



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Geociências

ISABELLA LONGHI BULIA

HIDROGEOQUÍMICA DE ÁGUAS MINERAIS ENVASADAS DO
ESTADO DE SÃO PAULO

CAMPINAS
2017

ISABELLA LONGHI BULIA

**HIDROGEOQUÍMICA DE ÁGUAS MINERAIS ENVASADAS DO
ESTADO DE SÃO PAULO**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTITUTO DE
GEOCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRA EM GEOCIÊNCIAS NA ÁREA DE
GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

ORIENTADORA: PROFA. DRA. JACINTA ENZWEILER

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA
ISABELLA LONGHI BULIA E ORIENTADA PELA
PROFA. DRA. JACINTA ENZWEILER**

CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Geociências
Cássia Raquel da Silva - CRB 8/5752

B871h Bulia, Isabella Longhi, 1991-
Hidrogeoquímica de águas minerais envasadas do Estado de São Paulo /
Isabella Longhi Bulia. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Jacinta Enzweiler.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Geociências.

1. Água (Geoquímica). 2. Águas minerais. 3. Hidrogeologia. 4. Terras raras.
I. Enzweiler, Jacinta, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Geociências. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Hydrogeochemistry of bottled mineral waters of São Paulo State

Palavras-chave em inglês:

Waters (Geochemistry)

Mineral waters

Hidrogeology

Earths, Rare

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestra em Geociências

Banca examinadora:

Jacinta Enzweiler [Orientador]

Sueli Yoshinaga Pereira

Reginaldo Antonio Bertolo

Data de defesa: 22-06-2017

Programa de Pós-Graduação: Geociências



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

AUTORA: Isabella Longhi Bulia

“Hidrogeoquímica de águas minerais envasadas do Estado de São Paulo

ORIENTADORA: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Aprovado em: 22 / 06 / 2017

EXAMINADORES:

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler - Presidente

Profa. Dra. Sueli Yoshinaga Pereira

Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo

***A Ata de Defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora,
consta no processo de vida acadêmica do aluno.***

Campinas, 22 de junho de 2017.

SÚMULA CURRICULAR

Isabella Longhi Bulia

É geóloga pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) no ano de 2014. Ingressou seu Mestrado pelo programa de pós-graduação em Geociências da Unicamp em 2015, tendo como tema principal de sua pesquisa a hidrogeoquímica de águas envasadas do Estado de São Paulo. Durante o período de Mestrado trabalhou como estagiária no Programa de Estágio Docente (PED) das disciplinas “Geoquímica Analítica” (2015) e “Geoquímica” (2016) no IG/UNICAMP. Durante a graduação trabalhou em um projeto de pesquisa de Iniciação Científica (PIBIC), quota 2012/2013, com temática na caracterização geoquímica das rochas reservatório e das águas subterrâneas dos aquíferos do campus da Unicamp. Foi destaque em primeiro lugar dentre os alunos formandos de 1S/2014 do curso de Geologia da Unicamp.

1. Formação Acadêmica

2009-2014 Graduação em Geologia
Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, Campinas
Trabalho de Conclusão de Curso (TCC): Caracterização hidrogeoquímica das águas subterrâneas de aquíferos de Barão Geraldo, Campinas (SP)
Orientadora: Jacinta Enzweiler

2. Histórico profissional

Mar/16-Jul/16 Bolsista PED (Programa de Estágio Docente) da disciplina GEOQUÍMICA (GE503), de responsabilidade do Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Ago/15-Dez/15 Bolsista PED (Programa de Estágio Docente) da disciplina GEOQUÍMICA ANALÍTICA (GE511), de responsabilidade da Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

3. Produção Bibliográfica

Artigos completos em Periódicos

Bulia I.L. & Enzweiler J. 2015. Elementos terras raras e urânio em água subterrânea sob influência de aquíferos distintos em Campinas (SP). *Revista Brasileira de Águas Subterrâneas*, 29:224-243.

Resumos publicados em anais de congresso

Bulia I.L. & Enzweiler J. 2015. Lanthanides and Uranium in Groundwater Under Influence of Distinct Aquifers. *In: Goldschmidt 2015, Praga. Goldschmidt 2015, 2015.*

Bulia I.L. & Enzweiler J. 2013. Caracterização geoquímica das rochas reservatório e das águas subterrâneas dos aquíferos do campus da UNICAMP. *In: XX Congresso de Iniciação Científica da Unicamp.*

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

Bulia I.L. & Enzweiler J. 2016. Hidrogeoquímica de águas minerais envasadas do Estado de São Paulo. *In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 19, Anais, 20 p.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha mãe, Nelma, quem me apoiou, incentivou e, principalmente, ofereceu o suporte necessário nos momentos mais difíceis.

À minha orientadora Profa. Dra. Jacinta Enzweiler pela dedicação, atenção e críticas construtivas durante o desenvolvimento deste trabalho e que já me acompanha e auxilia desde projetos anteriores.

A todos os meus colegas que estiveram presentes e me ajudaram em mais essa etapa.

Aos Profs. Drs. Sueli Yoshinaga Pereira, Alexandre Vidal, Wanilson Luiz Silva, Alessandro Batezelli, Ricardo Perobelli Borba, Alfredo Borges de Campos, Reginaldo Bertolo e Didier Gastmans que se dedicaram a me auxiliar neste trabalho.

À equipe de suporte dos laboratórios, Lúcia Helena dos Santos Carvalho, Maria Aparecida Vendemiatto, Margareth Sugano Navarro e Érica Martini Tonetto, pela dedicação e paciência que tiveram comigo no desenvolvimento das atividades laboratoriais.

A todo o pessoal do Instituto de Geociências da Unicamp pelo suporte, em especial à Valdirene Pinotti e à Dona Raimunda.

Às geólogas Sibeles Ezaki e Mara Iritani do Instituto Geológico pelo fornecimento do mapa vetorizado das águas subterrâneas do Estado de São Paulo.

À CPRM, pela disponibilização da lista contendo as fontes de águas minerais analisadas desde de 2012 no Estado de São Paulo.

Ao pessoal da Estat Jr, pelos auxílios prestados e dedicação.

À CAPES, agência financiadora de minha pesquisa. As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do autor e não necessariamente refletem a visão da CAPES.

A todos os profissionais que gentilmente cederam amostras e colaboraram para esta pesquisa.

A todos aqueles que estiveram ao meu lado,

Muito obrigada!

RESUMO

A composição química das águas subterrâneas resulta de diversos fatores, porém o mais determinante é a interação com os litotipos hospedeiros. Águas minerais envasadas são essencialmente águas subterrâneas e, por isso, podem ser uma forma alternativa de amostragem destas. A composição hidroquímica de sessenta e oito fontes de águas minerais envasadas, representativas dos principais sistemas aquíferos do Estado de São Paulo, foi estudada com o objetivo de verificar se ela reflete a interação com os substratos hospedeiros. As litologias das unidades aquíferas do Estado de São Paulo são do Escudo Sudeste e da Bacia do Paraná. A maior parte das águas minerais amostradas era pouco mineralizada, com pH próximo ao neutro e continha bicarbonato, sódio e cálcio como íons principais. Dados físico-químicos e composicionais permitiram distinguir subgrupos que espelham a heterogeneidade geológica do estado e cálculos de relações iônicas (dedução rocha-fonte) mostraram que o intemperismo de plagioclásio influencia a composição da maioria das águas estudadas. A comparação dos dados obtidos com as composições de águas subterrâneas descritas na literatura confirmou que as águas minerais representam, majoritariamente, os respectivos sistemas aquíferos. Algumas amostras apresentaram composição distinta do seu grupo, o que possivelmente se deve à influência antrópica e/ou variações hidrogeoquímicas locais. A análise por agrupamentos, no entanto, revelou que o fator predominante para a classificação das amostras foi a sua condutividade elétrica ao invés do sistema aquífero, o que foi atribuído à não-homogeneidade das composições químicas dentro de cada unidade aquífera. As concentrações dos elementos terras raras (ETR), determinadas em número restrito de amostras, dividiram as amostras em dois subgrupos em função da ordem de grandeza dos seus valores. Aquele subgrupo com maiores totais de ETR correspondeu ao das águas mais ácidas e pouco mineralizadas, enquanto o segundo subgrupo é constituído por amostras com menores totais de ETR e apresentou maior heterogeneidade composicional. As distribuições normalizadas dos ETR são variáveis entre as amostras e puderam ser associadas a contribuições da rocha encaixante em vários casos, mas fracionamentos também foram observados e atribuídos às características do meio.

Palavras-chave: Hidrogeoquímica; Águas minerais envasadas; Interação água/rocha; Elementos Terras Raras.

ABSTRACT

The chemical composition of groundwater results from many factors, but the most determinant is the interaction with the host lithotypes. Essentially, bottled mineral waters are groundwater and, therefore, can be an alternative way of sampling them. The hydrochemical composition of sixty-eight sources of bottled mineral waters, representative of the main aquifer systems of the São Paulo State, was studied to verify if it reflects the interaction with the host substrates. The lithologies of the aquifer units of São Paulo State are part of the Brazilian Southeastern Shield and the Paraná Basin. The majority of samples was low mineralized, had circumneutral pH and contained bicarbonate, sodium and calcium as main dissolved ions. Physicochemical and compositional data allowed distinguishing subgroups that reflect the geological heterogeneity of the state and ionic relations (source-rock deduction) showed that weathering of plagioclase is a common feature that influences the composition of the majority of studied waters. The comparison of the data with published groundwater compositions confirmed that the bottled mineral waters closely represent the respective aquifer systems. Some samples had composition distinct of their respective group, possibly due to anthropogenic influence and/or local hydrogeochemical variations. The classification by cluster analysis revealed that the electrical conductivity of the samples was the major grouping factor instead by aquifer system, which was attributed to the non-homogeneity of the waters' chemical composition within each aquifer unit. The concentrations of the rare earth elements (REE), determined in a smaller number of samples, divided them into two subgroups according to the order of magnitude of the values. Those samples with the highest totals of REE were more acidic and with lower mineralization, while the second group comprises waters with lower REE contents and greater compositional heterogeneity. The normalized distributions of the REE vary among samples and could be associated with contributions from the host rock in several cases, but fractionation was also observed and attributed to environment characteristics.

Key-words: Hydrogeochemistry; Bottled mineral waters; Water/rock interaction; Rare earth elements.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1. Distribuição das concessões de lavra ativas de águas minerais e/ou potáveis de mesa do Estado de São Paulo. Retirado de DNPM (2015).	31
Figura 3.1. Esquema simplificado dos sistemas aquíferos do Estado de São Paulo. Retirado de Iritani & Ezaki (2012).	35
Figura 4.1. Mapa do Estado de São Paulo com a identificação dos sistemas aquíferos e a localização das fontes das águas minerais estudadas.	51
Figura 5.1. Logaritmo das concentrações dos ETR no material de referência SLRS-5 normalizadas aos valores do PAAS (McLennan 1989). MR pré-concentrado (p.c.), análise direta (a.d.) e valores publicados (VP) (Yeghicheyan <i>et al.</i> 2013).	63
Figura 5.2. Diagrama de Piper com a composição das águas minerais estudadas.	67
Figura 5.3. Distribuição dos principais íons dissolvidos de acordo com os diferentes sistemas aquíferos (resultados obtidos a partir das medianas de cada sistema aquífero).	68
Figura 5.4. Diagrama de Piper com a composição das águas minerais do SAC.	71
Figura 5.5. Box Plots para amostras do SAC de acordo com os valores de STD. Exceto para pH, valores expressos em porcentagem calculada a partir das concentrações em meq/L.	72
Figura 5.6. Diagrama de Piper com a composição das águas minerais do SASP.	78
Figura 5.7. Diagrama de Piper com a composição das águas minerais do SAT.	82
Figura 5.8. Diagrama de Piper com a composição das águas minerais do SAG.	89
Figura 5.9. Diagrama de Piper com a composição das águas minerais do SASG.	93
Figura 5.10. Diagrama de Piper com a composição das águas minerais do SAB.	97
Figura 5.11. Representação dos agrupamentos obtidos no <i>Cluster Analysis</i>	105
Figura 5.12. Concentrações dos lantanídeos normalizadas pelos PAAS (McLennan 1989) para as águas minerais do SAC.	111
Figura 5.13. Concentrações dos lantanídeos normalizadas pelos PAAS (McLennan 1989) para as águas minerais do SASP.	112
Figura 5.14. Concentrações dos lantanídeos normalizadas pelos PAAS (McLennan 1989) para as águas minerais do SAT.	113
Figura 5.15. Concentrações dos lantanídeos normalizadas pelos PAAS (McLennan 1989) para as águas minerais do SAG e do SASG.	114
Figura 5.16. Concentrações dos lantanídeos normalizadas pelos PAAS (McLennan 1989) para as águas minerais do SAB.	115
Figura 5.17. Espécies de ETR obtidas para Ce e Eu na modelagem hidroquímica da amostra Aragua (Rodrigo Florêncio), representativa das águas do Grupo 1.	116
Figura 5.18. Espécies de ETR obtidas para Ce, Yb e Eu na modelagem hidroquímica da amostra Platina, representativa das águas do Grupo 2.	117

Figura 5.19. Espécies de ETR obtidas para Gd e Eu na modelagem hidroquímica da amostra Levíssima, representativa das águas do Grupo 3.....	117
Figura 5.20. Espécies de ETR obtidas para Gd e Eu na modelagem hidroquímica da amostra Aragua (São José), representativa das águas do Grupo 4.....	118
Figura 5.21. Espécies de ETR obtidas para Ce, Sm, Yb e Eu na modelagem hidroquímica da amostra Ibirá (Ibirá 4) (Grupo 5).....	119
Figura 5.22. Espécies de ETR obtidas para La, Lu e Eu na modelagem hidroquímica da amostra Ananda (Grupo 5).	119
Figura 5.23. Espécies de ETR obtidas para Lu na modelagem hidroquímica da amostra Aquaplus (Grupo 6).....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Amostras de águas minerais envasadas e respectivas fontes, localizações, sistemas aquíferos e formas de captação. A segunda coluna se refere a numeração que identifica as amostras no mapa anterior (Figura 4.1).	52
Tabela 5.1. Resumo dos dados obtidos por sistema aquífero para principais íons e sílica (mg/L) e parâmetro físico-químicos. N- número de amostras por sistema aquífero (incluindo duplicatas), Min- concentração mínima obtida, Max- concentração máxima obtida, Med- mediana dos valores, CE- condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e STD- sólidos totais dissolvidos (mg/L).....	64
Tabela 5.2. Resumo dos dados obtidos por sistema aquífero para elementos-traço ($\mu\text{g}/\text{L}$). N- número de amostras por sistema aquífero (incluindo duplicatas), Min- concentração mínima obtida, Max- concentração máxima obtida e Med- mediana dos valores.	65
Tabela 5.3. Amostras estudadas subdividas pelo método <i>Cluster</i> . As cores definidas na segunda coluna correspondem às plotadas no gráfico (Figura 5.11). Os números entre parênteses após o nome de cada amostra indicam sua representação no gráfico.	106
Tabela 5.4. Elementos terras raras (ng/L) obtidos para as amostras da fase II e materiais de referência SLRS-5 pré-concentrado (p.c.) e sem pré-concentração (a.d.) comparados com os respectivos valores publicados e incertezas expandidas (Yeghicheyan <i>et al.</i> 2013). D- duplicata e LD- limite de detecção.	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APD	Aquiclude Passa Dois
CE	Condutividade elétrica
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CI	Cromatografia de íons
COD	Carbono orgânico dissolvido
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
CTC	Capacidade de troca catiônica
D	Duplicata
DAEE	Departamento de Água e Energia Elétrica
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
Eh	Potencial de oxi-redução
ETR	Elementos terras raras
ETRL	Elementos terras raras leves
ETRM	Elementos terras raras médios
ETRP	Elementos terras raras pesados
FSG	Formação Serra Geral
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado)
IG	Instituto Geológico
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
i.t.b.	Índice de troca de base
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LAMIN	Laboratório de análises minerais
LD	Limite de detecção
LDPE	<i>Low density polyethylen</i> (Polietileno de baixa densidade)
LLNL	<i>Lawrence Livermore National Laboratory</i> (Laboratório Nacional de Lawrence Livermore)
Max	Máximo
Med	Mediana
Min	Mínimo

MRC	Material de referência certificado
MS	Ministério da saúde
NRCC	National Research Council of Canada
PAAS	<i>Post-Archean Austrian Shale</i> (Folhelho Australiano Pós-Arqueano)
PCA	<i>Principal componente analysis</i> (Análise de componentes principais)
PET	Polietileno tereftalato
pH	Potencial hidrogeniônico
PHREEQC	Software utilizado para modelagem geoquímica
PP	Polipropileno
RMSP	Região metropolitana de São Paulo
SAB	Sistema aquífero Bauru
SAC	Sistema aquífero Cristalino
SAG	Sistema aquífero Guarani
SASG	Sistema aquífero Serra Geral
SASP	Sistema aquífero São Paulo
SAT	Sistema aquífero Tubarão
SLRS-5	Sigla para identificação do material de referência certificado de água de rio da NRCC
STD	Sólidos totais dissolvidos
T	Triplicata
USGS	<i>United States Geological Survey</i> (Serviço Geológico dos Estados Unidos)
VMP	Valor máximo permitido

SUMÁRIO

1. Introdução	18
1.1. Composição química das águas subterrâneas	19
1.1.1. Rochas hospedeiras e a composição das águas subterrâneas	20
1.1.2. Contribuintes “não-litológicos” à composição das águas subterrâneas	22
1.1.3. Fatores de modificação da composição das águas subterrâneas	23
1.2. Elementos terras raras (ETR)	24
1.2.1. Os elementos terras raras nas rochas	25
1.2.2. Outros fatores determinantes da composição ETR das águas subterrâneas	26
1.3. Água minerais envasadas	27
2. OBJETIVOS	34
3. HIDROGEOLOGIA	35
3.1. Sistema Aquífero Cristalino (SAC)	36
3.2. Sistema Aquífero São Paulo (SASP)	37
3.3. Sistema Aquífero Tubarão (SAT)	39
3.4. Aquicludo Passa Dois (APD)	42
3.5. Sistema Aquífero Guarani (SAG)	42
3.6. Sistema Aquífero Serra Geral (SASG)	45
3.7. Sistema Aquífero Bauru (SAB)	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1. Etapa de pesquisa/planejamento	50
4.2. Amostragem	50
4.3. Parâmetros físico-químicos	54
4.4. Determinação da alcalinidade	55
4.5. Determinação dos principais íons e elementos-traço dissolvidos	56
4.6. Pré-concentração	56
4.7. Controle de qualidade	58
4.8. Tratamento dos dados	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. Garantia de qualidade	60
5.1.1. Garantia de qualidade dos resultados de ETR obtidos por pré-concentração	62

5.2. Panorama geral	63
5.2.1. Principais características	63
5.2.2. Comparação com outras compilações	69
5.3. Sistema Aquífero Cristalino (SAC)	71
5.3.1. Principais características	71
5.3.2. Dedução rocha-fonte	73
5.3.3. Comparação com a literatura.....	74
5.3.4. Águas minerais vs águas subterrâneas	77
5.4. Sistema Aquífero São Paulo (SASP)	77
5.4.1. Principais características	77
5.4.2. Dedução rocha-fonte	79
5.4.3. Comparação com a literatura.....	80
5.4.4. Águas minerais vs águas subterrâneas	80
5.5. Sistema Aquífero Tubarão (SAT).....	81
5.5.1. Principais características	81
5.5.2. Dedução rocha-fonte	83
5.5.3. Comparação com a literatura.....	85
5.5.4. Águas minerais vs águas subterrâneas	86
5.6. Sistema Aquífero Guarani (SAG).....	88
5.6.1. Principais características	88
5.6.2. Dedução rocha-fonte	89
5.6.3. Comparação com a literatura.....	91
5.6.4. Águas minerais vs águas subterrâneas	91
5.7. Sistema Aquífero Serra Geral (SASG)	92
5.7.1. Principais características	92
5.7.2. Dedução rocha-fonte	93
5.7.3. Comparação com a literatura.....	95
5.7.4. Águas minerais vs águas subterrâneas	96
5.8. Sistema Aquífero Bauru (SAB)	96
5.8.1. Principais características	96
5.8.2. Dedução rocha-fonte	99
5.8.3. Comparação com a literatura.....	100
5.8.4. Águas minerais vs águas subterrâneas	101

5.9. Comparação de resultados com alguns parâmetros de qualidade.....	103
5.10. Tratamento estatístico	104
5.11. Elementos Terras Raras	107
5.11.1. Principais características	110
5.11.2. Especiação.....	115
5.11.3. Discussão.....	120
6. CONCLUSÕES	126
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129
ANEXO 1 – COMPOSIÇÃO DOS PRINCIPAIS ÍONS DISSOLVIDOS E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA AS ÁGUAS MINERAIS ENVASADAS NAS FASES I E II.	142
ANEXO 2 – COMPOSIÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO PARA AS ÁGUAS MINERAIS ENVASADAS NAS FASES I E II	147
ANEXO 3 – RELAÇÕES IÔNICAS (HOUNSLOW 1995): VALORES INDICATIVOS E OS CALCULADOS PARA AS ÁGUAS MINERAIS ENVASADAS NA FASE I	156

1. INTRODUÇÃO

A composição química das águas resulta de processos hidrogeológicos, geoquímicos e biológicos (Hem 1985, Hounslow 1995, Feitosa & Manoel-Filho 2000, Bertolo *et al.* 2007). Contudo, as características litológicas do meio influenciam mais marcadamente as concentrações dos principais íons presentes nas águas. Consequentemente, a composição das águas tem relação de proveniência com minerais formadores de rochas bem como com os processos hidrogeoquímicos atuantes no ambiente (Hem 1985, Hounslow 1995). Elementos-traço são ferramentas adicionais que permitem rastrear fontes, fluxos e processos. E vários sistemas isotópicos (por exemplo, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) servem para rastrear a origem das águas subterrâneas, a recarga de aquíferos ou realizar a sua datação (Geyh 2000).

