- Sacchi, M. D., Manzione, R. L., & Gastmans, D. (2024). How much rainwater contributes to a spring discharge in the Guarani Aquifer System: insights from stable isotopes and a mass balance model. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 60(4), 400–416. <https://doi.org/10.1080/10256016.2024.2397469>
- Scherer, C. M., & Goldberg, K. (2007). Palaeowind patterns during the latest Jurassic–earliest Cretaceous in Gondwana: evidence from aeolian cross-strata of the Botucatu Formation, Brazil. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 250(1–4), 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.02.018>
- Siepak, M., Lewandowska, A., & Sojka, M. (2022). Variability in the chemical composition of spring waters in the Postomia River catchment (Northwest Poland). *Water*, 15(1), Article 157. <https://doi.org/10.3390/w15010157>
- Suss, J. F., Vesely, F. F., Santa Catharina, A., Assine, M. L., & Paim, P. S. G. (2014). O Grupo Itararé (Neocarbonífero-Eopermiano) entre Porto Amazonas (PR) e Mafrá (SC): Sedimentação gravitacional em contexto marinho deltaico com influência glacial. *Geociências*, 33(4), 701–719.
- Teramoto, E. H., Stradioto, M. R., & Chang, H. K. (2020). Avaliação geoquímica da influência de fossas na água subterrânea da região rural de Paulínia/SP. *Geochimica Brasiliensis*, 34(2), 203–219. <https://doi.org/10.21715/GB2358-2812.2020342203>
- Troudi, N., Hamzaoui-Azaza, F., Tzoraki, O., Melki, F., & Zammouri, M. (2020). Assessment of groundwater quality for drinking purpose with special emphasis on salinity and nitrate contamination in the shallow aquifer of Guenniche (Northern Tunisia). *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(10), Article 641. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-8256-9>
- United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. (2022). *The United Nations World Water Development Report 2022: Groundwater—making the invisible visible*. UNESCO.
- Vystavna, Y., Diadin, D., Yakovlev, V., Hejzlar, J., Vadillo, I., Huneau, F., & Lehmann, M. F. (2017). Nitrate contamination in a shallow urban aquifer in East Ukraine: evidence from hydrochemical, stable isotopes of nitrate and land use analysis. *Environmental Earth Sciences*, 76(13), Article 463. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6427-1>
- Zaine, J. E. (1995). *Geologia da Formação Rio Claro na Folha Rio Claro (SP)* [Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista]. Repositório Institucional da UNESP. <http://hdl.handle.net/11449/92931>

- Zalán, P. V., Wolff, S., Conceição, J. C. J., Astolfi, M. A. M., Vieira, I. S., Appi, V. T., Neto, E. V. S., Cerqueira, J. R., & Marques, A. (1991). Tectonics and sedimentation of the Paraná Basin. In H. H. G. J. Ulbrich, & A. C. Rocha-Campos (Eds.), *Proceedings of the 7th International Gondwana Symposium* (Vol. 7, pp. 83–117). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Zanardo, A., Montibeller, C. C., Navarro, G. R. B., Moreno, M. M. T., Da Rocha, R. R., & Del Roveri, C. (2016). Formação Corumbataí na região de Rio Claro/SP: petrografia e implicações genéticas. *Geociências*, 35(3), 322–345. <https://doi.org/10.4025/geociencias.v35i3.29338>
- Zendehbad, M., Mostaghelchi, M., Mojganfar, M., Cepuder, P., & Loiskandl, W. (2022). Nitrate in groundwater and agricultural products: intake and risk assessment in northeastern Iran. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(52), 78603–78619. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20831-9>
- Zhan, Y., Guo, Z., Ruzzante, S., Gleeson, T., Andrews, C. B., Babovic, V., & Zheng, C. (2024). Assessment of spatiotemporal risks for nationwide groundwater nitrate contamination. *Science of the Total Environment*, 947, Article 174508. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174508>
- Zhang, Q., Qian, H., Xu, P., Li, W., Feng, W., & Liu, R. (2021). Effect of hydrogeological conditions on groundwater nitrate pollution and human health risk assessment of nitrate in Jiaokou Irrigation District. *Journal of Cleaner Production*, 298, Article 126783. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126783>

Manuscrito submetido em 30 de junho de 2025, aceito em 1 de outubro de 2025.

Como citar: Cardoso, S. B., Teramoto, E. H., Crioni, P. L. B., & Chang, H. K. (2025). Qualidade das águas subterrâneas de aquíferos rasos no município de Rio Claro (SP): influência de processos naturais e antrópicos. *Derbyana*, 46, Artigo e872.

Contribuição dos autores: S.B.C.: conceituação, redação do texto, interpretações hidroquímicas, condução da investigação e coleta de dados em campo. E.H.T.: metodologia, organização dos dados, supervisão das análises hidroquímicas, redação e coleta de dados em campo. P.L.B.C.: redação, revisão e edição do texto, elaboração de mapas e figuras, além da coleta de dados em campo. C.H.K.: revisão, edição e organização dos dados.

Conflito de interesses: Os autores declaram que não há conflito de interesses.