Nas últimas décadas, o potencial dos elementos terras raras (ETR) como rastreadores da interação das águas subterrâneas com suas rochas hospedeiras tem sido explorado (Smedley 1991, Johannesson *et al.* 1997a, Johannesson *et al.* 2005, Göb *et al.* 2013, Noack *et al.* 2014). Os ETR encontram aplicação em estudos de fluxos, processos de recarga e mistura entre aquíferos (Duvert *et al.* 2015) e que não são revelados com métodos hidroquímicos baseados em íons principais (Tweed *et al.* 2006).

Águas minerais envasadas são essencialmente compostas de águas subterrâneas (CPRM 2013) e podem ser consideradas como meio amostral para seu estudo. Essa forma inovadora de “amostragem” de águas subterrâneas foi utilizada em inúmeros trabalhos. Para exemplificar, alguns deles (Szikszay & Teissedre 1981b, Bertolo *et al.* 2007, Reimann & Birke 2010) mostram que a composição química das águas estudadas reflete de maneira bastante satisfatória os litotipos locais, funcionando, genericamente, como uma espécie de “mapeamento geológico”.

O Estado de São Paulo responde por 27% da produção brasileira de águas envasadas (DNPM 2015). A geologia do estado e seus sistemas aquíferos são heterogêneos e, consequentemente, certa variabilidade composicional é esperada nas águas minerais extraídas dos mesmos. O principal objetivo deste estudo foi verificar esta afirmação.

1.1. Composição química das águas subterrâneas

Água subterrânea é toda aquela que ocorre abaixo da superfície da terra, preenchendo poros e vazios intergranulares em rochas sedimentares, ou fraturas, falhas e fissuras em rochas ígneas ou metamórficas, e que circula na zona saturada, ou seja, que circula na zona situada abaixo da superfície freática. Sistema aquífero é a formação geológica que armazena esta água e permite que quantidades significativas dela se movimentem em seu interior em condições naturais (Feitosa & Manoel-Filho 2000).

Poços e fontes são as formas mais comuns de obtenção das águas subterrâneas, mas é possível consegui-las também por águas superficiais, pois é grande a contribuição das mesmas para os rios em períodos de baixo fluxo (Hounslow 1995, Feitosa & Manoel-Filho 2000).

A composição química das águas naturais está, em primeiro lugar, relacionada à sua localização dentro do ciclo hidrogeológico, isto é, se ela está na forma de precipitação, água superficial, água subterrânea ou contida no solo ou no oceano (Langmuir 1997). Para as águas subterrâneas, Langmuir (1997) aponta como principais fatores determinantes de sua composição: i) a composição da água de recarga, a qual é função da composição química da água da chuva, da lixiviação dos sais acumulados por evapotranspiração entre eventos de infiltração, da atividade orgânica do solo e do intemperismo de materiais do solo; ii) a composição mineralógica das rochas hospedeiras; e iii) a interação água/rocha, a qual implica na relação tempo de residência x velocidade fluxo.

A princípio, a água da chuva é ligeiramente ácida e pouquíssimo mineralizada. Seu pH depende da dissolução do CO_2 atmosférico e seu conteúdo é baseado na dissolução de aerossóis. A maior parte da precipitação tem origem nos oceanos e, assim, a água da chuva é dominada por Na^+ e Cl^- . No entanto, a contribuição causada pelos poluentes também é relevante. A queima de combustíveis fósseis resulta na adição de SO_4^{2-} , NO_x e maiores quantidades de CO_2 , o que modifica a composição das águas das chuvas, tornando-as mais ácidas. O conteúdo de elementos-traço na precipitação é resultado da lavagem de poeiras e aerossóis, de origem natural ou antrópica, sendo a última a principal contribuinte por causa das emissões industriais (Langmuir 1997).

O tempo de residência de um volume de água apresenta relação inversamente proporcional à velocidade de fluxo. Maiores tempos de residência implicam em águas mais concentradas, uma vez que a interação água/rocha será mais demorada e, portanto, favorece as reações de intemperismo dos minerais presentes. As velocidades de fluxo, por sua vez, são

proporcionais à condutividade e ao gradiente hidráulicos, os quais estão estreitamente ligados ao litotipo hospedeiro. Altas velocidades de fluxo são típicas de sedimentos grossos bem selecionados e de rochas cristalinas densamente fraturadas, enquanto baixas velocidades estão associadas a rochas pouco permeáveis como as cristalinas não-fraturadas ou as sedimentares ricas em argilas. Logo, regiões de altas velocidades de fluxo implicam em menores tempos de residência e contínuo suprimento por água de recarga, ao passo que em regiões de baixas velocidades o tempo de residência é maior e haverá um predomínio da geoquímica da rocha na água. A primeira situação é típica de ambientes mais rasos, enquanto a segunda é mais comum para sistemas aquíferos mais profundos (Langmuir 1997).

Hem (1985) destaca que os processos de transferência de elementos para a água requerem suprimento de água e de componentes para as reações. O suprimento de água está estreitamente ligado à precipitação, ao escoamento superficial e à evaporação, que por sua vez dependem da temperatura, ou seja, o suprimento de água é função direta do clima. O suprimento de solutos, por outro lado, será fornecido pelas rochas, essencialmente. Contudo, para que todas essas reações químicas ocorram, depende-se de processos biológicos e bioquímicos.

Brevemente, a composição química das águas subterrâneas pode ser descrita como resultado de processos de ordem hidrogeológica, geoquímica e biológica, que podem ser naturais, tais como clima, litologia, distância do oceano, profundidade de circulação das águas dentro do sistema aquífero, vegetação e relevo, tanto quanto antrópicos, como atividades agrícolas e descargas domésticas e industriais (Hem 1985, Hounslow 1995, Feitosa & Manoel-Filho 2000, Bertolo *et al.* 2007).

1.1.1. Rochas hospedeiras e a composição das águas subterrâneas

A composição litológica do meio pelo qual a água percola é o principal determinante para a hidrogeoquímica das águas subterrâneas (Hem 1985, Hounslow 1995, Feitosa & Manoel-Filho 2000, Bertolo *et al.* 2007). A constituição química da rocha hospedeira, a pureza e tamanho dos cristais, a textura e porosidade da rocha, a estrutura regional do sistema aquífero, o grau de fraturamento e o tempo de exposição são fatores igualmente importantes para a definição da geoquímica das águas (Hem 1985). Alguns desses fatores, conforme abordados por Hem (1985), são resumidos a seguir.

Os minerais apresentam diferentes reatividades e nem todos os seus constituintes químicos estão disponíveis para lixiviação. Além disso, os minerais mais abundantes da rocha podem não ser os mais importantes para a determinação da composição da solução. Um

exemplo clássico desta afirmação é a água fortemente bicarbonatada que percola um quartzo arenito cimentado por carbonato de cálcio. O quartzo é um mineral pobre quimicamente e inerte, portanto a composição química observada é fruto da dissolução de cimento carbonático presente, apesar de o mesmo se encontrar em pequena quantidade quando comparado ao arcabouço silicático.

Outro fator que pode vir a ser importante é a temperatura. Em profundidade, a temperatura das rochas tende a aumentar, o que ocorre em diferentes proporções de lugar para lugar (gradiente geotérmico). O aumento da temperatura das águas proporciona uma maior taxa de dissolução da maioria dos minerais, conferindo às águas percolantes teores de sólidos dissolvidos mais elevados (principalmente quanto às concentrações de metais).

Diferentes texturas para litotipos semelhantes podem implicar em diferentes composições geradas nas águas. Rochas vulcânicas podem ser mais permeáveis, sobretudo porque tendem a apresentar mais fraturas, o que proporcionaria uma circulação de água mais rápida, logo haveria menos tempo para dissolução de minerais. Rochas vulcânicas também podem ser formadas parcialmente por vidros, os quais não são lixiviados da mesma maneira que cristais mais bem formados predominantes nas rochas plutônicas (Hem 1985). Ao mesmo tempo, Fernandes *et al.* (2011) verificaram que a recarga do sistema aquífero Guarani na cidade de Ribeirão Preto é dificultada pela não-propagação de fraturas nos níveis vesiculares dos basaltos, funcionando como uma barreira hidráulica.

A área de contato da rocha com a solução pode resultar em diferentes dissoluções. Quanto maior a área exposta, maiores são as taxas de lixiviação e mais salina será a água hospedada. Porém, muitas vezes as rochas são altamente porosas, mas pouco permeáveis, como é o caso daquelas ricas em argila, o que impede a circulação da água pelo sistema e, conseqüentemente, há pouca interação água/rocha e menos concentrada será a solução.

Langmuir (1997) também aborda um pouco da contribuição da cinética de reações sobre a composição das águas. Sistemas naturais, especialmente os subterrâneos, são complexos por causa da interação da água com as superfícies dos minerais, o que pode incluir a catálise de processos naturais, o que requer, em princípio, a rigorosa aplicação dos conceitos cinéticos. Apesar disto, resultados de laboratório e de campo apresentam concordância dentro de uma ordem ou mais de grandeza. Assim, algumas afirmações podem ser estabelecidas.

Primeiramente, as taxas de reação sólido/solução dos minerais são proporcionais a área superficial dos minerais em contato com a água. Logo, rochas com maiores áreas de contato disponíveis serão mais concentradas, como, por exemplo, as rochas sedimentares, que

armazenam água por porosidade, em comparação às cristalinas, que apenas armazenam água em zonas de fragilidade.

A dissolução de carbonatos é de 100 a 1000 vezes mais rápida que as taxas de dissolução dos silicatos. Por isso, mesmo que em pequenas quantidades, a presença de minerais carbonáticos pode influenciar significativamente a composição de uma solução. Porém, a dissolução de carbonatos também atinge o equilíbrio mais facilmente, em especial com o aumento do pH, onde as taxas de reações decrescem, culminando com a saturação e precipitação em valores de pH entre 8 e 10. As taxas de dissolução para carbonatos são aproximadamente lineares com o pH, sendo que com o aumento do valor de pH as taxas caem.

As taxas de dissolução entre os silicatos, por sua vez, variam bastante entre si. Suas taxas apresentam comportamento mais oscilante com pH, pois decrescem bruscamente em pH bastante ácido, são quase constantes no intervalo principal das águas naturais (pH 4 a 8) e sobem suavemente em pH bastante básico. Em geral, as taxas são maiores para aqueles minerais mais facilmente intemperizáveis, como a olivina, e mais lentas para outros como o quartzo, a muscovita e a caulinita, importantes produtos do intemperismo químico. Aqueles minerais formados em condições de alta temperatura são instáveis nas condições mais superficiais (de intemperismo e baixa temperatura), logo raramente entram em equilíbrio com a água, contribuindo com elementos. A água subterrânea entrará em equilíbrio com minerais secundários, de baixa temperatura, que se formaram pela quebra dos minerais de elevada temperatura.

Como os sistemas aquosos percolam por assembleias minerais, sempre haverá algumas reações rápidas o suficiente para atingir o equilíbrio, enquanto outras serão mais lentas e dificilmente atingirão o equilíbrio. Por isso, pode-se dizer que a situação majoritária é a de equilíbrio parcial.

1.1.2. Contribuintes “não-litológicos” à composição das águas subterrâneas

Nem toda a composição química das águas subterrâneas é derivada das rochas. Hem (1985) cita alguns exemplos desse tipo de contribuição. Um pouco deles será comentado a seguir.

O caso mais típico é o do o íon bicarbonato. Parcela importante do bicarbonato das águas é de origem atmosférica, pela dissolução de CO_2 , ou do solo, pela respiração dos seres vivos presentes. Em regiões costeiras é comum a presença de águas ricas em Na^+ e Cl^- , íons provenientes da dissolução de aerossóis marinhos ou da mistura com água do mar.

A atividade biológica também pode influenciar na composição iônica do meio. Por meio da fotossíntese e metabolismo, a biota proporciona trocas gasosas com a solução. Reações de oxirredução causadas pela presença de matéria orgânica podem alterar a valência de diferentes elementos, o que, por sua vez, pode mudar o pH do meio e favorecer a dissolução de minerais. Segundo Freeze & Cherry (1979) e Bertolo *et al.* (2007), a acidez inicial da água é produzida pela respiração dos organismos presentes e pela degradação da matéria orgânica (presença de H_2CO_3 , que vem da dissolução do CO_2). Na medida em que a água percola o solo, a acidez vai sendo consumida pelo intemperismo dos minerais e espera-se um aumento no total de sólidos dissolvidos. Portanto, águas mais rasas, e de fluxos mais rápidos, tendem a ser mais ácidas e pouco mineralizadas, enquanto as mais profundas, e de circulação mais lenta, apresentam maiores valores de pH e são mais concentradas.

Um mesmo litotipo pode apresentar resultados de alteração muito distintos quando expostos a diferentes condições climáticas. Por exemplo, em clima tropical, as águas costumam apresentar um conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) mais baixo, enquanto em climas áridos, esse conteúdo é elevado. O intemperismo em climas tropicais também permitirá o ataque de minerais menos reativos, ao passo que em climas mais secos é esperado o oposto.

Os fatores de origem “não-litológica” costumam ser mais importantes para as águas superficiais. Essas estão mais expostas a eles, enquanto as águas subterrâneas permanecem mais tempo em contato com os litotipos hospedeiros e recebem mais componentes das rochas. No entanto, tais fatores podem ter participação significativa na composição de águas subterrâneas mais rasas.

Aos aspectos acima, deve ser somada a atividade antrópica, que pode contribuir de duas formas principais. Uma delas é a introdução de elementos diferentes daqueles esperados para o sistema, como é o caso da infiltração de efluentes industriais e agrícolas no subsolo. O outro é a intensificação de processos naturais, como a superexploração de sistemas aquíferos costeiros, que provoca o avanço de cunhas salinas.

1.1.3. Fatores de modificação da composição das águas subterrâneas

De origem da rocha hospedeira, da atmosfera ou ainda de outra fonte, os solutos dissolvidos podem passar por processos que modificam a sua composição nas águas. Hem (1985) cita alguns exemplos, os quais serão apresentados abaixo.

A sorção de espécies iônicas por argilominerais ou partículas coloidais é comum. Esse processo costuma retirar componentes da solução. O contrário também ocorre, isto é, a

modificação das condições reinantes, como alterações no pH, redox, temperatura, entre outros, podem proporcionar a dessorção de espécies, que são adicionadas à solução. A permuta ou troca iônica entre uma espécie sorvida por outra em solução é mais uma opção, especialmente entre os cátions.

Atingida a saturação, componentes podem deixar a solução por precipitação. Essa condição pode ser satisfeita de diferentes maneiras, desde modificações das condições físico-químicas do meio, como mudanças no pH, ou pelo alcance do produto de solubilidade do mineral.

Por vezes, são observadas águas significativamente diferentes da composição da rocha hospedeira. Isso é comum em rochas formadas predominantemente por minerais pouco reativos e serve para indicar que a unidade aquífera armazena água proveniente de outra formação. Todavia, apesar de não contribuir para a composição inicial da água armazenada, as novas condições do meio podem modificá-la pelos processos já citados.

Resumidamente, a relação composicional entre água e rocha pode ser simples, isto é, o sistema aquífero recebe água de recarga da chuva e até sua descarga entra em contato com apenas um litotipo. Porém, na maioria das vezes, o quadro é mais complexo, com a conexão entre diferentes sistemas aquíferos, misturas não-esperadas de águas, reações de troca iônica e sorção, precipitação de minerais, além da atividade da biota e da interferência antrópica (Hem 1985).

1.2. Elementos terras raras (ETR)

De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), os elementos terras raras (ETR) compreendem o grupo constituído pelo escândio ($z = 21$), ítrio ($z = 39$) e os lantanídeos (Ln, do lantânio, $z = 57$, ao lutécio, $z = 71$). Todavia, com frequência nas geociências, o termo ETR é empregado somente para os Ln, mas às vezes inclui o Y. O Sc é excluído, pois seu raio iônico é comparativamente pequeno. O Pm não possui um isótopo natural estável, apenas isótopos de curta meia-vida e, portanto, não é incluído nas determinações analíticas e interpretações.

Os ETR apresentam características em comum que permitem classificá-los como um grupo coerente: **carga**, +3, onde Eu e Ce também podem ocorrer com cargas +2 e +4, respectivamente, e **raio iônico semelhante**, mas ligeiramente decrescente com o aumento do número atômico (propriedade conhecida como “contração lantanídica”). Dessa forma, os ETR são encontrados conjuntamente nos minerais, ocorrendo a sua substituição mútua nos

retículos dos minerais. Ao mesmo tempo, o grupo mostra algumas distinções quanto ao seu comportamento físico-químico, atribuídas à pequena diferença entre os raios iônicos.

Os ETR são subdivididos, com base na massa atômica, em leves (ETRL = La a Eu) e pesados (ETRP = Gd a Lu). Algumas vezes há referência aos elementos terras raras médios (ETRM = Sm a Ho). O Y é um ETRL quanto à massa atômica, mas quanto ao comportamento geoquímico apresenta semelhança com o Ho e por isso, com frequência, é incluído entre os ETRP.

A abundância dos ETR obedece a regra de Oddo-Harkins, segundo a qual os elementos de número atômico par são mais abundantes do que seus vizinhos de número ímpar. Consequentemente gráficos de concentração dos ETR em função do número atômico apresentam padrões em “zig-zag”. Para eliminar este efeito e interpretar os resultados dos ETR em termos de distribuição, fracionamento ou anomalias geológicas/ambientais, os dados de concentração ETR são normalizados a um material de referência e plotados em escala logarítmica. Os materiais de referência mais utilizados para a normalização são condritos e folhelhos.

Os ETR são um tema de amplo e de intenso interesse do ponto de vista geológico, científico e tecnológico. Sua aplicação como potenciais rastreadores de proveniência (Johannesson *et al.* 1997a, Noack *et al.* 2014) será utilizada neste trabalho, no caso, voltada para o estudo das águas. Os ETR estão presentes na composição dos minerais que formam os litotipos hospedeiros e, por meio de reações de dissolução e troca iônica, são transferidos para as águas (Smedley 1991, Janssen & Verweij 2003). Portanto, antes de abordar características do comportamento dos ETR em águas é necessário revisar de forma breve como os mesmos são encontrados nas rochas.

1.2.1. Os elementos terras raras nas rochas

Os ETR são classificados como elementos litófilos, isto é, eles tendem a se concentrar em minerais formadores de rochas da crosta e do manto (Albarède 2009, Migaszewski & Gatuszka 2015), e incompatíveis, porque, durante o resfriamento, eles tendem a ficar concentrados no fundido ao invés de serem incorporados às fases minerais (EarthRef 2012).

Por causa das características mencionadas, os ETR são com mais frequência encontrados em minerais acessórios, como zircão, titanita, monazita e apatita (Migaszewski & Gatuszka 2015), e, em especial, naqueles minerais de composição mais félsica, uma vez que o magma mais evoluído e mais rico em sílica é também mais rico em elementos incompatíveis

(Bau 1996, Hoatson *et al.* 2011). Mesmo assim, os ETR podem ser encontrados em quantidades traço em inúmeros minerais, principalmente substituindo íons maiores (British Geological Survey 2011).

Durante a cristalização dos minerais constituintes das rochas, grupos específicos dos ETR são preferidos como substituintes iônicos. Por exemplo, a hornblenda é enriquecida em ETRM comparativamente aos demais ETR, logo rochas com presença marcante de hornblenda podem apresentar padrões enriquecidos em ETRM. Concomitantemente, o líquido a partir do que se formou a hornblenda fica empobrecido em ETRM, assim como os minerais formados a partir dele. De forma análoga, granada, clinopiroxênio e olivina tendem a enriquecer a rocha em ETRP e feldspatos em ETRL. Quanto aos minerais acessórios, o zircão é enriquecido em ETRP, apatita em ETRM e monazita e allanita em ETRL.

No entanto, a contribuição da mineralogia da rocha dependerá, não apenas da presença de minerais ricos em ETR, mas também da reatividade desses. Sanematsu *et al.* (2015), por exemplo, estudaram diferentes perfis de alteração e concluíram que a mais baixa mobilidade dos ETR em um dos granitos alterados devia-se à presença de monazita residual e fosfatos secundários ricos em ETR formados a partir da dissolução da apatita. A monazita caracteriza-se por ser mais resistente ao intemperismo frente a outros fosfatos, como a apatita. O granito com os ETR mais móveis continha menos monazita e mais titanita e allanita. Estes dois minerais podem conter quantidade expressiva ETR, mas também são mais facilmente intemperizáveis.

1.2.2. Outros fatores determinantes da composição ETR das águas subterrâneas

Além da composição inicial determinada pelos litotipos hospedeiros e seus minerais, outros fatores podem contribuir para o fracionamento dos ETR no meio aquático. Dentre esses fatores, os mais frequentes são o pH, a complexação em solução com ligantes orgânicos e/ou inorgânicos, a sorção, que inclui complexação superficial e co-precipitação, e a precipitação de minerais secundários de ETR (Smedley 1991, Johannesson *et al.* 1997a, Johannesson *et al.* 2005, Tang & Johannesson 2005; Pourret *et al.* 2010, Noack *et al.* 2014).

Diversos autores observaram que a solubilidade dos ETR está estreitamente relacionada ao pH, sendo que suas concentrações tendem a ser mais altas com a diminuição do pH (Nesbitt 1979, Smedley 1991, Pourret *et al.* 2010, Noack *et al.* 2014). Em águas neutras a alcalinas, os ETR tendem a serem sorvidos em óxidos e argilominerais ou a co-precipitar com carbonatos e fosfatos, empobrecendo o meio nestes elementos (Aubert *et al.* 2001, Berger *et al.* 2014, Noack *et al.* 2014, Sanematsu *et al.* 2015). No entanto, se ligantes

como CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e F^- estão em concentrações altas, os ETR podem ser mais móveis mesmo em condições não-favoráveis, como as de pH mais próximo ao neutro (van Middlesworth & Wood 1998). Muitos autores (p. ex. Cantrell & Byrne 1987, Wood 1990a, Leybourne *et al.* 2000, Tweed *et al.* 2006, Noack *et al.* 2014) demonstraram que o carbonato é o complexante dominante dos ETR em águas naturais com pH neutro a alcalino, ligando-se principalmente aos ETRP, o que fraciona o padrão no sentido de enriquecer a solução em ETRP. Para águas mais ricas em COD, ligantes orgânicos também se constituem importantes complexantes, proporcionando o aumento da concentração ETR em solução e formando padrões mais enriquecidos em ETRM (Dia *et al.* 2000, Johannesson *et al.* 2004, Pourret *et al.* 2010, Tang & Johannesson 2010, Pédro *et al.* 2015) ou ETRP (Aubert *et al.* 2001).

Argilominerais, óxidos e oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn apresentam cargas superficiais (permanentes ou variáveis com o pH) e podem atrair íons de carga positiva, como os ETR. Alguns autores mostraram que os ETRL são adsorvidos proporcionalmente em maior quantidade que os demais ETR (Johannesson *et al.* 1997a, Aubert *et al.* 2001, Compton *et al.* 2003, Tweed *et al.* 2006, Yusoff *et al.* 2013), enquanto ETRP permanecem em solução.

Partículas coloidais são definidas pela sua dimensão, com pelo menos uma direção entre 1 nm e 1 μm . Elas podem apresentar qualquer composição, mas as naturais podem ser de oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn (Sholkovitz 1992), argilominerais e/ou compostos orgânicos (Hedges *et al.* 1994). Alguns autores (Dia *et al.* 2000, Kulaksiz & Bau 2007) estimam que até 90% dos ETR “dissolvidos” em águas superficiais estão, de fato, associados a essas partículas. Desse modo, determinados enriquecimentos em ETRL podem ser atribuídos à presença de partículas coloidais (Sholkovitz 1992). Partículas coloidais são mais frequentes em águas superficiais, assim a interação dessas com águas subterrâneas pode resultar num padrão mais enriquecido em ETRL nas águas subterrâneas, como sugerido por Bulia & Enzweiler (2015). Tal interação é especialmente importante para sistemas aquíferos mais rasos e de comportamento livre.

1.3. Água minerais envasadas

Segundo o Código de Águas Minerais (Decreto-Lei Nº 7.841, de 08/08/1945), “Águas minerais são aquelas provenientes de fontes naturais ou de fontes artificialmente captadas que possuam composição química ou propriedades físicas ou físico-químicas distintas das águas comuns, com características que lhes confirmem uma ação medicamentosa”. A atribuição de ação medicamentosa provém de características de

composição da água discriminadas pelos capítulos VII e VIII do Código de Águas Minerais ou, se não atingirem esses limites estabelecidos, pode ser atestada por laudos clínicos e laboratoriais. As águas de composição normal provenientes de fontes naturais ou artificialmente captadas que preencham tão-somente as condições de potabilidade para a região são denominadas águas potáveis de mesa.

As águas minerais são classificadas em doze grupos: **radíferas**, que contêm substâncias radioativas dissolvidas, o que lhes confere radioatividade permanente; **alcalino-bicarbonatadas**, que contêm compostos alcalinos equivalentes a, no mínimo, 0,200 g/L de NaHCO_3 ; **alcalino-terrosas**, que contêm compostos alcalino-terrosos equivalentes a, no mínimo, 0,120 g/L de CaCO_3 , podendo ser **alcalino-terrosas cálcicas** ou **alcalino-terrosas magnesianas**; **sulfatadas**, que contêm, no mínimo, 0,100 g/L de SO_4^{2-} combinado com os cátions Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ; **sulfurosas**, que contêm, no mínimo, 0,001 g/L de enxofre; **nitratadas**, que contêm, no mínimo, 0,100 g/L de NO_3^- de origem mineral; **cloretadas**, que contêm, no mínimo, 0,500 g/L de NaCl ; **ferruginosas**, que contêm, no mínimo, 0,005 g/L de ferro; **radioativas**, que contêm radônio dissolvido, variando entre **francamente radioativas**, **radioativas** ou **fortemente radioativas**; **toriativas**, que possuem um teor de torônio dissolvido equivalente em unidades eletrostáticas a duas unidades Mache por litro, no mínimo; **carbogasosas**, que contêm 200 mL de CO_2 livre dissolvido, a 20 °C e 760 mm de Hg de pressão por litro; e **oligominerais**, que não atingem os limites estabelecidos na classificação acima, mas apresentam comprovada ação medicamentosa. São chamadas mistas as águas que acusam em sua composição mais de um elemento digno de nota. Aquelas que contêm íons ou outras substâncias importantes podem também vir acrescidas de tal classificação (ex: fluoretadas; litinadas; vanádicas, etc).

As fontes, por sua vez, são classificadas quanto aos gases e à temperatura. Com relação aos gases, elas podem ser: **radioativas**, que se subdividem em **francamente radioativas**, **radioativas** e **fortemente radioativas**; **toriativas** e **sulfurosas**. Pela temperatura, elas podem ser: **frias**, quando sua temperatura é inferior a 25 °C; **hipotermiais**, quando sua temperatura está entre 25 e 33 °C; **mesotermiais**, quando sua temperatura está entre 33 e 36 °C; **isotermiais**, quando sua temperatura está entre 36 e 38 °C; e **hipertermiais**, quando sua temperatura é superior a 38 °C.

Na Europa, águas envasadas podem ser classificadas em *natural mineral water*, *spring water* e *table water*. A primeira classe não deve passar por nenhum tratamento químico, a não ser aqueles inerentes ao processo de fabricação, como remover substâncias instáveis (óxidos de Fe, Mn e enxofre) ou (re) introduzir gás carbônico. A segunda classe

pode passar por pequenas intervenções químicas, como desinfecção por radiação UV ou microfiltração, suavização ou salinização, além dos tratamentos permitidos para a primeira. A segunda classe, diferente da primeira, não precisa apresentar composição química consistente. A terceira classe pode passar por quaisquer processos de modificações químicas, desde que tais processos não interfiram na potabilidade da água. Há ainda um quarto tipo, mais raro, denominado *Taking the waters*, o qual não passa por absolutamente nenhum tratamento. Essas águas são usadas exclusivamente para fins medicinais, devendo ser comprovado por testes clínicos que as mesmas contribuem para a melhoria/prevenção de determinados males. Nesse contexto europeu, para serem consideradas minerais, as águas deveriam ter um STD mínimo de 150 mg/L, no entanto esse padrão muda de país para país. Muitos países europeus também reconhecem águas minerais como aquelas com propriedades favoráveis à saúde.

As águas minerais ou potáveis de mesa são bens minerais, logo devem seguir todas as exigências estabelecidas pela legislação mineira vigente. O Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) é o órgão competente perante a União de se pronunciar com respeito ao Código de Águas Minerais e responsável pela caracterização de uma água subterrânea como recurso mineral, seguindo como fiscalizador e regulador. No entanto, ao mesmo tempo, como se tratam de águas subterrâneas, as águas minerais e potáveis de mesa estão sob jurisdição de órgãos gestores estaduais. A Resolução 76/2007 fixou as diretrizes para articular a integração entre as duas gestões (DNPM 2015).

A administração dos recursos hidrominerais é de responsabilidade do detentor do título minerário de lavra expedido, assim como do DNPM. Na fase de pesquisa, para a definição da jazida de água mineral, a presença de um técnico do DNPM é obrigatória para acompanhar os estudos hidrogeológicos. Finalizados os projetos de captação, é iniciada a coleta de amostras para análises laboratoriais completas. Os boletins de estudo *in loco* são realizados por Laboratórios de Análises Minerais da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (LAMIN/CPRM) e correspondem a quatro amostragens coletadas no decorrer de um ciclo hidrológico completo, isto é, ao longo de um ano. Com base nesses boletins, é procedida uma avaliação da potabilidade microbiológica e das propriedades físicas, físico-químicas e demais parâmetros químicos que possibilitará a classificação da água em mineral ou potável de mesa. Durante a lavra, sistematicamente, as concessões são fiscalizadas pelo DNPM e exigidas às empresas as repetições das análises completas das águas envasadas para reclassificação a cada três anos (DNPM 2015).

Para uma gestão apropriada, o DNPM (2015) enumera os seguintes tópicos:

- Na locação de novas fontes de captação, devem ser avaliadas com cautela as possibilidades mais adequadas para que não se interfira na produção dos pontos d'água já atuantes ou que leve ao exaurimento das reservas (ao contrário das demais jazidas, a lavra das águas minerais e potáveis de mesa não deve levar ao exaurimento da mina);
- Seguir os dados de vazão determinados, de forma a não comprometer as reservas permanentes do aquífero e assegurar a taxa de recarga;
- Zelar pela qualidade química, físico-química e microbiológica das águas, protegendo-as de possíveis contaminações;
- Proteger e conservar as áreas das fontes, de forma a evitar riscos eventuais de poluição e contaminação do aquífero.

Distrito hidromineral é a região de contexto hidrogeológico bem definido e caracterizada por sistema aquífero que concentra e produz água mineral ou água mineral e potável de mesa ou somente água potável de mesa. As áreas que não se enquadram nessas características são classificadas como “áreas potenciais a futuros distritos” (DNPM 2015).

Os dados apresentados nos próximos parágrafos referem-se a levantamentos realizados até o final de 2012 e publicados em DNPM (2015). Até esta data, o Brasil apresentava 1078 áreas de lavra ativas de águas minerais e potáveis de mesa, contando com 157 áreas de concentração de produção, distribuídas irregularmente por 10 províncias hidrogeológicas (Amazonas, Centro-Oeste, Costeira, Escudo Central, Escudo Meridional, Escudo Oriental, Escudo Setentrional, Paraná, Parnaíba e São Francisco).

A Região Sudeste concentra o maior número de lavras ativas (513), com 97 distritos hidrominerais identificados e 154 áreas potenciais a futuros distritos. O Estado de São Paulo (Figura 1.1), especificamente, detém o maior número de concessões de lavra do país (287), com 48 distritos hidrominerais caracterizados e mais 73 áreas potenciais a futuros distritos. Dessa forma, o estado responde por 27% da produção nacional de águas minerais e potáveis de mesa e por um terço do número de concessões de lavras de todo o país. As principais áreas produtoras do estado (61%) encontram-se em seu quadrante sudeste, correspondentes à província hidrogeológica Escudo Oriental, enquanto o restante espalha-se ao longo dos demais quadrantes, correspondentes à província hidrogeológica Paraná. O maior

número de captações situa-se no contexto das unidades morfo-estruturais do Cinturão Orogênico Atlântico e da Bacia Cenozoica Sedimentar São Paulo-Taubaté.

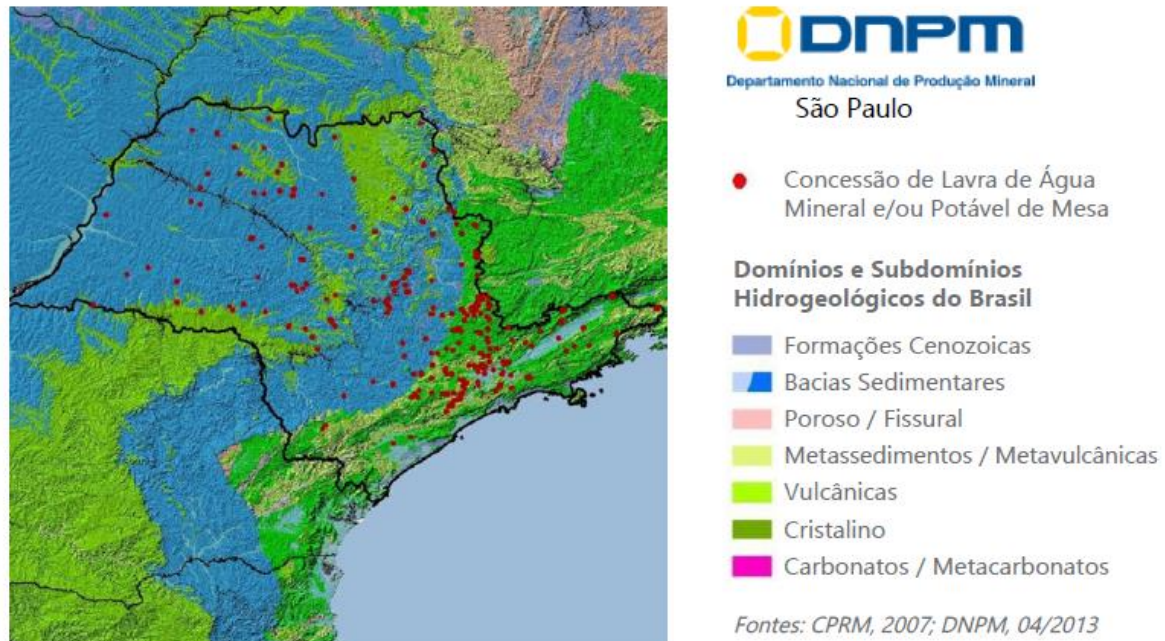


Figura 1.1. Distribuição das concessões de lavra ativas de águas minerais e/ou potáveis de mesa do Estado de São Paulo. Retirado de DNPM (2015).

Dentre os 287 processos de lavra ativos no estado de São Paulo, 98% correspondem a águas minerais e 2% a águas potáveis de mesa. Para as classificadas como minerais, o tipo predominante é o das fluoretadas e suas combinações (86%).

As captações podem ser feitas por poço ou nascente, mas a maioria das explorações são representadas por poços tubulares, tanto em escala nacional como para o Estado de São Paulo. A maioria das captações apresenta valores médios de vazão (3-25 m³/h) e está localizada em sistemas aquíferos de rochas cristalinas.

O setor de águas minerais e potáveis de mesa vem apresentando crescimento exponencial nas últimas décadas. É uma rede em expansão que envolve, sobretudo, pequenos e médios empresários. Em 1996, 13 grupos desse segmento eram responsáveis por 50% da produção, ao passo que em 2011 apenas oito grandes grupos concentravam 30% da produção. Foram registradas, até 2012, ampliações na produção dessas águas e no número de novas portarias de lavra outorgadas, chegando a mais de 1.000 novos títulos de captação.

Entre os anos de 1997 e 2011, a produção cresceu a uma taxa anual média de 17,5%. Esse crescimento foi acompanhado pelo aumento na comercialização, que teve um avanço médio anual de 13%. Avaliando-se desde o começo da exploração das águas minerais

e potáveis de mesa, nos anos 50, produção e consumo, isto é, engarrafamento + consumo na fonte + utilização na indústria, passaram de 100 milhões de litros por ano para nove bilhões de litros por ano em 2011.

Dentre as dez substâncias minerais de maior destaque na economia brasileira, as águas minerais e potáveis de mesa encontram-se na oitava posição, com 1,69 bilhões de reais arrecadados. A região sudeste lidera em termos de número de outorgas, produção e receita (711 milhões de reais arrecadados), com o Estado de São Paulo como maior produtor (27% da receita nacional).

A receita arrecadada pelas águas minerais e potáveis de mesa apresentou um aumento de 26% ao ano (1997-2011). O aumento da demanda é apontado como consequência da associação de melhor qualidade oferecida por essas águas e da escassez de algumas regiões, como a Nordeste. Dessa forma, o Brasil tem posição importante dentre os maiores produtores mundiais de águas minerais e potáveis de mesa (5º lugar em 2011, junto com a França). Perspectivas indicam que o ramo das águas minerais e potáveis de mesa venha a se tornar uma das maiores *commodities* do século.

No entanto, o consumo per capita de águas envasadas no país ainda está muito aquém daquele reportado em outros países. Da mesma forma, a participação do Brasil como exportador de águas minerais e potáveis de mesa ainda é pequena, apresentando variações pouco significativas nos últimos 15 anos. Ao contrário, se comparados os montantes de entrada e saída, o Brasil importa quase cinco vezes mais água mineral do que exporta.

Enfim, águas envasadas, minerais ou potáveis de mesa, são essencialmente águas subterrâneas. Na prática, o que diferencia as águas mineral e potável de mesa da água subterrânea são seus **usos**, pois a origem é a mesma. Assim, o termo **Água Mineral** é utilizado para fins de engarrafamento e balneabilidade e o termo **Água Subterrânea** quando seu uso é para a indústria, agricultura, abastecimento público, entre outros (CPRM 2013).

A organização EuroGeoSurveys Geochemistry Expert Group realizou o projeto intitulado The European Bottled Water Geochemistry Project (Reimann & Birke 2010), que consistiu na aquisição de 1785 “amostras” de águas envasadas provenientes de todo o continente europeu, nas quais foram determinados mais de 70 parâmetros. Dentre os resultados obtidos, foi observado que a composição química das águas estudadas refletia de maneira bastante satisfatória os litotipos locais, funcionando, genericamente, como uma espécie de “mapeamento”. Essa “amostragem” de águas subterrâneas com base em águas minerais envasadas mostrou-se uma alternativa barata e sem obstáculos logísticos e burocráticos, comparada à uma amostragem convencional em escala continental. Além de

Reimann & Birke (2010), diversos autores na Europa ou em outros continentes também tem correlacionado a composição química de águas envasadas com a geologia (Voronov 1998, Misund *et al.* 1999, Smedley 2010, Bertoldi *et al.* 2011, Udagedara & Jayawardana 2015; Felipe-Sotele *et al.* 2015, Guitiérrez-Reguera *et al.* 2016, Soroush *et al.* 2016, entre outros).

No Brasil, Bertolo *et al.* (2007) estabeleceram relações entre a composição das águas minerais envasadas (dados dos rótulos dos vasilhames) de todas as regiões do país com a geologia das fontes. Szikszay & Teissedre (1981b) amostraram as fontes mais importantes da época para o Estado de São Paulo, com o objetivo de estudar suas características físicas e físico-químicas. Os autores relacionaram diferentes características das fontes com o contexto geológico. DNPM (2015) também disponibiliza um documento que enfatiza a distribuição, classificação e significado econômico dos chamados recursos hídricos subterrâneos especiais, isto é, águas minerais e potáveis de mesa. Além desses, podem ser encontrados outros exemplos de estudos disponíveis na literatura nacional no âmbito da geologia e com foco em águas minerais e no Estado de São Paulo (Szikszay 1981, Szikszay & Teissedre 1977a, Szikszay & Teissedre 1977b, Szikszay & Teissedre 1978, Szikszay & Teissedre 1979, Szikszay & Teissedre 1981a, Szikszay *et al.* 1981, Yoshinaga 1990, Morgano *et al.* 2002, Bertolo 2006, Freitas *et al.* 2008, Reis 2011, Bonotto 2015, Bonotto 2016).

Por isso, tendo em vista que águas envasadas podem refletir de maneira satisfatória a geologia de seus aquíferos e constituem uma forma mais acessível para o estudo de águas subterrâneas, optou-se por utilizar esta forma de “amostragem” nesse trabalho. Além disso, é senso comum que as águas minerais, em geral, apresentem excelente qualidade, portanto o estudo das mesmas desperta um maior interesse da comunidade.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal estabelecer relações composicionais entre águas minerais, representando águas subterrâneas, e sistemas aquíferos do Estado de São Paulo. Sabendo que cada unidade aquífera não é homogênea, o intuito é mostrar como a heterogeneidade geológica da área pode ser refletida nas águas e como cada água guarda relação com seu litotipo hospedeiro, entre as unidades ou dentro de cada unidade aquífera.

Os objetivos específicos foram: (i) determinar os íons principais e elementos-traço das águas e verificar suas relações iônicas com as rochas hospedeiras (dedução rocha-fonte); (ii) avaliar, com base na composição química, aspectos de qualidade e eventuais influências de origem antrópica; e (iii) determinar a concentração e a assinatura dos elementos terras raras num grupo restrito de amostras selecionadas, afim de obter uma primeira impressão do comportamento desses elementos nos principais tipos hidroquímicos dos sistemas aquíferos estudados.

3. HIDROGEOLOGIA

A área de estudo abrange o Estado de São Paulo, cujas unidades aquíferas são condicionadas pela geologia do Escudo Sudeste e da Bacia do Paraná. A Figura 3.1 traz uma ilustração simplificada das unidades aquíferas mencionadas. Tais unidades podem ser agrupadas em sete sistemas aquíferos sedimentares (números 1-7 da Figura 3.1), três sistemas aquíferos fraturados (números 8-10 da Figura 3.1) e um aquíclude (número 11 da Figura 3.1) (Iritani & Ezaki 2012). Os sistemas aquíferos Litorâneo, Furnas, Diabásio e Cristalino apresentam produtividade pequena e pouco representativa, em geral servindo apenas para o abastecimento local ou de pequenos centros, e por isso não serão considerados neste estudo. O sistema aquífero Taubaté também não será abordado, uma vez que não foram encontradas amostras para essa unidade. Abaixo seguem breves descrições das principais características observadas para os sistemas aquíferos estudados.

Principais unidades aquíferas do Estado de São Paulo

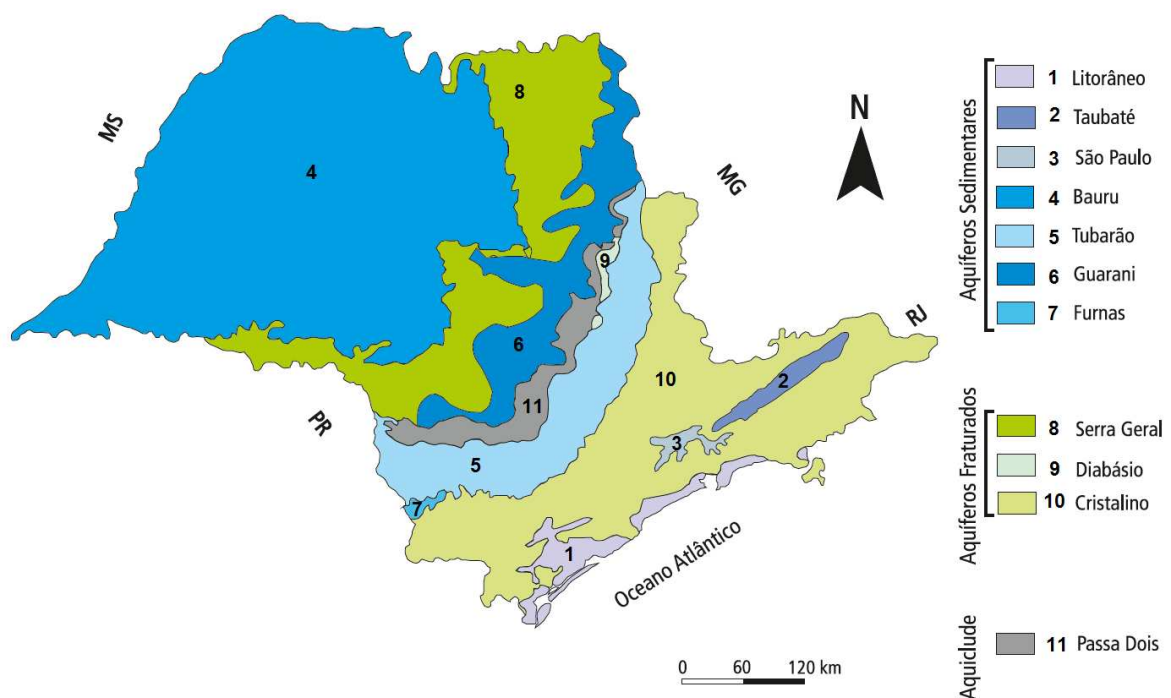


Figura 3.1. Esquema simplificado dos sistemas aquíferos do Estado de São Paulo. Retirado de Iritani & Ezaki (2012).

3.1. Sistema Aquífero Cristalino (SAC)

O sistema aquífero Cristalino (SAC, número 10 da Figura 3.1) é do tipo fraturado e formado por rochas ígneas (granitos maciços e foliados) e metamórficas (gnaisses, xistos, quartzitos, mármore, metacalcários, entre outras) de idade pré-cambriana, intercaladas localmente por rochas cristalinas mais jovens mas de comportamento hidráulico semelhante (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012). Descrições mais detalhadas dos litotipos formadores do sistema podem ser encontradas em Perrota *et al.* (2005).

De extensão regional, o SAC aflora na porção leste do estado, ocupando cerca de 53.400 km². Esse sistema aquífero apresenta comportamento livre e suas fraturas não ultrapassam os 150 m de profundidade. Suas rochas formadoras estendem-se para oeste do estado, mas nesses locais elas são recobertas pelas rochas sedimentares da Bacia do Paraná, sendo, portanto, encontradas a maiores profundidades, o que inviabiliza sua exploração (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012).

O SAC é subdividido de acordo com o tipo de fratura encontrado em Pré-cambriano e Pré-cambriano Cárstico. Assim, o primeiro é representado por porosidade fissural, ou seja, apenas por fraturas na rocha, enquanto o segundo é representado por fraturamento cárstico, ou seja, aquele formado pela dissolução de rochas carbonáticas. O Pré-cambriano é de maior extensão, enquanto o Pré-cambriano Cárstico está restrito a porção sul do estado (região do vale do Ribeira e de Cajamar) (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012). Conforme citado anteriormente, a porção pré-cambriana carbonática do SAC não será tratada aqui, portanto o termo SAC utilizado ao longo deste estudo se referirá exclusivamente à unidade Pré-cambriana.

Em termos de potencialidade, por se tratar de um sistema fraturado, ocorrem duas possibilidades para a circulação de águas, as foliações e as fraturas. As primeiras são estruturalmente importantes, no entanto seu potencial hidrogeológico é baixo, cabendo às segundas o papel de condutores. Assim, quanto maiores, mais frequentes e mais interconectadas as fraturas, melhor será a produtividade local (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012).

Segundo DAEE/IG/IPT/CPRM (2005) e Fernandes *et al.* (2007), para o SAC, o fator blocos geológicos é o mais importante na delimitação de regiões com diferentes potenciais de produção em comparação à litologia, à densidade e intersecção lineamentos ou à espessura do manto inconsolidado. No entanto, o manto de intemperismo, que pode apresentar espessuras entre 10 e 70 m, é de grande importância para a recarga do sistema

aquífero e, conseqüentemente, para o escoamento básico da rede de drenagem superficial (DAEE 1981a).

Os blocos geológicos de Fernandes *et al.* (2007) são determinados por limites entre terrenos pré-cambrianos, como zonas de cisalhamento originalmente desenvolvidas no final do Proterozóico e início do Fanerozóico, ou por lineamentos que representam estruturas rúpteis importantes. Em geral, essas discontinuidades limitantes das zonas de diferentes produtividades do SAC atuaram durante o Cenozoico influenciando sua distribuição, densidade, conectividade e abertura, porém também foram identificados limites de áreas mais produtoras que não coincidem com falhas dúcteis-rúpteis ou lineamentos importantes.

Logo, a análise de todos reservatórios fraturados do Estado de São Paulo gerou quatro faixas de produtividade distintas. As rochas pertencentes ao SAC, quer dizer, as rochas pré-cambrianas não-carbonáticas, são inseridas em três dessas faixas: classe I (1-6 m³/h), classe II (1-12 m³/h) e classe III (3-23 m³/h). Contudo, por se tratar de um sistema fraturado, as produtividades determinadas para o SAC são baixas em comparação às das unidades sedimentares. Poços localizados em até 3 km de distância da Bacia do Paraná e em até 1 km de distância da Bacia São Paulo são significativamente mais produtivos, quando comparados aos das regiões adjacentes, pois se tratam de poços mistos (Fernandes *et al.* 2007). Mesmo assim, a localização desse sistema em área densamente ocupada favorece sua exploração e constitui uma alternativa para a obtenção de água potável.

Do ponto de vista hidroquímico, o SAC é composto, principalmente, por águas bicarbonatadas cálcicas e, subordinadamente, por águas bicarbonatadas sódicas (Campos 1993, CETESB 2013). Essas águas apresentam baixos valores de STD (79% até 250 mg/L) e pH entre 5,1 e 9,0 (Campos 1993). A qualidade das águas é boa, todavia, por se tratar de um sistema aquífero de regime livre e por estar localizado em áreas densamente ocupadas, como as regiões metropolitanas de São Paulo, Campinas e Sorocaba, demanda maiores cuidados (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012). Segundo a CETESB (2013), este é o sistema aquífero com maior número de parâmetros em desconformidade quando comparados aos demais sistemas do estado, sendo encontradas concentrações elevadas para Al, As, Pb, Mn, Zn, nitrato e, em especial, Fe e fluoreto.

3.2. Sistema Aquífero São Paulo (SASP)

O sistema aquífero São Paulo (SASP, número 3 da Figura 3.1) é composto pelas rochas sedimentares da Bacia São Paulo, depositadas sobre o embasamento cristalino pré-

cambriano. Se tratam de sedimentos que se distribuem irregularmente por cerca de 1.000 km² na porção central do curso do Alto Tiête, uma área aproximadamente equivalente à da grande São Paulo, a leste do estado. Desse modo, o SASP é um sistema aquífero do tipo sedimentar e de extensão limitada, se o território do Estado de São Paulo for utilizado como escala (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012).

A Bacia São Paulo é caracterizada como um hemi-grabben basculado para NNW, preenchida por rochas do Grupo Taubaté (Formações Resende, Tremembé e São Paulo) e da Formação Itaquaquecetuba e por coberturas aluvionares e coluvionares (Riccomini & Coimbra 1992).

A Formação Resende é composta por arenitos, conglomerados, diamictitos e lamitos depositados em ambiente de leques aluviais e sistema fluvial entrelaçado. É a formação de maior expressão em termos de área da Bacia São Paulo e chega a atingir mais de 200 m de espessura (Riccomini & Coimbra 1992, Takiya 1997). A Formação Tremembé é constituída por argilitos, folhelhos, margas e calcários dolomíticos, mas ocorre apenas em subsuperfície e em áreas restritas, com espessuras de até 60 m (Takiya 1997). A Formação São Paulo compreende arenitos com estratificação plano-paralela passando a acanalada, siltitos laminados e argilitos depositados em ambiente fluvial meandrante. Os depósitos dessa formação também são comumente associados a carapaças ferruginosas, as quais sustentam altas colinas (Riccomini & Coimbra 1992, Takiya 1997). A Formação Itaquaquecetuba é caracterizada por arenitos arcoseanos grossos, mal selecionados e de sistemas fluviais entrelaçados associados a leques aluviais, podendo ocorrer níveis argilo-siltoso, eventualmente arenosos, ricos em matéria orgânica. Os estratos da Formação Itaquaquecetuba apresentam espessuras entre 20 e 130 m (Takiya 1997). Por fim, sobre todas essas rochas sedimentares, observam-se aluviões e colúvios de idade quaternária dos principais rios da bacia hidrográfica do Alto Tietê, compreendendo linhas de seixos, horizontes argilo-arenosos, conglomerados e areias médias (Riccomini & Coimbra 1992, Takiya 1997). Resumidamente, o SASP se caracteriza pela intercalação de sedimentos ora mais arenosos, ora mais argilosos, constituindo um sistema aquífero multicamadas (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012).

Hirata & Ferreira (2001) propõem a divisão do SASP em sistemas aquíferos São Paulo e Resende, estes correspondentes às respectivas formações de nome homônimo. As formações neoceno-zóicas, Tremembé e Itaquaquecetuba, não definiram unidades aquíferas devido a sua pequena expressão em área.

Hirata & Ferreira (2001) identificaram valores de vazão e capacidade específica mais expressivos para o sistema aquífero Resende (médias de 15,2 m³/h e 9,5 m³/h para as Formações Resende e São Paulo, respectivamente). DAEE/IG/IPT/CPRM (2005) também encontraram áreas com maiores potenciais de vazão associadas à Formação Resende (10-40 m³/h), em locais de embaciamentos restritos, enquanto áreas com grande espessura saturada mas de expressiva presença da Formação São Paulo, como o espigão da Avenida Paulista, as vazões verificadas eram médias e inferiores (0-10 m³/h). Picos de vazão da ordem de 40 m³/h foram mapeados para a feição circular de Astroblema de Colônia (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005).

O SASP possui comportamento livre a semi-confinado, o que possibilita sua recarga por praticamente toda sua extensão. A recarga é efetuada principalmente pela água da chuva, que infiltra e atinge o sistema aquífero, porém é muito comum a recarga induzida, representada por águas provenientes de fugas de redes de água e esgoto (Hirata & Ferreira 2001).

As águas do SASP são, majoritariamente, pouco salinas (STD < 200 mg/L), de pH ao redor do neutro (6,3-7,4) e predominantemente bicarbonatadas sódicas (CETESB 2013). Apresentam qualidade adequada para consumo, no entanto, já foram registradas ocorrências de valores de fluoreto, Fe e Mn maiores do que os padrões de potabilidade (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, CETESB 2013). As principais fontes de poluição presentes na área são indústrias, áreas de destinação final de resíduos sólidos domiciliares e postos de serviço (Hirata & Ferreira 2001). Hirata & Ferreira (2001) também mapearam o sistema aquífero São Paulo como de média vulnerabilidade e o sistema aquífero Resende e as coberturas neocenozóicas como de alta vulnerabilidade.

3.3. Sistema Aquífero Tubarão (SAT)

O sistema aquífero Tubarão (SAT, número 5 da Figura 3.1) é um sistema aquífero do tipo sedimentar. De extensão regional, o SAT possui área de 20.700 km² numa faixa que ocorre de nordeste a sul no Estado de São Paulo. Sua espessura aumenta de leste para oeste, atingindo valores de até 800 m na porção aflorante. É limitado na base pelas rochas cristalinas do SAC e no topo pelas rochas do aquíclode Passa Dois (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012).

O SAT é formado pelas unidades que compõem o Grupo Tubarão na Bacia do Paraná. É frequente a utilização do termo Supergrupo Tubarão para esse conjunto de rochas,

dividindo-o em Grupos Itararé, na base, e Guatá, no topo (Schneider *et al.* 1974, França & Potter 1988).

O Grupo Itararé é dividido em três ciclos deposicionais, representados por: Formação Lagoa Azul/Membros Cuiabá Paulista e Tabaraí (unidade inferior); Formação Campo Mourão/Membro Lontras (unidade intermediária); e Formação Taciba/Membros Rio Segredo, Chapéu do Sol e Rio do Sul (unidade superior); além da Formação Aquidauana. Esses três ciclos deposicionais correspondem a respostas a mudanças climáticas e do nível do mar, marcando três grandes avanços de geleiras na Bacia do Paraná durante o Permo-Carbonífero. Cada ciclo é constituído predominantemente por arenitos na base, sobreposta por uma porção rica em diamictitos (França & Potter 1988).

A Formação Lagoa Azul compõe-se, na base, predominantemente por arenitos intercalados com camadas de siltitos e folhelhos agrupados no Membro Cuiabá Paulista, e, no topo, ocorrem os sedimentos associados ao Membro Tarabaí, compostos por siltitos intercalados com lamitos seixosos e alguns corpos de arenito. A Formação Campo Mourão é composta principalmente de arenitos contendo sequências de *fining upward*, na base, e lamitos seixosos, no topo. O Membro Lontras da Formação Campo Mourão tem ocorrência apenas no Estado de Santa Catarina. Na Formação Taciba, o Membro Rio Segredo (porção inferior) apresenta arenitos cinza maciços de granulometria grossa a média, localmente intercalados com siltitos bioturbados, mas subordinadamente ocorrem arenitos finos a muito finos, enquanto o Membro Chapéu do Sol (porção superior) apresenta lamitos seixosos e raros corpos arenosos. O Membro Rio do Sul da Formação Taciba também pertence a porção superior dessa formação, mas ocorre apenas nos estados de Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. A Formação Aquidauana é subdividida em três sequências: inferior, caracterizada por arenitos vermelhos a róseos, com lamitos seixosos, arenitos esbranquiçados e conglomerados subordinados; intermediária, caracterizada, principalmente, por siltitos vermelhos a róseos; e superior, caracterizada por arenitos (França & Potter 1988).

O Grupo Guatá corresponde aos arenitos deltaicos da Formação Rio Bonito e aos siltitos das Formações Palermo e Tatuí, todos de idade permiana (França & Potter 1988). No Estado de São Paulo, o Grupo Guatá é representado pelos sedimentos da Formação Tatuí, depositados em fase de transgressão marinha pós-glacial (Fúlfaro *et al.* 1984). Mais especificamente, as rochas sedimentares da Formação Tatuí constituem-se de siltitos e arenitos finos concrecionados e silexíticos, além de calcários e folhelhos subordinados (Fúlfaro *et al.* 1984).

O Grupo Itararé é a principal unidade aquífera do SAT (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005). No Estado de São Paulo, o Grupo Itararé permanece indiviso na maioria dos trabalhos, recebendo a denominação de Subgrupo Itararé. A falta de continuidade lateral dos pacotes rochosos, de camadas guias, o grande retrabalhamento fluvial dos sedimentos e a heterogeneidade dendrítica trazida pelas geleiras contribuem para essa dificuldade na classificação do Itararé. Várias propostas de classificação foram apresentadas, porém rejeitadas (Caetano-Chang 1984). Tentativas de associações litológicas, no entanto, foram sugeridas, como no próprio trabalho de Caetano-Chang (1984), que subdividiu o grupo em cinco unidades estratigráficas informais. Nenhuma das associações propostas na literatura será adotada, pois não interferirá nos objetivos deste estudo.

A produtividade do SAT, em geral, é baixa, contudo pode ser bastante variável. Por exemplo, em regiões de litologias mais arenosas e, com frequência associadas a fraturas, predominam faixas de 0-10 m³/h, mas já foram observados valores de 0-40 m³/h (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005). Locais com valores de destaque são conhecidos como “ilhas de elevada produtividade”. Essa amplitude nos dados de produtividade é característica da heterogeneidade geológica da unidade (Diogo *et al.* 1981). A intercalação de sedimentos com grãos grossos e de melhor circulação de água com sedimentos mais finos e impermeáveis dificulta o escoamento da água subterrânea no sentido vertical, caracterizando permeabilidades verticais inferiores às horizontais (DAEE 1981a). Nas regiões confinadas do sistema aquífero, seu rendimento é muito mais baixo em relação a outros sistemas sedimentares e somente são exploradas suas porções livres (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012).

As águas do SAT são, majoritariamente, bicarbonatadas sódicas, mas subordinadamente bicarbonatadas cálcicas (Diogo *et al.* 1981, DAEE 1981a,b, Campos 1993, CETESB 2013) e bicarbonatadas mistas (Diogo *et al.* 1981, DAEE 1981a,b). Em comparação a outros sistemas, o SAT possui um teor de sais dissolvidos um pouco mais elevado (até 421 mg/L), mas ainda é considerado de águas pouco mineralizadas (DAEE 1981a,b, Campos 1993). Todos os valores de STD maiores que 200 mg/L podem ser associados as litologias do Subgrupo Itararé (Diogo *et al.* 1981). Diogo *et al.* (1981) encontraram uma tendência de enriquecimento em sais no sentido da drenagem superficial, de leste para oeste. Os valores de pH oscilam entre 4,2 e 9,7 (Campos 1993).

A qualidade das águas desse sistema aquífero é apropriada para o consumo humano (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005). Na região de Salto-Indaiatuba, Hypolito *et al.* (2010) e Ezaki (2011) registraram valores anômalos de flúor para SAT e SAC, especialmente em

poços do SAT ou mistos. Os autores atribuíram como fonte do flúor a interação de águas alcalinas com biotita presente nos corpos granitoides e com argilominerais presentes nas rochas sedimentares e/ou a percolação de fluidos hidrotermais ricos em flúor associados à quebra do Supercontinente Gondwana. CETESB (2013) confirmou a presença de valores anômalos de flúor (2,5 mg/L).

3.4. Aquiclude Passa Dois (APD)

Unidade de extensão regional que aflora em faixa estreita com 6.900 km² de norte a sul do Estado de São Paulo, o aquiclude Passa Dois (APD) (número 11 da Figura 3.1) é o marco divisório entre SAT e SAG (item 3.5). O Grupo Passa Dois, unidade formadora do APD, é composto, no Estado de São Paulo, pelas Formações Irati e Corumbataí, ambas de deposição marinha (Schneider *et al.* 1974). A Formação Irati é dividida em 2 membros: a sequência de folhelhos e siltitos da base constitui o Membro Taquaral e a seção de folhelhos cinza escuro, folhelhos pretos pirobetuminosos e calcários associados, o Membro Assistência. A Formação Corumbataí consiste, em sua parte inferior, de argilitos, folhelhos e siltitos de cores cinza escura e, na parte superior, de argilitos, folhelhos e siltitos arroxeados a avermelhados com intercalações de bancos carbonáticos e camadas de arenitos muito finos (Schneider *et al.* 1974).

Por ser constituído por sedimentos finos, a produtividade do APD é muito baixa, o que determina sua caracterização regional de aquiclude. Apesar disso, a presença de falhas locais proporciona um aumento pontual na produtividade, isto é, torna-se um aquitarde (Iritani & Ezaki 2012).

O APD apresenta águas predominantemente bicarbonatadas sódicas, com teores de sais dissolvidos, em geral, superiores a 142 mg/L, podendo chegar a 1428 mg/L. Nessas águas podem ser verificadas quantidades significativa de sulfato e cloreto. O pH encontrado é básico, com frequência acima de 8,0 (DAEE 1981a, Campos 2004).

3.5. Sistema Aquífero Guarani (SAG)

Um dos maiores sistemas aquíferos do mundo, o sistema aquífero Guarani (SAG) apresenta 1.194.000 km² de área e se estende pelo Brasil, Paraguai, Argentina e Uruguai. No Brasil, o sistema apresenta 839.800 km² e está localizado nos estados de São Paulo, Paraná, Minas Gerais, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás

(Araújo *et al.* 1995). No Estado de São Paulo, o SAG ocupa a porção oeste deste, em 76% de seu território (155.800 km²) (Araújo *et al.* 1995, DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012).

O SAG é um sistema do tipo sedimentar, localmente livre na porção aflorante (número 6 da Figura 3.1), mas predominantemente confinado. Sua porção livre possui pequena extensão, se comparada a sua área total, e, para o Estado de São Paulo, no geral, não ultrapassa os 100 m de espessura (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012). Silva (1983), todavia, identificou um espessamento da porção livre na região do Baixo Tietê que ultrapassa os 400 m. A porção confinada, por sua vez, mergulha em sentido oeste, com 200 a 400 m de espessura no estado (Silva 1983, DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012). Essas variações de espessura são atribuídas ao controle estrutural durante a deposição, à variação faciológica ambiental e ao controle erosional do ambiente desértico reinante (Araújo *et al.* 1995). O topo do sistema aquífero se encontra a profundidades cada vez maiores em sentido oeste, passando da cota 600 m no extremo leste a -1.500 m em Fernandópolis (Silva 1983).

O SAG é formado pelas rochas de idade triássica das Formações Pirambóia e Rosário do Sul, na base, e pelas rochas de idade jurássica da Formação Botucatu, no topo (Araújo *et al.* 1995, DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012). A Formação Rosário do Sul tem ocorrência restrita ao Rio Grande do Sul. A Formação Pirambóia é constituída por arenitos finos a médios avermelhados e esbranquiçados intercalados a finas camadas de argilitos e siltitos e, localmente, por arenitos conglomeráticos, com estratificação cruzada planar e acanalada. A Formação Botucatu é composta de arenitos finos a médios avermelhados com grãos de alta esfericidade e bem selecionados e estratificações cruzadas de grande porte, e localmente, na sua porção basal, podem ocorrer arenitos argilosos mal selecionados (Schneider *et al.* 1974, Caetano-Chang & Wu 1992, Milani *et al.* 1994). Os estratos da Formação Pirambóia foram depositados em ambiente flúvio-lacustre/eólico, enquanto os da Formação Botucatu foram formados em ambiente predominantemente eólico (Milani *et al.* 1994, Araújo *et al.* 1995).

A porção basal (Formação Piramboia) apresenta menor maturidade textural, marcada pela presença de argila nos poros. A porção superior (Formação Botucatu) é pobremente cimentada e com arcabouço de grãos de quartzo bem selecionados, exibindo maior maturidade textural. No entanto, no Estado de São Paulo foram observadas características que indicam a ausência de argilas para a unidade inferior e que, portanto, conferem melhor capacidade permo-porosa para o sistema na região (Araújo *et al.* 1995).

Pela natureza mais uniforme dos arenitos, que constitui um pacote sedimentar contínuo por toda sua extensão, o SAG é um sistema homogêneo, caracterizando-se como um excelente reservatório. Sua porção aflorante atua como zona de recarga para a porção confinada. A porção confinada apresenta uma capacidade geotermal, a qual forma um gradiente para oeste, chegando a exibir nos locais mais profundos temperaturas de até 60°C (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012). Esse confinamento proporciona a 90% da extensão do sistema aquífero características artesianas (Silva 1983).

O fluxo regional segue o sentido nordeste-sudoeste, iniciando na porção livre e migrando pela zona confinada até a descarga a sul da bacia sedimentar (Silva 1983). Segundo Araújo *et al.* (1995), o fluxo subterrâneo do SAG é fortemente controlado pela presença de lineamentos estruturais.

Dados de vazão indicam maiores extrações diárias para a porção confinada, reflexo das maiores espessuras dessa zona (intervalos de 20-40 m³/h e 40-80 m³/h na porção livre, contra 80-120 m³/h, 120-250 m³/h e 250-360 m³/h para a confinada) (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005). De acordo com Araújo *et al.* (1995), os parâmetros hidráulicos variam espacialmente, pois são controlados principalmente pelas características faciológicas dos litotipos locais.

As rochas sedimentares confinadas do SAG estão recobertas pelas rochas da Formação Serra Geral (FSG) e do sistema aquífero Bauru e sotopostas as rochas sedimentares permo-triássicas do Grupo Passa Dois (Araújo *et al.* 1995). Os derrames basálticos formam um capeamento impermeável por quase toda a extensão do SAG, exceto em algumas circunstâncias como as das bordas da bacia, onde a espessura da FSG é menor e a intensidade de fraturamento permite fluxos descendentes (item 3.6). A base do SAG é classificada como aquíclode (item 3.4), logo é praticamente impermeável (Silva 1983).

Dada sua extensão regional, as águas do SAG passam por fortes modificações desde sua porção livre até a região mais confinada (Silva 1983, Campos 1993, 2004, 2013). Em sua zona livre, as águas do SAG geralmente apresentam temperaturas compreendidas entre 22 e 27°C, pH entre 5,4 e 9,3 e salinidade inferior a 50 mg/L, sendo o tipo químico predominante as águas bicarbonatadas cálcicas ou bicarbonatadas cálcico-magnesianas. Conforme se avança para as áreas confinadas, as temperaturas variam entre 22 e 58,7°C, o pH entre 6,3 e 9,8 e a salinidade entre 50 e 500 mg/L, sendo os tipos químicos predominantes as águas bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas sódicas seguidas das sulfatadas-cloretadas sódicas (Silva 1983, Campos 1993, 2004, 2013).

A água extraída do SAG é considerada de ótima qualidade para consumo humano, sendo utilizada para abastecimento de várias cidades a oeste do estado, como Araçatuba, Presidente Prudente, Ribeirão Preto e São Carlos (Araújo *et al.* 1995, DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012). Localmente podem ser observados valores de salinidade e flúor mais elevados (Silva 1983, Fraga 1992, Araújo *et al.* 1995, Sracek & Hirata 2002, Campos 2004). Essas concentrações anômalas de flúor estariam associadas a condicionantes estruturais da Bacia do Paraná e às porções mais confinadas do sistema, com águas estagnadas, bastante concentradas e de alto teor de sódio (Fraga 1992, Campos 2004). Sracek & Hirata (2002) atribuíram os valores elevados de flúor à dissolução de fluorita guiada por troca catiônica, enquanto Fraga (1992) acredita que sua origem estaria na dissolução pós-deposicional de precipitados químicos portadores de flúor, cuja área-fonte estaria relacionada a fluidos residuais, pós-magmáticos, oriundos de magmatismo ácido e alcalino granítico, instalado ao longo de fraturas de tração no fim da orogênese brasileira. Valores de nitrato indicativos de contaminação antrópica podem ser encontrados na porção aflorante (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005). Em algumas regiões de águas mais estagnadas do SAG também pode haver a troca com águas salobras da unidade sotoposta (APD), prejudicando a potabilidade da água (Araújo *et al.* 1995).

3.6. Sistema Aquífero Serra Geral (SASG)

Um sistema de extensão regional que, assim como o SAG, ocupa a metade oeste do Estado de São Paulo, o sistema aquífero Serra Geral (SASG) possui 31.900 km² de extensão e apresenta pequena área aflorante (número 8 da Figura 3.1), sendo majoritariamente recoberto pelas rochas da Bacia Bauru e sedimentos cenozoicos. Conforme introduzido anteriormente, também funciona regionalmente como camada confinante (e praticamente impermeável) do SAG (Silva 1983, DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012).

A espessura do SASG varia de aproximadamente 300 m na porção aflorante, a leste, até 2.000 m no Pontal do Paranapanema (Silva 1983, DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Milani *et al.* 2007, Iritani & Ezaki 2012). Esse sistema aquífero apresenta comportamento livre na zona aflorante (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012), mas nas áreas de confinamento permite pequenos fluxos ascendentes ou descendentes, dependendo dos níveis potenciométricos dos sistemas aquíferos sobrepostos e sotopostos, da espessura dos derrames e da ocorrência de descontinuidades verticais (DAEE 1976, Silva 1983).

O SASG é constituído pelas rochas da FSG, na Bacia do Paraná. De idade cretácea, a FSG é composta essencialmente por basaltos toleíticos e andesitos basálticos, ocorrendo ainda quantidades subordinadas de riolitos e riodacitos (Peate *et al.* 1992). Geoquimicamente, ocorre uma distinção entre os derrames ao longo da bacia, baseado, principalmente, no conteúdo de TiO_2 . Peate *et al.* (1992) subdividiram a FSG em seis diferentes tipos magmáticos e agruparam-nos em duas grandes categorias: (i) tipos Gramado, Esmeralda e Urubici, de baixo Ti e $\text{Ti/Y} < 300$, mais antigos e localizados no sul da província magmática; e (ii) tipos Pitanga, Paranapanema e Ribeira, de alto Ti e $\text{Ti/Y} > 300$, mais novos e localizados na porção norte da província magmática.

A circulação de água no interior do SASG está associada a fraturas, que podem ser de origem primária dos derrames, verticais ou horizontais, ou formadas pós-cristalização, como resultado de esforços tectônicos ou do resfriamento das rochas, verticais (disjunções colunares) ou sub-horizontais (Silva 1983, DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012). Segundo DAEE/IG/IPT/CPRM (2005) e Iritani & Ezaki (2012), pequenas faixas de arenitos intercaladas aos derrames basálticos ou níveis de amígdalas encontrados nos topos de parte desses derrames também contribuem para o potencial hidrogeológico da unidade. No entanto, Fernandes *et al.* (2016) encontraram que os níveis vesiculares do topo dos derrames podem funcionar como barreiras hidráulicas de fluxos verticais, resultando em pequena interconexão com a rede de fraturamento. Os níveis amigdaloidais, em geral, encontram-se isolados uns dos outros e, em boa parte, preenchidos por minerais hidrotermais, o que dificulta a transmissão da água. Fernandes *et al.* (2016) também verificaram que as fraturas de origem tectônica são mais importantes para o fluxo no sistema aquífero do que as juntas de resfriamento. Para Fernandes *et al.* (2011), a circulação de água subterrânea no SASG é do tipo *stratabound*, pois o fluxo preferencial ocorre ao longo de fraturas mais extensas paralelas aos estratos e próximas aos contatos entre os basaltos, sendo o fluxo vertical, na maioria das vezes, mais superficial e desviado para as fraturas horizontais. Em termos regionais, as fraturas subverticais não se propagam na zona amigdaloidal, impedindo o fluxo vertical. Essa conexão deve ocorrer apenas localmente, onde as fraturas subverticais mais expressivas conseguem ultrapassar a zona amigdaloidal (Fernandes *et al.* 2011).

Devido ao caráter aleatório das discontinuidades presentes nos derrames, a produtividade do SASG é bastante variável (Silva 1983, Iritani & Ezaki 2012), mas apresenta valores mais expressivos (7-100 m^3/h) que as rochas do SAC (DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Fernandes *et al.* 2007). A maioria dos poços de extração se encontra em sua porção aflorante (Silva 1983, DAEE/IG/IPT/CPRM 2005).

As águas do SASG são predominantemente bicarbonatadas cálcicas ou bicarbonatadas cálcico-magnesianas, mas secundariamente bicarbonatadas sódicas (DAEE 1974, 1976, Campos 1993, CETESB 2013). Se tratam de águas pouco salinas (STD < 250 mg/L), mas que apresentam valores pontuais mais elevados associados ao aumento nos teores de sódio e cloreto e a misturas com sistemas aquíferos subjacentes (DAEE 1976, Campos 1993). A faixa de pH é de 5,4 a 9,9 para a maioria das amostras (Campos 1993). A qualidade das águas do sistema é avaliada como boa para consumo humano (Iritani & Ezaki 2012), mas CETESB (2013) reportou concentrações de Al, B e Pb que ultrapassam os valores máximos permitidos (VMP) e Fraga (1992) encontrou valores mais elevados de flúor associados a porções com interferências do SAG confinado.

3.7. Sistema Aquífero Bauru (SAB)

O sistema aquífero Bauru (SAB, número 4 da Figura 3.1) também é um sistema de extensão regional, localizado no oeste do estado. Com área de 96.900 km², é aflorante por toda a sua extensão e apresenta comportamento livre, mas que pode, localmente, exibir características semi-confinadas a confinadas. É um sistema aquífero raso, com espessuras máximas de 300 m (com valores menores nos vales dos rios e maiores nos espigões e planaltos), o que facilita sua exploração (DAEE 1976, Silva 1983, DAEE/IG/IPT/CPRM 2005, Iritani & Ezaki 2012).

Genericamente, o SAB é constituído por sedimentos arenosos, areno-argilosos, siltosos e carbonáticos de idade cretácea depositados sob climas de condição árida a semi-árida (Iritani & Ezaki 2012). Está inserido na, denominada por Fernandes (1992), Bacia Bauru. As rochas formadoras do SAB foram primeiro classificadas por Soares *et al.* (1980) em Grupo Bauru, o qual seria composto pelas Formações Caiuá, Santo Anastácio, Adamantina e Marília. Fernandes (1992) propôs nova revisão estratigráfica da sequência sedimentar suprabasáltica, com a separação das unidades nos Grupos cronocorrelatos Bauru e Caiuá. Fernandes (1998) definiu o Grupo Caiuá como constituído pelas Formações Rio Paraná, Goio Erê e Santo Anastácio e o Grupo Bauru pelas Formações Uberaba, Vale do Rio do Peixe, Araçatuba, São José do Rio Preto, Presidente Prudente e Marília mais os Analcimitos Talúva. Paula e Silva (2003) identificou as Formações Caiuá, Santo Anastácio, Araçatuba, Adamantina e Marília e reconheceu duas novas unidades, denominadas Formações Pirapozinho e Birigui.

Segundo DAEE (1979b) e Iritani & Ezaki (2012), o SAB pode ser dividido em duas subunidades hidroestratigráficas. A primeira, localizada no topo, é constituída por rochas sedimentares arenosas com maior presença de material de granulometria mais fina, como lamitos e siltitos, ou com cimento de origem carbonática. Estes compõem o Grupo Bauru, ou a subunidade Bauru Médio/Superior. Os mesmos foram depositados em clima semi-árido sob a influência de água, em sistemas fluviais e de leques aluviais com pantanal interior bem definido. Essas características determinam uma porosidade granular e contínua, mas não uniforme, o que imprime uma menor produtividade à subunidade. É predominante em termos de área de ocorrência, situando-se a norte, leste e sudoeste da área de abrangência do SAB. A segunda subunidade constitui a porção mais basal e é composta por sedimentos mais arenosos com pouco material fino, formando o Grupo Caiuá, ou a subunidade Bauru Inferior. Esses sedimentos foram depositados sob clima essencialmente desértico, de lençóis secos de areia com dunas eólicas e interdunas úmidas. Desse modo, a subunidade basal apresenta uma porosidade granular, contínua e uniforme, o que confere a essa porção uma melhor produtividade. Está localizada principalmente a oeste da zona de abrangência do sistema aquífero.

Paula e Silva (2003) estabeleceu uma correspondência entre unidades litoestratigráficas e hidroestratigráficas e propôs nova classificação para o Grupo Bauru e subdividiu o SAB em sistemas aquíferos Marília, Adamantina, Birigui, Santo Anastácio e Caiuá e nos aquíferos Araçatuba e Pirapozinho. O sistema aquífero Caiuá e o aquífero Pirapozinho são representados por areias depositadas em ambiente fluvial com eventuais interações eólicas e pacotes argilo-siltosos depositados em ambiente lacustre. O sistema aquífero Caiuá é considerado regional e de comportamento livre (ou semi-confinado nas porções com intercalações do aquífero Pirapozinho). O sistema aquífero Santo Anastácio é formado predominantemente por arenitos depositados em ambiente fluvial entrelaçado. O sistema aquífero Santo Anastácio é também de extensão regional e comportamento livre, exceto onde é recoberto pelo aquífero Araçatuba ou sedimentos pelíticos do sistema aquífero Adamantina, em que é caracterizado como semi-confinado. O sistema aquífero Birigui é formado por sedimentos arenosos finos a conglomeráticos, de extensão local e confinado pelo aquífero Araçatuba. O sistema aquífero Adamantina é de extensão regional, constituído por depósitos arenosos que culminam em pelitos, os quais são indicativos de sedimentação fluvial meandrante, e está coberto localmente pela Formação Marília. E o sistema aquífero Marília é composto por arenitos com baixo conteúdo em argila, intercalações de material pelítico e zonas bastante carbonáticas, sendo considerado de extensão regional, livre a semi-confinado e

contínuo. No Estado de São Paulo, as rochas do SAB repousam sobre os basaltos da FSG e, localmente (e.g. região de Bauru), diretamente sobre os sedimentos das Formações Botucatu e Pirambóia (Paula e Silva & Cavagutti 1994).

Em geral, o SAB possui produtividade de média a alta, o que, somado à facilidade de extração, torna sua utilização para abastecimento público atrativa. Melhores valores em termos de vazão (40-80 m³/h), transmissividade e capacidade específica encontram-se no pontal do Paranapanema e ao longo do rio Paraná, na presença da subunidade Bauru Inferior/Caiuá (Iritani *et al.* 2000, DAEE/IG/IPT/CPRM 2005). Paula e Silva (2003) determinou que a variedade observada para a vazão é produto da diversidade litofaciológica existente, que coloca em contato lateral e vertical sedimentos com diferentes características de porosidade e permeabilidade. Por se tratar de um sistema aquífero de regime livre, a recarga ocorre por toda sua extensão e diretamente da chuva. No entanto, quase toda a água infiltrada é drenada como escoamento básico, com pequena parcela conduzida ao armazenamento (DAEE 1976).

As águas do SAB são pouco salinas, raramente ultrapassando 300 µS/cm de CE (DAEE 1974, 1976, 1979b). Os maiores valores seriam encontrados nos espigões e planaltos e os menores nos interflúvios e no pontal do Paranapanema (Campos 1987). São águas principalmente do tipo bicarbonatada cálcica ou bicarbonatada cálcico-magnésiana (Campos 1987, CETESB 2013), mas em algumas regiões foram encontradas águas bicarbonatadas sódicas (DAEE 1979b, Campos 1987, 1993, CETESB 2013). Campos (1987) concorda com a subdivisão anterior do Grupo Bauru em aquíferos Bauru e Caiuá, cujas águas distinguem-se das do primeiro por serem fracamente bicarbonatadas (STD < 50 mg/L). O pH das águas varia desde ácido até básico (4,6-9,6) (Campos 1993).

A qualidade da água é classificada como boa, embora tenham sido identificados diversos pontos de valores significativos de nitrato (Campos 1987, Barison 2003, Stradiotto 2007, Varnier *et al.* 2010, CETESB 2013, entre outros) e cromo (Bertolo *et al.* 2011, CETESB 2013). Os valores de Cr mais elevados estão associados as porções mais alcalinas e de maior STD do SAB e são atribuídos ao intemperismo de diopsídio rico no elemento (Bertolo *et al.* 2011). Este é o sistema aquífero com o maior número de casos de valores acima do VMP para nitrato no Estado de São Paulo (CETESB 2013). Seu comportamento regionalmente livre torna o SAB mais vulnerável à contaminação, o que explica a maior incidência de concentrações significativas de nitrato.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Etapa de pesquisa/planejamento

Uma lista das águas comercializadas no Estado de São Paulo e analisadas pela CPRM em 2012 serviu como banco de dados inicial para compilar informações de fontes e sistemas aquíferos prováveis. Material adicional foi obtido nos sítios eletrônicos das respectivas marcas ou diretamente com os produtores. Os termos nascente e poço serão aplicados aqui quando a forma de captação se referir a uma surgência ou a uma perfuração, respectivamente, enquanto fonte será o termo de uso genérico para se referir a ambos.

O levantamento bibliográfico para relacionar a composição química da água percolante com a da rocha hospedeira baseou-se na localização das fontes em mapas geológicos e em dados publicados em documentos oficiais do DNPM (2015). As principais informações pesquisadas foram a estratigrafia, tipos de rochas aflorantes e a hidrogeoquímica das fontes escolhidas.

4.2. Amostragem

A amostragem foi executada em duas fases com propósitos distintos. A fase I consistiu na aquisição de setenta e nove amostras de águas minerais, incluindo onze replicatas, em pontos comerciais em diferentes regiões do estado ou cedidas pelas próprias concessionárias produtoras. O número de amostras de cada unidade aquífera é proporcional ao número de fontes explotadas do respectivo sistema aquífero. Desta forma, o número de amostras é diferente dentre os sistemas aquíferos. Critérios adicionais para a seleção foram a disponibilidade de informações geológicas da área da fonte e a facilidade de acesso. O objetivo principal desta etapa era investigar as principais características das águas minerais explotadas no Estado de São Paulo, procurando representar o território estadual por completo e seus maiores sistemas aquíferos da melhor forma possível. A Figura 4.1 e a Tabela 4.1 apresentam a proveniência das marcas amostradas quanto aos sistemas aquíferos. A Figura 4.1 se refere a uma ilustração esquemática simplificada dos principais sistemas aquíferos do Estado de São Paulo devido a escala de trabalho e a identificação das amostras (representadas por números) encontra-se na Tabela 4.1.

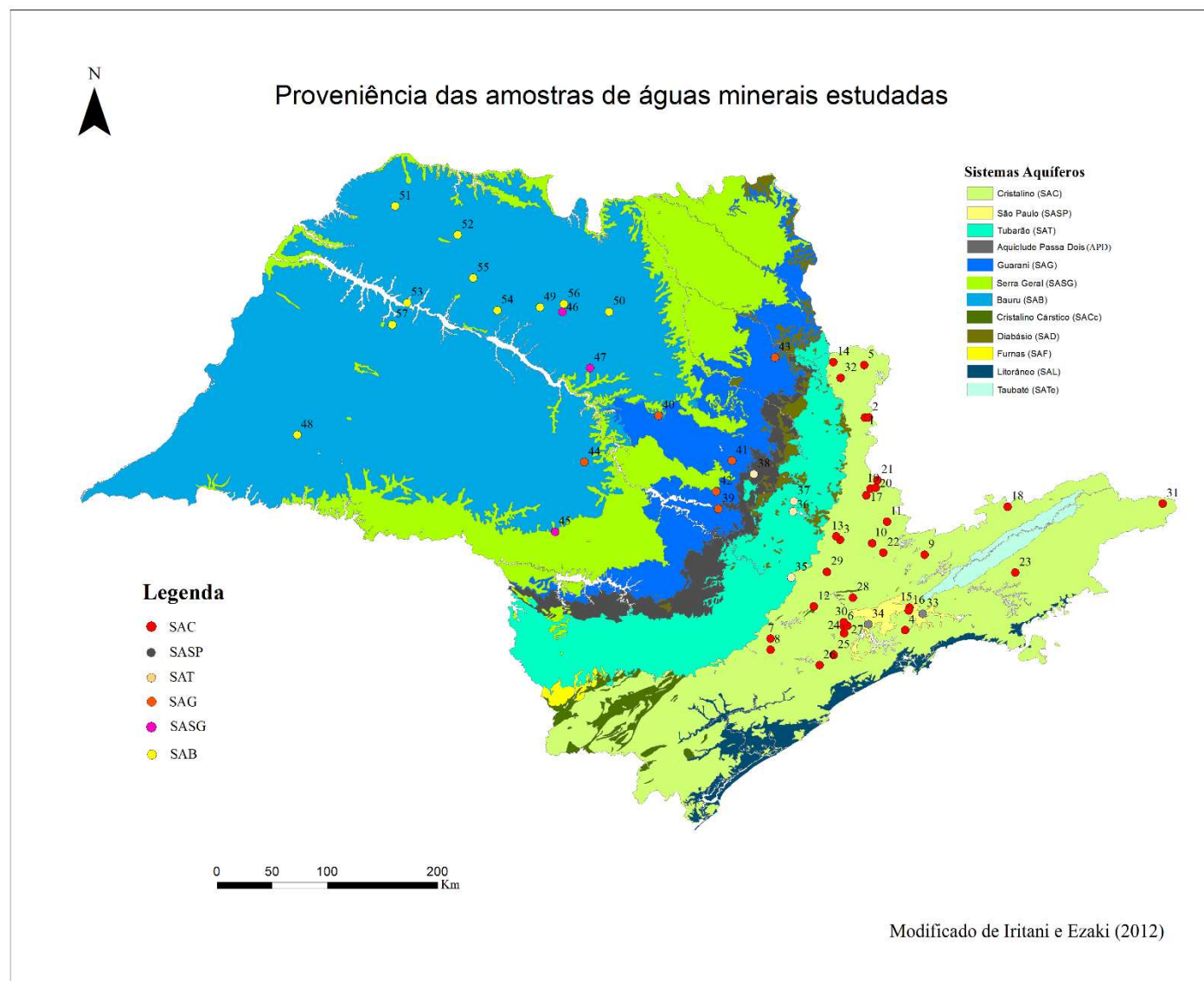


Figura 4.1. Mapa do Estado de São Paulo com a identificação dos sistemas aquíferos e a localização das fontes das águas minerais estudadas.

Tabela 4.1. Amostras de águas minerais envasadas e respectivas fontes, localizações, sistemas aquíferos e formas de captação. A segunda coluna se refere a numeração que identifica as amostras no mapa anterior (Figura 4.1).

Marca	Nº	Fonte	Cidade	Sistema Aquífero	Profundidade (m)
Prata	1	Leve	Águas da Prata	SAC	80
Platina	2	Platina I	Águas da Prata	SAC	Poço*
Shangri-lá	3	Santo Antônio das Figueiras	Valinhos	SAC	Nascente
Pilar	4	da Montanha	Ribeirão Pires	SAC	Nascente
Inno Vitta	4	Encosta I	Ribeirão Pires	SAC	Nascente
Lumière	5	Águas Virtuosas	Caconde	SAC	170
Rocha Branca	6	Rocha Branca I	Embu das Artes	SAC	140
Klarina	7	Roseira	Piedade	SAC	Nascente
Minabella	8	Minabella	Piedade	SAC	Nascente
Selica	9	Santa Nynpha	Piracaia	SAC	102
Petra	10	Topázio	Bragança Paulista	SAC	150
Bem Leve	11	Vale dos Valle	Pinhalzinho	SAC	163
São Roque	12	Alice	São Roque	SAC	Nascente
Viva Leve	13	Santa Margarida	Campinas	SAC	Nascente
Daflora	14	Linda	Mococa	SAC	84
Itágua	15	Santo Eustáquio	Itaquaquecetuba	SAC	Nascente
Poá	16	Áurea	Poá	SAC	Nascente
Minalyza	32	San Giuseppe	São José do Rio Pardo	SAC	98
Água Fria	17	das Araucárias	Serra Negra	SAC	Nascente
Minalba	18	Água Santa	Campos do Jordão	SAC	Nascente
Lindoya Original	19	São Jorge	Lindóia	SAC	Nascente
Bioleve	20	Jatobá 1	Lindóia	SAC	28
Acquíssima	21	Santa Inês	Águas de Lindóia	SAC	264
Atibaia	22	San Giacomo	Atibaia	SAC	132
Baronesa	23	Baronesa	Taubaté	SAC	224
Crystal del Rey	24	Del Rey I	Itapeccerica da Serra	SAC	150
Crystal Vida	25	Santo Alberto	São Lourenço da Serra	SAC	153
Serra do Cafezal	26	4 Irmãos	Juquitiba	SAC	Nascente
Mata Atlântica	27	dos Jesuítas	Embu das Artes	SAC	Nascente
Pureza Vital (SP)	28	Primavera	São Paulo	SAC	29
Bonafont	29	Alvorada	Jundiaí	SAC	98
Frescca	30	São Francisco	Cotia	SAC	230
Attiva	31	Marini	Bananal	SAC	130
Crystal (MC) (Yguaba)	33	Yguaba	Mogi das Cruzes	SASP	291
Crystal (MC) (Ycuara)	33	Ycuara	Mogi das Cruzes	SASP	252
Petrópolis Paulista	34	Santa Lúcia	São Paulo	SASP	124
Cristalina	34	Santo Antônio	São Paulo	SASP	152

Tabela 4.1. (Continuação)

Marca	Nº	Fonte	Cidade	Sistema Aquífero	Profundidade (m)
Schin (Sta Paula)	35	Santa Paula	Itu	SAT	Poço*
Schin (N Sra Ap)	35	Nossa Senhora Aparecida	Itu	SAT	Poço*
Americana	36	Natal	Americana	SAT	Nascente
Colina Azul	36	Priscilla	Americana	SAT	100
Levíssima	36	Clementina	Americana	SAT	200
Fonte Kátia	36	Kátia	Americana	SAT	200
Fontelli	37	Vergine	Limeira	SAT	150
Jorabel	38	Santa Eliza 4	Rio Claro	SAT	14
Aquaplus	39	Rubi	Piracicaba	SAG	Nascente
Villa Fonte	40	Boa Esperança	Boa Esperança do Sul	SAG	182
Ubá	41	Wanda	Itirapina	SAG	Nascente
Himalaia	42	da Capela	São Pedro	SAG	250
Minalice	43	Santa Rita I	São Simão	SAG	228
Crystal (Bauru)	44	José Gregório	Bauru	SAG	354
Pureza Vital (ASB)	45	Santa Catarina	Águas de Santa Bárbara	SASG	100
Minajen (Pço 213)	55	-	Monte Aprazível	SASG	213
Ibirá (Ibirá)	46	Ibirá	Ibirá	SASG	Poço*
Ibirá (Ibirá 4)	46	Ibirá 4	Ibirá	SASG	82
Ananda	47	Santa Teresinha	Itápolis	SASG	150
Santa Inês (Água do Castelo)	48	Água do Castelo	Presidente Prudente	SAB	Poço*
Levity	49	das Flores	Potirendaba	SAB	145
Palmares	50	Antônio Humberto Gomiere	Palmares Paulista	SAB	73
Yanni	51	Samartino	Jales	SAB	50
Vanágua	52	Brisa Suave	Votuporanga	SAB	38
Arágua (São José)	53	São José	Santo Antônio do Aracanguá	SAB	54
Soft/Leve	54	Santa Maria	José Bonifácio	SAB	70
Minajen (Santa Rita)	55	Santa Rita	Monte Aprazível	SAB	Nascente
Meribá	56	Miriam	Uchoa	SAB	48
Acqua Vita	57	José Árias	Araraquara	SAB	Nascente
Arágua (Rodrigo Florêncio)	53	Rodrigo Florêncio	Santo Antônio do Aracanguá	SAB	43
Santa Inês (Santa Inês)	48	Santa Inês	Presidente Prudente	SAB	Nascente

Obs.: o * indica que não foram encontradas maiores informações a respeito das profundidades desses poços.

A fase II de amostragem consistiu num refinamento dos dados obtidos na fase I, com o objetivo de obter um sub-conjunto de amostras, de marcas selecionadas dentre aquelas já analisadas na fase I, para realizar a determinação das concentrações dos ETR. Onze amostras, incluindo um par de duplicatas, da fase I foram re-amostradas usando como critério de seleção maiores concentrações ETR obtidas por medida direta na fase I. Por razões

logísticas, outras nove amostras, incluindo um par de duplicatas, também foram incluídas sempre buscando representar os sistemas aquíferos abordados e os seus principais tipos hidroquímicos encontrados.

Vasilhames com volumes mínimos de 1,5 L foram obtidos. Na ausência deste vasilhame, e somente em alguns casos, águas em vasilhames retornáveis de 10 ou 20 L em embalagens de PP (polipropileno) foram utilizados, mas foi dada preferência às águas minerais envasadas em garrafas descartáveis PET (polietileno tereftalato). Apenas amostras sem gás foram usadas. A adição artificial de gás altera alguns parâmetros, como pH e alcalinidade, modificando algumas características originais das águas (Reimann & Birke 2010).

Os parâmetros determinados em alíquotas das águas logo após a obtenção das amostras foram o pH, condutividade elétrica (CE) e sólidos totais dissolvidos (STD). O restante das amostras ou frações das mesmas foram mantidas sob refrigeração até a determinação dos íons principais, elementos-traço dissolvidos e ETR. Optou-se por trabalhar com as amostras sem filtrá-las previamente às análises. Como tais amostras se tratam de águas minerais, não eram esperados materiais em suspensão presentes. Contudo, em uma das amostras (Minajen (Santa Rita)) coletada na fase II foi detectada pequena quantidade de material particulado. Nesta, os parâmetros físico-químicos e alcalinidade foram medidos sem qualquer manipulação da água e em seguida foi realizada a filtração por bomba a vácuo anteriormente às análises químicas.

4.3. Parâmetros físico-químicos

As medidas de pH e CE foram realizadas com uma sonda multiparâmetros Horiba U-52, previamente calibrada com soluções adequadas. Nos casos em que não foi possível medir a CE, a mesma foi calculada. Neste caso, o valor de cada CE foi obtido pelo somatório do produto entre a concentração medida e a condutância-equivalente para cada íon principal dissolvido.

A quantidade de STD foi calculada automaticamente pela sonda, a partir da CE, pela seguinte expressão:

$$STD \left(\frac{g}{L} \right) = CE \left(\frac{mS}{cm} \right) \times K ,$$

onde K é uma constante proporcional ao valor da CE. Para o intervalo abrangido neste estudo ($CE < 0,05 \text{ S/m}$), K é igual 0,65.

4.4. Determinação da alcalinidade

A alcalinidade corresponde à capacidade de tamponamento do sistema, isto é, de neutralizar ácidos. Ela resulta da presença de sais de bases fortes e de ácidos fracos, mas na maior parte das águas superficiais e subterrâneas o sistema carbonático é o seu principal contribuinte. Desse modo, a alcalinidade medida em amostras de água é expressa por meio de espécies carbonáticas como bicarbonato ($\text{pH} < 8,3$) e bicarbonato e carbonato ($\text{pH} > 8,3$).

Neste estudo, a alcalinidade foi determinada por titulação acidimétrica com titulador automático (G20, Mettler Toledo) ou manualmente com bureta digital, ambas com HCl 0,01 M padronizado. Na titulação automática, o equipamento realiza a adição incremental de solução ácida à amostra, concomitantemente com a homogeneização e a medição do pH resultante desta adição (o sensor de pH é anteriormente calibrado com soluções-tampão para pHs 7 e 4). Os dados do volume de ácido adicionado plotados versus o pH resultante geram uma curva de $\delta(\text{volume})/\delta(\text{pH})$. No ponto final da titulação a brusca mudança do pH é registrada por meio de uma inflexão no gráfico de titulação e este valor corresponde à alcalinidade da amostra. A média de duas titulações de alíquotas de 50 g foi utilizada. Para algumas amostras foi realizada a titulação manual com indicador misto de verde de bromocresol com vermelho de metila para valores de $\text{pH} < 8,3$ ou ainda indicador de fenoftaleína para valores de $\text{pH} > 8,3$. Foram repetidas pelo menos três alíquotas de 50 g para cada amostra.

O USGS (2012) recomenda filtração prévia das amostras, uma vez que a presença de material particulado poderia contribuir com a capacidade de tamponamento. Como este estudo trata de águas minerais, nas quais não é esperado material particulado, não foi realizada a filtração. Além disso, estudos anteriores (Williams *et al.* 2009, Campos 2014) observaram que não havia diferença significativa entre a alcalinidade medida em alíquotas filtradas e não filtradas.

Quanto ao tempo de armazenamento das amostras, diversos trabalhos (p. ex. Hounslow 1995, Feitosa & Manoel-Filho 2000, USGS 2012) recomendam que a titulação para determinação da alcalinidade seja feita em um período de até 24 horas após a coleta. Mas Williams *et al.* (2009) concluíram que para amostras de ambientes oxidantes e com baixas concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) ou metais reduzidos, como as analisadas, diferenças quanto aos procedimentos de filtração, refrigeração ou tempo armazenagem não afetam as concentrações de alcalinidade.

4.5. Determinação dos principais íons e elementos-traço dissolvidos

Os ânions F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} e os cátions Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e NH_4^+ foram determinados por cromatografia de íons, CI (Dionex ICS 2500). Os elementos Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, Tl, V, U, W, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu foram determinados por espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado, ICP-MS (X Series II, Thermo®). Alíquotas de 50 mL e 35 mL foram reservadas em tubos de centrífuga previamente ambientados com a própria amostra para determinação de principais íons dissolvidos e elementos-traço, respectivamente. As alíquotas para a determinação multielementar no ICP-MS foram acidificadas com HNO_3 1% ultrapuro a $pH < 2$. Em ambas as técnicas, as curvas de calibração foram produzidas diariamente, pela mistura de quantidades apropriadas de soluções-padrão monoelementares (Accustandards), resultando numa solução final multielementar, que é diluída para obter as soluções de calibração dos instrumentos.

Todos os procedimentos foram realizados de modo a evitar a contaminação das amostras, sendo executados em sala limpa e utilizando-se luvas nitrílicas descartáveis sem amido (Volk).

4.6. Pré-concentração

Este procedimento, realizado para determinar as concentrações dos ETR, foi aplicado apenas ao conjunto de amostras selecionado para a fase II descrita no item 4.2. Foi utilizado um método adaptado de Bau & Dulski (1996), o qual pode ser resumido em quatro etapas: preparação dos cartuchos, pré-concentração, eluição das amostras e evaporação. Em geral, é realizada a filtração com bomba a vácuo antes de se iniciar o processo, porém, conforme colocado no item 4.2, como se tratam de amostras de água mineral, optou-se pela não filtração. Apenas a amostra Minajen (Santa Rita), que apresentou pequena quantidade de material em suspensão, foi filtrada.

Para o procedimento, alíquotas de quase 1 L de cada amostra foram primeiro transferidas para frascos de polietileno de baixa densidade (LDPE) previamente descontaminados. A massa do frasco antes e após a transferência da amostra foi registrada. Cada amostra foi acidificada com HCl ultrapuro até pH próximo de 1,8 (ou entre 1,7 e 2,0). Em seguida foi adicionado o *spike* de Tm (50 μ L de uma solução de 1.000 ng/mL), de forma

que resultasse em uma concentração de 50 ng/L de Tm para monitorar a recuperação durante o procedimento de pré-concentração.

A limpeza prévia dos frascos também seguiu procedimentos adaptados de Bau & Dulski (1996). Para a descontaminação, utilizou-se uma solução de HNO₃ 0,5 M e HF 0,01 M (P.A.). Esta mistura ácida foi transferida aos frascos de LDPE até atingir aproximadamente $\frac{3}{4}$ de volume. Os frascos foram fechados e mantidos em estufa a 55 °C por um dia em posição normal. Após este tempo, as tampas foram reapertadas e o aquecimento foi repetido por mais um dia, agora com os frascos de cabeça para baixo. No terceiro dia, os frascos foram retirados da estufa e a mistura ácida foi removida. Os frascos foram enxaguados três vezes com água deionizada (DI), com ela preenchidos até $\frac{3}{4}$ de seus volumes e deixados descansando por um dia em posição normal e por mais um dia em posição invertida. Por fim, os frascos foram enxaguados mais três vezes, preenchidos com água DI e armazenados em sacos plásticos individuais até o uso.

Os cartuchos preenchidos com esferas de sílica (Sep Pak Classic C18, Waters) conectados com mangueiras Tygon® a uma bomba peristáltica (Masterflex L/S) foram limpos pela passagem de 10 mL de HCl 6 M, seguido do enxágue com 7 mL de água DI, ambos à 3 mL/min. Em seguida, o éster de fosfato (fosfato de 2-etilhexilo, Merck) foi adicionado gota a gota com uma pipeta de Pasteur até recobrir todo o substrato dos cartuchos (visível por sua coloração amarelada). Em seguida, os cartuchos foram lavados com 10 mL de HCl 6 M à 3 mL/min, seguido de 40 mL de água DI à 10 mL/min para remover contaminantes e o excesso de éster de fosfato.

Na pré-concentração, todo o volume de cada amostra passou por cartucho condicionado, à 15 mL/min e coletado em frasco previamente tarado, para avaliar o rendimento do procedimento. Nesta etapa os ETR ficam retidos no éster de fosfato ligado ao substrato do cartucho. Cada cartucho foi enxaguado com 10 mL de HCl 0,01 M à 3 mL/min para eliminar íons fracamente adsorvidos. Em seguida os ETR foram eluídos com 30 mL de HCl 6 M à 3 mL/min, que foi coletado em potes de plástico perfluoralcóxido (PFA, Salvillex) de 60 e 120 mL, previamente descontaminados.

As soluções ácidas com os ETR foram evaporadas em chapa aquecida a 175 °C até restar apenas uma gota. Duas adições de 10 mL de HNO₃ 1% seguidas de evaporações foram realizadas para eliminar o HCl. Por fim, cada amostra foi avolumada a 10 g em solução ácida com HNO₃ 1%. As soluções finais foram medidas por ICP-MS (Element XR, Thermo®).

4.7. Controle de qualidade

A confiabilidade dos dados obtidos foi assegurada com diferentes estratégias adotadas. A primeira é o uso de duplicatas, que consistiu em empregar dois exemplares distintos de uma mesma fonte, obtidos com mesma data de envase. A CI e o ICP-MS também medem alguns elementos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e Li^+) em comum. Logo, a comparação desses resultados pode ser utilizada como uma forma de reprodutibilidade dos dados.

Materiais de referência certificados (MRC) foram utilizados para calibrar os instrumentos e verificar a validade das medições. Para esta última finalidade foram empregadas uma solução Dionex na CI e a água de rio SLRS-5 (NRCC, Canadá) nas análises de ICP-MS.

Para avaliar o procedimento de pré-concentração mais especificamente, um spike de Tm foi adicionado e um branco e um MRC SRLS-5 foram empregados. O branco foi de água DI e serviu para monitorar a contaminação do procedimento.

4.8. Tratamento dos dados

Os dados de íons principais foram comparados com os dos rótulos, utilizando-se da matriz de correlação de Pearson, afim de confirmar se a água ainda refletia a análise da fonte amostrada originalmente. Da mesma forma, os dados obtidos nas fases I e II também foram relacionados segundo a matriz de Pearson para verificar se as características das águas analisadas foram conservadas.

Os valores de concentração dos íons principais serviram para obter relações de composição química das águas com a dos litotipos hospedeiros, conforme procedimento realizado por Bertolo *et al.* (2007). Cálculos de relações iônicas (Hounslow 1995) foram utilizados para definir rochas-fonte e processos hidrogeoquímicos atuantes no aquífero. Os resultados obtidos foram comparados com dados composicionais publicados de águas minerais, amostradas diretamente na fonte, amostradas de exemplares envasados ou de dados de vasilhame, e também com valores conhecidos de águas subterrâneas dos mesmos sistemas aquíferos estudados.

A classificação dos tipos de águas foi efetuada segundo o diagrama de Piper (Piper 1944). Os diagramas foram plotados com o *software* GW_Chart versão 1.23.1.0 (USGS 2010). A localização das amostras foi plotada utilizando-se do *software* ArcGis 10.4 for Desktop versão 10.4.0.5524, a partir do mapa vetorizado obtido em Iritani & Ezaki (2012).

As concentrações ETR determinadas foram normalizadas ao PAAS (Pos-Archean Australian Shale) (McLennan 1989). Para verificar a especiação dos ETR, foi realizada uma modelagem com auxílio do programa PHREEQC versão 2.18.00 e a base de dados LLNL (Parkhurst & Appelo 1999).

Os resultados das 79 amostras analisadas na fase I também foram tratados por duas técnicas estatísticas, a análise de componentes principais (PCA) e a análise de agrupamentos (*Cluster Analysis*). O objetivo principal era verificar relações entre as amostras, buscando sua classificação em subgrupos. As técnicas foram aplicadas com auxílio do *software R* versão 3.4.0 de 21/04/2017, dotado dos pacotes knitr, captioner, ggplot2, openxlsx, devtools, ggbiplot e cluster.

Inicialmente algumas análises investigativas serviram para avaliar qual das duas técnicas (PCA e *Cluster*) seria mais adequada para encontrar relações entre as amostras, levando a sua divisão em diferentes subgrupos. O PCA não é um método de classificação, mas permite encontrar relações entre dados multivariados, por meio da visualização dos dados plotados, como pela primeira com a segunda componentes em gráfico bi-dimensional. O *Cluster* é baseado na classificação das amostras por meio da partição do conjunto de amostra em n subgrupos. Não há um método pré-determinado que defina o melhor valor de n , logo este é escolhido pelo pesquisador de forma que o agrupamento gerado seja mais proveitoso para o entendimento dos dados. Separar em poucos grupos podem juntar amostras que são identificadas como diferentes por conhecimento prévio, assim como muitos grupos podem separar amostras que são identificadas como semelhantes.

Quanto à determinação das variáveis, inicialmente, foi utilizado o conjunto completo dos dados disponíveis, isto é, parâmetros físico-químicos, principais íons dissolvidos e elementos-traço. A partir dos primeiros resultados obtidos, as variáveis foram reduzidas, de forma que foram selecionadas aquelas que já haviam se apresentado mais importantes na caracterização das amostras. Quanto mais conciso o conjunto de variáveis utilizadas, maior a chance de a variação intrínseca dos dados ser encontrada pelas primeiras componentes principais.

Em diversos cálculos, como aqueles da dedução rocha-fonte, para os elementos que ficaram abaixo do limite de detecção foi usado metade do valor fornecido para o limite de detecção do respectivo elemento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das medições dos parâmetros físico-químicos, principais íons dissolvidos e elementos-traço realizadas encontram-se nas tabelas dos Anexos 1 e 2. As concentrações de NO_2^- e NH_4^+ (CI) e de Ag, Bi, Cd, Ga, Hf, Nb, Sc, Se, Sn, Ta, Th e Zr (ICP-MS) foram omitidas porque seus valores são inferiores ou muito próximos dos respectivos limites de detecção (LD) dos métodos empregados. O Anexo 3 apresenta tabelas com os valores indicativos estipulados por Hounslow (1995) para definir as possíveis interpretações para a dedução rocha-fonte e com as razões calculadas para as amostras deste estudo.

Nos próximos tópicos são apresentados a avaliação da qualidade dos resultados analíticos, a perspectiva hidrogeoquímica geral do conjunto das amostras e um detalhamento por sistemas aquíferos estudados. A maior parte da discussão será baseada nos resultados das águas amostradas na fase I. Este grupo de amostras é mais amplo do que o da fase II. Além disto, os resultados das amostras de mesma fonte amostradas nas duas fases apresentaram coeficiente de correlação forte a muito forte entre si. Para os ETR, somente os resultados obtidos nas amostras da fase II serão considerados. As amostras com baixa somatória ETR apresentaram valores desses elementos muito próximos ou menores que o LD, enquanto aquelas de somatória mais elevada mostraram boa correspondência com a ordem de grandeza das concentrações e com os padrões ETR obtidos na fase I.

5.1. Garantia de qualidade

Nove amostras em duplicata e uma em triplicata foram inseridas de forma sistemática e apresentaram reprodutibilidade de 0 a 1,4%, com mediana de 0,34% para os principais íons dissolvidos e de 0 a 61% com mediana de 2,2% para os elementos-traço. Como elementos-traço aparecem em baixas concentrações, maior variação dos dados obtidos era esperada. O estudo também abrangeu duplicatas com datas de envase distintas. Foram 19 amostras, contanto com um par de marcas diferentes, porém de mesma fonte. Neste caso, a reprodutibilidade para os íons principais variou entre 3,5 e 29%, com mediana 12%, enquanto para os elementos-traço foram obtidos de 0 a 81%, com mediana de 23%. Uma vez que se tratam de materiais naturais, era esperada uma flutuação maior nas concentrações medidas das amostras envasadas em diferentes datas, representada pelos maiores coeficientes de reprodutibilidade observados.

Os cátions maiores, isto é, Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , foram medidos por duas técnicas analíticas, CI e ICP-MS. Os coeficientes de correlação de Pearson indicam que os resultados podem ser considerados equivalentes.

Os resultados de CI foram considerados satisfatórios, pois os valores do material de controle de qualidade analisado após a calibração do instrumento ficaram no intervalo ($\pm 10\%$) do protocolo analítico adotado. Nas análises de ICP-MS, o material de referência certificado de água de rio, o SLRS-5, foi medido após a calibração do instrumento. A sobreposição dos valores obtidos e suas médias com os valores certificados/compilados para a maior parte dos elementos indica que os resultados são satisfatórios.

O balanço iônico também é convencionalmente usado para avaliar a qualidade de resultados analíticos dos principais íons dissolvidos determinados. Numa análise hidroquímica, o número total de equivalentes dos cátions deve ser aproximadamente igual ao dos ânions. O desvio percentual dado pelo parâmetro de eletroneutralidade (EN%), calculado pela equação a seguir, não deve ser superior a $\pm 5\%$ para que a medição seja considerada adequada para interpretação (Appelo & Postma 1994).

$$EN (\%) = \left(\frac{\sum a - \sum c}{\sum a + \sum c} \right) \times 100$$

Onde:

$\sum c$ –total de equivalentes dos cátions;

$\sum a$ – total de equivalentes dos ânions.

Somente três amostras da fase I apresentaram valores de EN (%) superiores a 5%: Lindoya Original 5/9/15 (-8,3%), Jorabel (8,0%) e Pilar (8,6%). Para as amostras Jorabel e Pilar, os valores de CE são muito baixos, portanto incertezas analíticas maiores são toleradas. Para a amostra Lindoya Original 5/9/15 suspeita-se que houve um erro na determinação da alcalinidade (115 mg/L contra 159 mg/L de sua duplicata de 27/5/15), uma vez que os resultados dos demais íons são próximos aos da sua duplicata, a qual apresentou balanço iônico adequado. Os valores de EN% para as amostras da fase II foram calculados com os resultados de potássio, magnésio e cálcio obtidos no ICP-MS e o de sódio da CI, pois ficaram mais adequados do que com apenas os dados de CI. Muitas das amostras da segunda fase são pouco concentradas, o que justifica a maior adequação das concentrações obtidas por ICP-MS, técnica indicada para valores mais baixos. Desta fase, apenas a amostra Aragua (Rodrigo Florêncio) apresentou balanço iônico superior a 5%, com o resultado de 6,0%.

Os dados disponíveis dos rótulos foram comparados aos medidos. Pela matriz de correlação de Pearson, os principais íons e parâmetros físico-químicos apresentaram correlação forte (pH, CE, F^- , HCO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+}) a muito forte (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+) entre valores medidos e fornecidos. Os íons K^+ e PO_4^{3-} , no entanto, apresentaram correlação moderada. Cinco amostras (Lindoya Original, Serra do Cafezal, São Roque, Mata Atlântica e Yanni) apresentaram composições expressivamente diferentes das fornecidas, em geral com os valores medidos mais elevados que os fornecidos. Uma delas (Lindoya Original) foi amostrada novamente, mas com datas de envase distintas. As concentrações medidas nas novas duplicatas, distintas das encontradas no rótulo, confirmaram os resultados anteriores.

Não foi possível verificar nesse estudo possíveis interferências na composição química causada pelo tipo de vasilhame utilizado nas amostras analisadas (PET ou PP). Vários metais são usados no processo de fabricação das garrafas e a contaminação pelos frascos pode ocorrer. Para as garrafas PET é consenso a contaminação por Sb (Shotyk *et al.* 2006, Shotyk & Krachler 2007a, Keresztes *et al.* 2009, Reimann *et al.* 2010, Smedley 2010, Felipe-Sotele *et al.* 2015). Os valores de Sb medidos nas amostras de garrafas PET tiveram mediana de 0,18 $\mu g/L$ enquanto nas embalagens de PP os valores de Sb foram sistematicamente menores, com mediana de 0,004 $\mu g/L$.

5.1.1. Garantia de qualidade dos resultados de ETR obtidos por pré-concentração

O branco de laboratório desta etapa serviu para monitorar possíveis contaminações dos recipientes utilizados. Os valores obtidos ficaram na média histórica dos demais brancos medidos em processos de pré-concentração no laboratório e foram considerados satisfatórios.

O material de referência SSSL-5 foi analisado por medida direta como após pré-concentração. Na medida direta, os valores obtidos ficaram dentro do intervalo sugerido por Yeghicheyan *et al.* (2013). Para o pré-concentrado, no entanto, os valores ficaram ligeiramente superestimados para os ETRP, em especial para Gd, Er, Tm, Yb e Lu (Figura 5.1). Isso implica em pequenas superestimações nas concentrações absolutas de ETRP para aquelas amostras com valores mais baixos de ETR ($\sum ETR < 10 \text{ ng/L}$). Os padrões daquelas amostras com $\sum ETR < 3,0 \text{ ng/L}$ formaram pequena inflexão ascendente na região dos elementos Er, Tm, Yb e Lu, todavia sem prejudicar sua interpretação.

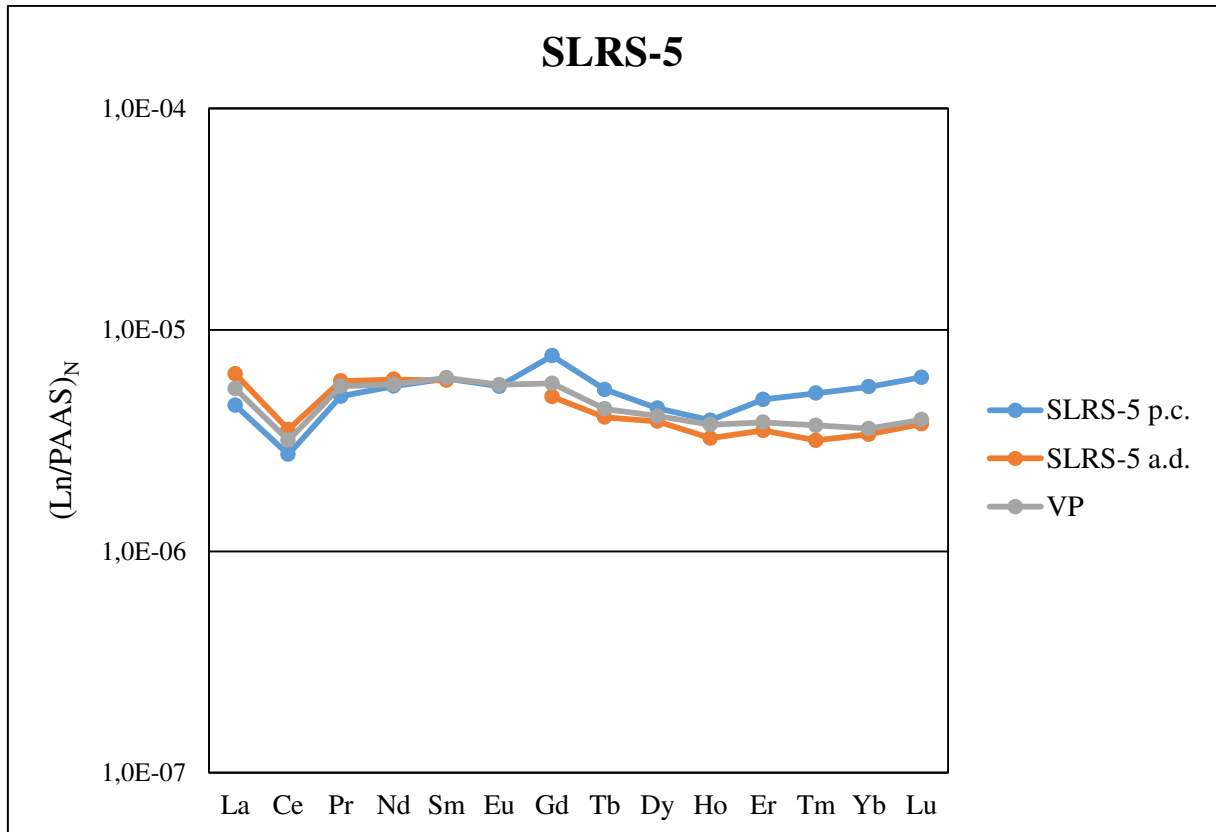


Figura 5.1. Logaritmo das concentrações dos ETR no material de referência SLRS-5 normalizadas aos valores do PAAS (McLennan 1989). MR pré-concentrado (p.c.), análise direta (a.d.) e valores publicados (VP) (Yeghicheyan *et al.* 2013).

O spike de Tm adicionado para monitorar a recuperação dos ETR geraram fatores (FR) entre 81 e 126%, o que foi considerado satisfatório. Três amostras (Itágua, Poá e Poá (D)) apresentaram concentrações mais elevadas já na medida direta, portanto optou-se por utilizar esses valores ao invés dos pré-concentrados.

Também foram inseridos dois pares de duplicatas (Lindoya Original e Poá) para avaliar a repetibilidade do procedimento de pré-concentração. Apenas um dos pares foi utilizado (Lindoya Original) e os valores obtidos foram semelhantes entre si.

5.2. Panorama geral

5.2.1. Principais características

As Tabelas 5.1 e 5.2 contêm um resumo dos resultados das amostras da fase I, apresentados por sistema aquífero, com valores máximos, mínimos e mediana de cada parâmetro.

Tabela 5.1. Resumo dos dados obtidos por sistema aquífero para principais íons e sílica (mg/L) e parâmetro físico-químicos. N- número de amostras por sistema aquífero (incluindo duplicatas), Min- concentração mínima obtida, Max- concentração máxima obtida, Med- mediana dos valores, CE- condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$) e STD- sólidos totais dissolvidos (mg/L).

	SAC (n = 41)			SASP (n = 5)			SAT (n = 8)			SAG (n = 6)			SASG (n = 5)			SAB (n = 14)		
	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med
pH	5,3	8,1	7,0	6,0	7,6	6,9	5,5	7,6	7,3	5,5	7,9	6,5	7,4	9,9	9,7	5,3	9,1	6,9
CE	20	317	118	117	213	171	11	401	307	16	131	33	146	511	436	16	275	109
STD	13	206	77	76	138	111	7	260	200	10	86	23	94,6	332	284	11	179	71
F⁻	<0,001	0,75	0,11	0,06	1,00	0,12	<0,001	0,41	0,08	<0,001	0,06	0,02	0,06	1,23	0,31	<0,001	0,20	0,10
Cl⁻	0,12	19,1	1,59	0,85	22,7	20,5	0,93	20,7	9,86	0,05	2,81	0,21	0,20	3,42	2,77	0,08	2,51	0,58
SO₄²⁻-S	0,01	3,40	0,42	0,16	0,95	0,34	0,01	17,6	3,89	<0,01	0,22	0,03	0,02	14,0	4,2	<0,01	0,41	<0,01
NO₃⁻-N	<0,003	9,0	0,36	0,06	3,39	2,44	0,02	4,0	0,24	<0,003	3,34	0,25	<0,003	0,01	<0,003	0,01	1,7	0,65
PO₄³⁻-P	<0,015	0,27	0,04	<0,015	0,3	0,04	<0,015	0,15	0,02	<0,015	0,03	0,02	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,32	0,03
HCO₃⁻	6,5	168	60,2	13,1	124	59,4	3,4	192	102	-	76,4	8,4	16,8	81,8	35,1	3,8	191	43,3
CO₃²⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	114	89,4	-	18,9	-
Na⁺	1,14	22,4	7,52	15,6	41,4	21,5	0,94	51,5	31,1	0,35	20,3	1,11	10,0	109	98,4	1,29	64,7	5,52
K⁺	1,17	4,3	3,01	2,47	4,26	3,08	0,56	2,15	0,89	0,98	3,31	2,01	0,17	2,80	0,34	0,35	5,56	2,64
Mg²⁺	0,28	16,0	2,87	0,98	3,7	1,64	<0,03	12,8	0,23	0,34	2,38	0,53	<0,03	0,10	<0,03	0,22	8,73	1,31
Ca²⁺	0,61	30,5	10,7	2,73	7,88	3,38	<0,05	36,1	19,2	0,35	8,59	0,86	0,74	19,4	0,94	0,22	23,5	5,17
SiO₂	11,8	61,7	45,5	18,7	47,2	43,7	9,9	42,0	32,6	14,0	26,5	20,8	41,8	57,8	50,7	19,0	75,5	31,9

Tabela 5.2. Resumo dos dados obtidos por sistema aquífero para elementos-traço (µg/L). N- número de amostras por sistema aquífero (incluindo duplicatas), Min- concentração mínima obtida, Max- concentração máxima obtida e Med- mediana dos valores.

	SAC (n = 41)			SASP (n = 5)			SAT (n = 8)			SAG (n = 6)			SASG (n = 5)			SAB (n = 14)		
	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med
Al	<0,4	240	<0,4	<0,4	8,56	3,53	<0,4	25,6	2,29	0,55	103	5,76	1,14	35,7	11,9	<0,4	35,8	1,99
As	<0,005	3,98	0,07	0,01	4,60	0,81	<0,005	3,73	0,87	<0,005	0,40	0,02	0,20	1,76	1,20	<0,005	0,23	0,08
B	<1,2	7,8	1,2	7,17	38,6	21,1	<1,2	19,7	6,49	<1,2	5,14	1,6	2,04	126	41,1	<1,2	11,6	<1,2
Ba	1,74	163	17,9	115	324	230	10,0	301	125	1,07	253	59,1	0,34	8,9	0,49	6,719	193	64,7
Be	<0,007	1,80	0,02	<0,007	0,38	<0,007	<0,007	0,03	<0,007	<0,007	0,26	0,05	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	0,13	0,04
Co	0,007	1,60	0,04	<0,006	2,12	0,04	0,02	0,31	0,07	0,01	2,29	0,28	<0,006	0,05	0,01	0,02	0,74	0,13
Cr	<0,01	4,00	0,28	0,02	0,34	0,31	0,03	0,43	0,16	0,68	4,81	1,35	0,11	2,9	0,17	1,16	72,6	17,4
Cs	<0,0005	3,15	0,11	0,02	0,42	0,03	0,11	0,36	0,23	0,01	0,22	0,08	<0,0005	0,01	0,004	<0,0005	0,37	0,01
Cu	<0,05	4,82	0,10	<0,05	0,51	0,13	<0,05	9,14	0,20	0,06	1,32	0,43	<0,05	1,53	0,22	<0,05	1,61	0,28
Fe	<1,6	179	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	<1,6	4,38	<1,6	<1,6	2,38	<1,6	<1,6	57,8	2,18	<1,6	66,2	<1,6
Ge	0,004	0,35	0,03	0,21	0,58	0,24	0,002	0,28	0,11	0,01	0,26	0,02	0,22	0,92	0,47	<0,001	0,26	0,09
Li	0,24	32,8	3,80	0,60	6,61	3,70	0,47	23,4	11,3	0,42	6,04	0,75	0,28	6,38	1,16	0,79	6,60	1,36
Mn	<0,03	785	0,91	0,05	15,2	0,53	0,12	4,52	1,96	<0,03	130	3,91	<0,03	0,56	0,18	<0,03	21,9	0,44
Mo	<0,004	15,8	0,10	0,029	3,77	0,57	0,01	5,63	2,56	<0,004	0,22	0,01	0,02	5,35	1,66	<0,004	0,24	0,006
Ni	<0,04	1,18	0,18	<0,04	3,58	<0,04	0,11	0,50	0,24	0,05	1,33	0,54	<0,04	0,16	<0,04	0,05	1,73	0,69
Pb	<0,002	0,76	0,01	<0,002	0,01	0,008	<0,002	0,66	0,02	0,006	0,12	0,03	0,00	0,03	0,009	<0,002	0,09	0,005
Rb	0,29	26,5	2,32	2,84	19,8	16,0	0,51	1,83	1,35	1,19	6,12	3,85	0,34	1,78	1,59	0,733	12,5	6,21
Sb	<0,001	0,54	0,16	0,004	0,23	0,10	0,04	0,97	0,18	0,10	0,42	0,19	0,05	0,55	0,25	0,002	0,48	0,14
Sr	6,83	458	75,7	40,2	98,8	45,5	1,82	805	407	7,73	383	20,5	3,08	78,1	23,7	3,35	457	115
Ti	<0,08	2,29	0,33	<0,08	0,64	0,22	<0,08	10,7	2,96	<0,08	0,21	0,11	0,27	8,77	2,26	<0,08	3,99	0,15
Tl	<0,0003	0,41	0,003	0,001	0,18	0,01	0,001	0,04	0,002	0,001	0,05	0,03	0,0003	0,002	0,0005	<0,0003	0,05	0,008
V	0,04	6,53	0,52	0,04	4,50	0,21	0,06	1,51	0,28	0,09	8,69	0,37	0,29	133	67,5	0,09	96,1	4,48
U	0,01	98,5	0,21	0,01	3,81	0,05	<0,002	3,37	0,05	0,02	0,74	0,04	0,003	1,23	0,21	<0,002	0,42	0,02
W	<0,001	1,57	0,005	0,005	0,06	0,03	<0,001	2,03	0,28	<0,001	0,03	<0,001	<0,001	0,249	0,04	<0,001	<0,001	<0,001
Y	<0,005	18,9	0,008	<0,005	0,07	<0,005	<0,005	0,10	0,02	0,007	3,60	0,03	<0,005	0,03	<0,005	<0,005	0,27	0,02
Zn	0,27	51,6	1,30	<0,1	13,4	1,65	0,27	10,5	1,88	0,29	5,45	1,52	<0,1	0,50	0,24	<0,1	1,98	0,60

As águas minerais do Estado de São Paulo são muito pouco a pouco mineralizadas (STD = 7-332 mg/L, mediana 79) conforme a classificação de Van der Aa (2003). Os valores de STD mais elevados são de águas do SASG (260-332 mg/L), os quais ainda podem ser considerados baixos. Estes resultados são compatíveis com a dissolução de rochas silicáticas. Valores mais elevados seriam encontrados em águas hospedadas por carbonatos, sulfatos ou rochas ricas em minerais haloides, que são mais susceptíveis a alteração (Freeze & Cherry 1979). Os maiores valores obtidos para as águas estudadas podem ser atribuídos ao seu maior grau de confinamento (item 5.7) e não ao litotipo hospedeiro. Ao contrário, as águas pouquíssimo concentradas analisadas (STD < 30 mg/L) podem ser resultado de tempo de circulação curto e, portanto, maior contribuição da água meteórica.

O pH da maior parte das amostras (53%) apresentou valores próximos ao neutro (6,5-7,5), porém com grande intervalo, desde águas ácidas (pH = 5,3; Itágua) a básicas (pH = 9,9; Minajén (Pço 213)). As águas ácidas (pH < 6) refletem condições mais rasas e de pouco tempo de residência, enquanto aquelas verdadeiramente básicas (pH > 9) indicam origem profunda. Quanto menor pH, maior será também a contribuição da água meteórica, mas, a medida a água flui pela rocha, a dissolução dos minerais consome essa acidez e, se não houver alguma fonte de recarga, a água subterrânea tenderá a ficar cada vez mais alcalina e concentrada (Freeze & Cherry 1979, Hem 1985).

Há um predomínio dos íons bicarbonato, sódio e cálcio nas águas estudadas, o que justifica os tipos bicarbonatada sódica, bicarbonatada cálcico-sódica, bicarbonatada cálcica e bicarbonatada mista como os mais presentes (Figura 5.2). Uma vez que os pontos de extração das águas minerais estudadas não estão próximos a zonas costeiras, excluindo-se assim a possibilidade de contribuição de água marinha, e as rochas hospedeiras da área de estudo não apresentam quantidades significativas de carbonatos, sulfatos ou haloides, o bicarbonato era o principal ânion esperado. Ele é produto da dissociação do ácido carbônico dissolvido na água a partir do dióxido de carbono atmosférico ou produzido no solo. Esse ácido produzirá HCO_3^- e H^+ , esse último que é consumido na reação de dissolução dos minerais da rocha hospedeira (Freeze & Cherry 1979). Os feldspatos (aluminossilicatos de sódio, cálcio e potássio) são um dos principais grupos de minerais presentes e por isso fornecem os principais cátions presentes nas águas. Secundariamente, há um grupo de águas cloretadas sódicas, bicarbonatadas cálcico-magnesianas, bicarbonatadas-sulfatadas sódicas e cloretadas magnesianas. As águas cloretadas, no entanto, também apresentaram valores importantes de nitrato (entre 21,7-71,2% da composição aniônica das amostras), por isso sugere-se que essa classificação seja apenas fruto de modificações de ordem antrópica.

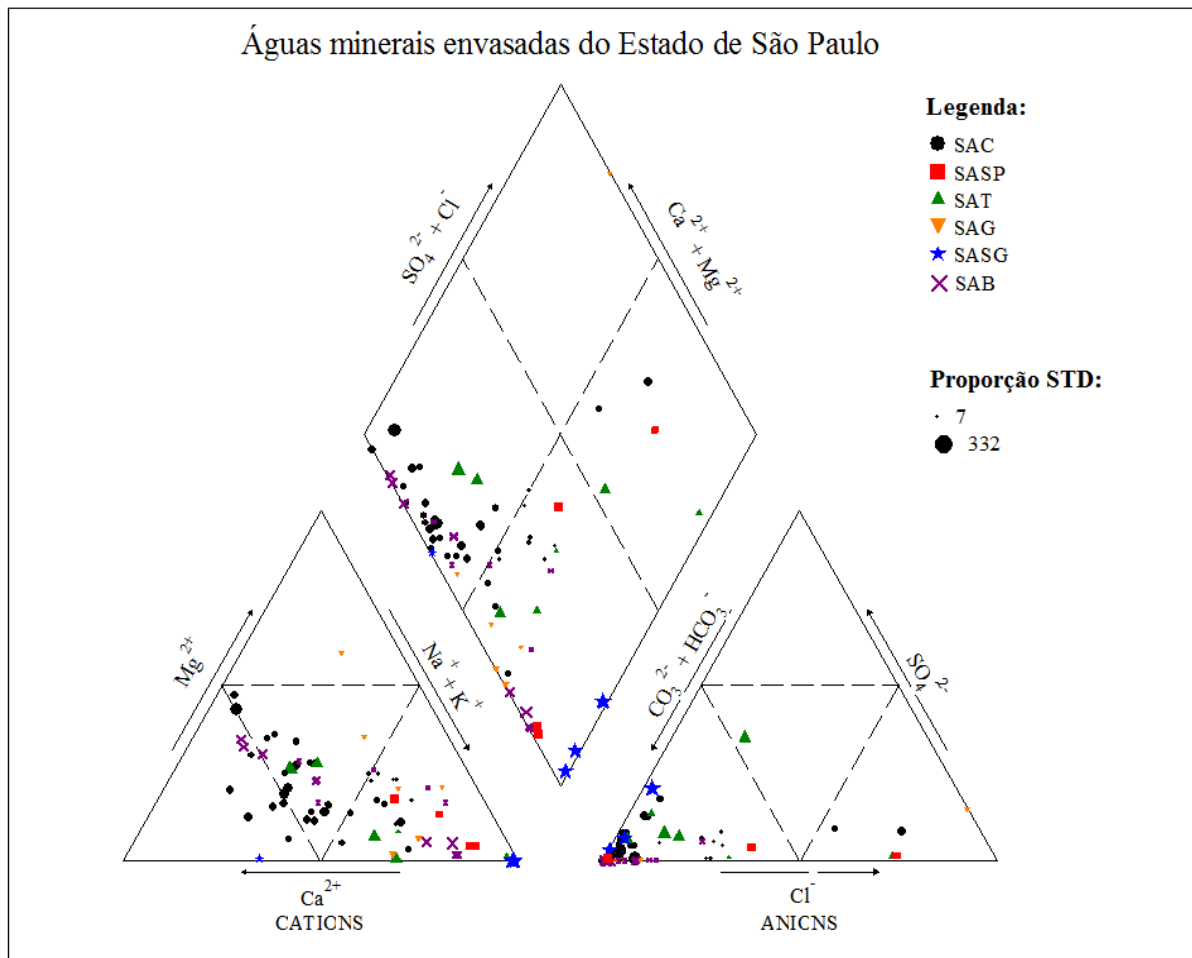


Figura 5.2. Diagrama de Piper com a composição das águas minerais estudadas.

É possível distinguir os sistemas aquíferos de acordo com suas proporções dos principais íons dissolvidos, em especial para os cátions, que são significativamente diferentes entre as unidades (Figura 5.3). Os resultados de sílica (9,9-76 mg/L, mediana de 40 mg/L) são relativamente elevados para as amostras em todos os sistemas aquíferos.

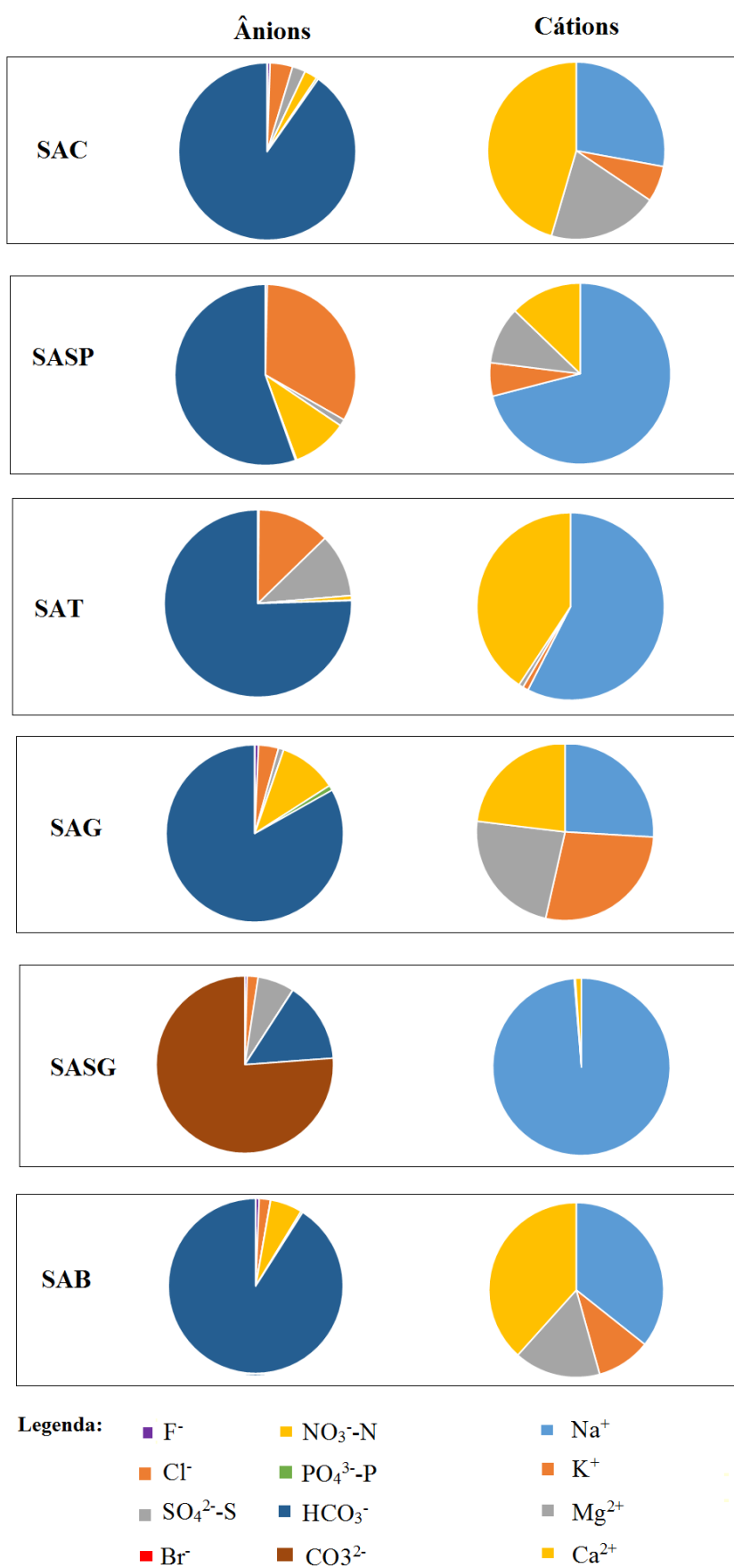


Figura 5.3. Distribuição dos principais íons dissolvidos de acordo com os diferentes sistemas aquíferos (resultados obtidos a partir das medianas de cada sistema aquífero).

Diferentes elemento-traço se destacaram dentro de cada unidade aquífera, o que será discutido mais detalhadamente nos tópicos seguintes, porém duas amostras, em especial, chamaram a atenção com relação ao seu conteúdo total de elementos-traço. Itágua e Aquaplus são águas de pH ácido (5,3 e 5,5, respectivamente) e pouco mineralizadas (108 e 30 mg/L de STD, respectivamente), o que é coerente com suas concentrações de principais íons dissolvidos. No entanto, ambas apresentaram valores consideráveis em diversos elementos-traço (e.g. Al e Mn), em contradição ao esperado para águas de baixo STD. Ao mesmo tempo, essas duas amostras se destacam dentro de seus respectivos sistemas aquíferos, uma vez que exibiram composições “exóticas”.

5.2.2. Comparação com outras compilações

O número de amostras deste estudo tenta representar a exploração de cada sistema aquífero. Dessa forma, há maior número de amostras do leste do estado, mas sem deixar de abranger de forma satisfatória o restante do território. DNPM (2015) faz uma caracterização nacional das águas minerais, ao mesmo tempo em que foca nas diferentes regiões brasileiras e em suas respectivas produções por estado. Bertolo *et al.* (2007) compilaram dados de rótulos dos vasilhames de águas envasadas de todo território brasileiro e as subdividiram em grupos de acordo com a principal geologia das rochas hospedeiras e processos geoquímicos atuantes, mais do que por sua localização geográfica. Szikszay & Teissedre (1981b), por sua vez, dão destaque para o Circuito das Águas Paulista, região metropolitana de São Paulo (RMSP), Campos do Jordão e Águas da Prata, além de alguns poucos exemplares do restante do Estado de São Paulo. Os autores coletaram as amostras estudadas diretamente das fontes. Misund *et al.* (1999) e Reimann & Birke (2010) estudaram água minerais por todo o continente europeu. Os últimos obtiveram seus dados diretamente de exemplares envasados. Quanto a Campos (1993), o autor estudou as águas subterrâneas do Estado de São Paulo stricto sensu, isto é, não trabalhou apenas com águas minerais ou envasadas como os demais autores.

Os dados de CE e STD obtidos são comparáveis aos reportados por Szikszay & Teissedre (1981b), Bertolo *et al.* (2007) e DNPM (2015) para águas minerais na área de estudo, mas são inferiores aos verificados em águas minerais engarrafadas na Europa (Misund *et al.* 1999, Birke *et al.* 2010, Demetriades 2010, Dinelli *et al.* 2010, Fugedi *et al.* 2010, Lourenço *et al.* 2010, Smedley 2010). Os dados de resíduo seco para águas subterrâneas no Estado de São Paulo reportados por Campos (1993), com 90% dos valores menores que 250 mg/L, são comparáveis aos das águas minerais paulistas consideradas no presente trabalho.

Enquanto a maior parte das amostras estudadas apresentou valores de pH ao redor do neutro, em DNPM (2015) os valores de pH reportados para a área de estudo tendem a valores superiores a 7. Já Szikszay & Teissedre (1981b) observaram principalmente amostras de pH entre 4,7 e 5,3, com exceção das águas de Águas da Prata ou aquelas em contato com diabásios da FSG, que apresentaram pH neutro e alcalino, respectivamente.

Segundo Szikszay & Teissedre (1981b), as águas minerais do Estado de São Paulo são, sobretudo, bicarbonatadas magnesianas a cálcico-magnesianas. No seu estudo, Campos (1993) classificou como bicarbonatadas 88% das águas subterrâneas do estado, das quais 47% corresponderiam a bicarbonatadas cálcicas, seguida das bicarbonatadas sódicas e bicarbonatadas cálcico-magnesianas principalmente. O bicarbonato também foi ânion predominante encontrado no presente trabalho, mas o sódio se destacou mais do que apontado por Szikszay & Teissedre (1981b).

Em oposição aos altos teores de sílica medidos (9,9-76 mg/L, com 40 mg/L de mediana), Reimann & Birke (2010) observam baixo conteúdo de sílica nas águas minerais europeias (mediana de 13,9 mg/L). Bonotto (2016) também verificou valores relativamente elevados de sílica para águas subterrâneas utilizadas em SPA nos estados de São Paulo e Minas Gerais (6,7 a 63,5 mg/L) em comparação a águas envasadas europeias e Lazzerini & Bonotto (2014) encontraram valores importantes de Si (média de 26,4 mg/L, Lazzerini 2013 *apud* Lazzerini & Bonotto 2014) em águas subterrâneas brasileiras quando comparados à média mundial.

No entanto, Szikszay & Teissedre (1981b) encontraram para mesma região deste estudo concentrações baixas de sílica (1,1 a 13 mg/L), das quais os maiores valores estariam associados às amostras provenientes de rochas sedimentares. Esta associação não foi confirmada para os dados deste trabalho. Uma hipótese que poderia explicar os menores valores de sílica encontrados por Szikszay & Teissedre (1981b) seria que os valores de pH mais baixos proporcionariam menores concentrações de sílica. Neste trabalho, as concentrações de sílica não apresentaram correlação com os valores de pH. Além disso, ao longo dos anos, o emprego de técnicas analíticas mais precisas possibilita obter resultados mais acurados. Dessa forma, a diferença entre os valores medidos neste estudo e os de Szikszay & Teissedre (1981b) pode apenas ser um reflexo das diferenças nas técnicas analíticas utilizadas em cada estudo. A sílica também é mais solúvel com o aumento da temperatura, o que leva águas termais a apresentarem concentrações mais altas do composto. No entanto, isso também não se aplica neste estudo, uma vez que as amostras coletadas são provenientes de fontes frias (< 25°C) ou hipotermas (25-33°C). Os feldspatos constituem uma

das mais importantes fontes de Si para as águas, pois, além de mais susceptíveis ao intemperismo do que outros minerais mais ricos em sílica, como o quartzo, são bastante abundantes na crosta. Logo, como as rochas hospedeiras da área tem significativo conteúdo de feldspato, sugere-se que as maiores concentrações medidas para sílica sejam produto do intemperismo do mineral.

5.3. Sistema Aquífero Cristalino (SAC)

5.3.1. Principais características

A maior parte das águas minerais do SAC apresentaram pH em torno do neutro e STD < 150 mg/L. São do tipo bicarbonatadas, mas com proporções variáveis de cálcio, sódio e magnésio, caracterizando a presença de águas bicarbonatadas cálcicas, bicarbonatadas sódicas, bicarbonatadas cálcico-sódicas, bicarbonatadas cálcico-magnesianas e bicarbonatadas mistas (Figura 5.4).

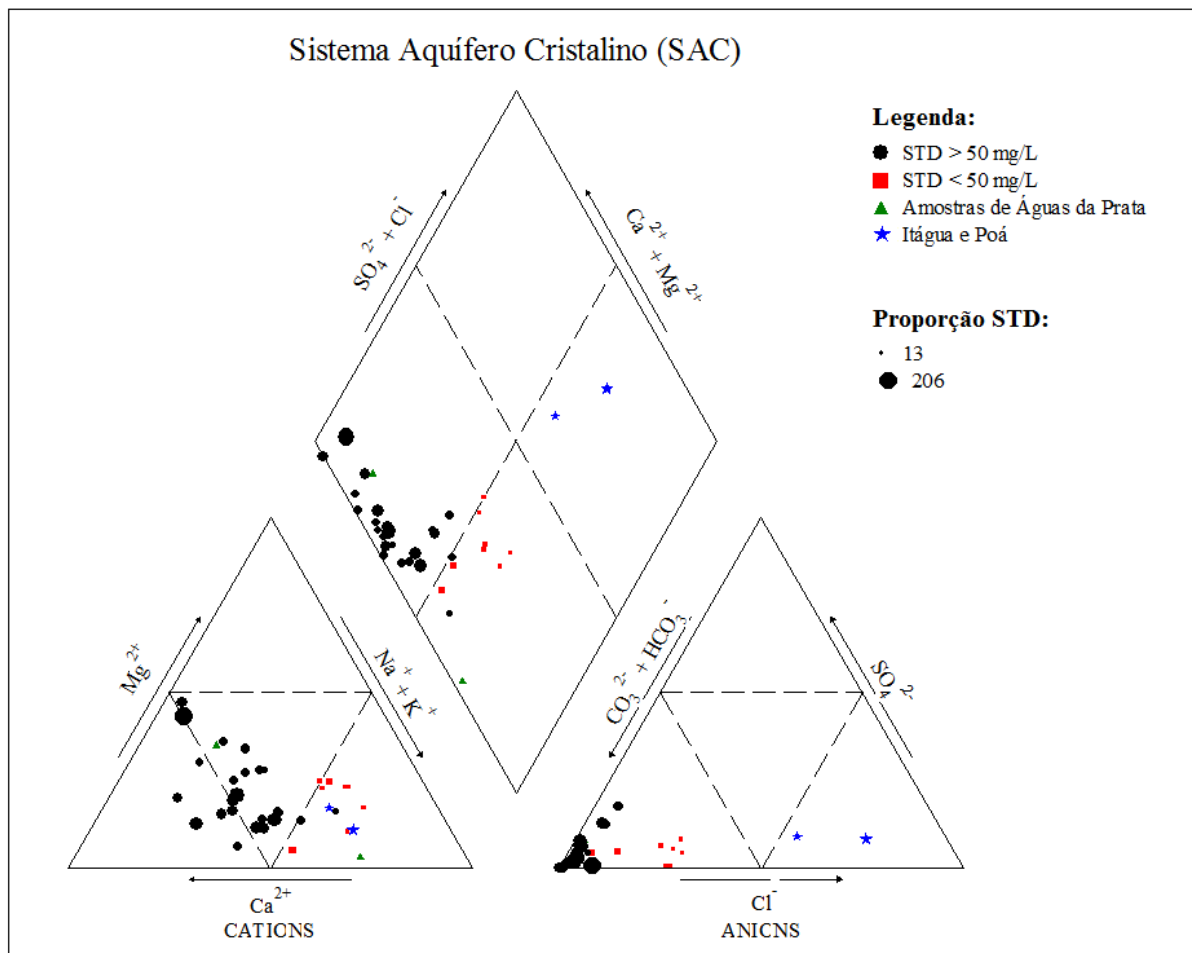


Figura 5.4. Diagrama de Piper com a composição das águas minerais do SAC.

O SAC é a unidade aquífera de maior heterogeneidade litológica no Estado de São Paulo. Mas, independentemente dos litotipos hospedeiros, relações entre pH e STD com os principais íons dissolvidos mostraram que as águas com valores mais baixos de STD são mais ácidas e sódicas, enquanto as mais mineralizadas apresentaram maiores valores de pH e são mais cálcicas (Figura 5.5). As concentrações proporcionais de nitrato também foram mais elevadas nas amostras menos mineralizadas (Figura 5.5), o que marca uma maior vulnerabilidade dessas.

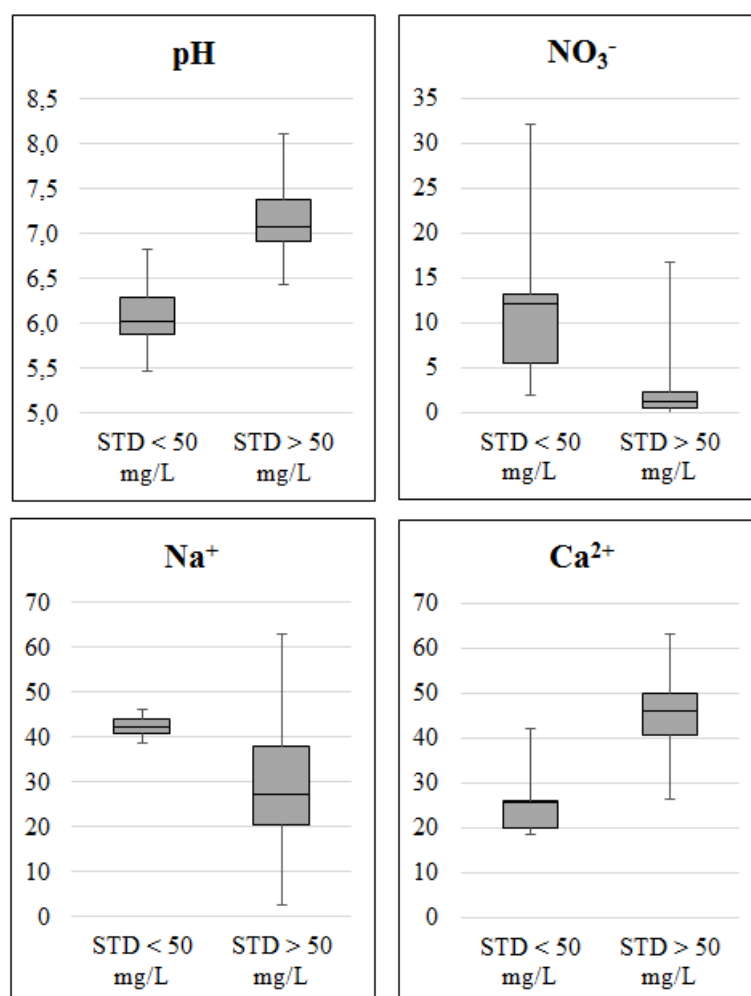


Figura 5.5. Box Plots para amostras do SAC de acordo com os valores de STD. Exceto para pH, valores expressos em porcentagem calculada a partir das concentrações em meq/L.

Duas amostras (Itágua e Poá) não se enquadram nas generalizações acima. Elas apresentaram concentrações de cloreto relativamente elevadas (>10 mg/L), portanto foram classificadas como cloretadas sódicas (marcada por estrelas azuis na Figura 5.4). Teores mais elevados de nitrato nestas amostras sugerem que a distinção observada seria produto de contribuição de origem antrópica. Por isso, tais amostras foram excluídas das estatísticas para

as interpretações anteriores sobre as relações entre composição, pH e STD. Outras amostras (Pilar, Inno Vitta, Klarina, Minabella e Mata Atlântica) também apresentaram valores um pouco superiores de cloreto, porém não altos o suficiente para interferir na sua classificação. Elas são águas provenientes de nascentes, bicarbonatadas sódicas e, com exceção da Minabella, com nitrato representando entre 11 e 32% dos ânions presentes em cada amostra.

5.3.2. Dedução rocha-fonte

Bertolo *et al.* (2007) correlacionaram as características das águas minerais com profundidade e tempo de residência dos fluxos e concluíram que águas mais sódicas, menos mineralizadas e ácidas seriam mais superficiais e de curto tempo de residência, enquanto as mais cálcicas, mais concentradas e de maior pH seriam mais profundas e de maior tempo de residência. Esta relação com a profundidade não foi confirmada para as águas minerais do SAC, uma vez que algumas amostras bastante cálcicas provinham de nascentes e outras sódicas eram de poços com mais de 100 m de profundidade. No entanto, Bertolo *et al.* (2007) também identificaram que para o Escudo Sudeste e para a Bacia do Paraná havia maior variabilidade nos valores de pH e STD com a profundidade, a qual poderia estar associada a nascentes drenando fluxos de circulação profunda e poços de maiores profundidades de extração contendo filtros em profundidades rasas.

As relações iônicas de Hounslow (1995) ($\text{SiO}_2/\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-$; $\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-/\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-+\text{Ca}^{2+}$; $\text{Na}^+/\text{Na}^++\text{Cl}^-$; $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+}+\text{SO}_4^{2-}$) calculadas para as amostras do SAC indicaram intemperismo de plagioclásio e de minerais máficos, o que condiz com a composição das rochas. O plagioclásio de granitos e gnaisses, principais litotipos presentes, contribui com o maior volume de cálcio, sódio e sílica dissolvidos, enquanto a biotita (piroxênios e anfibólios, secundariamente) é fonte de magnésio e, em menor proporção, o feldspato potássico e a biotita fornecem o potássio. Algumas amostras também apontaram troca iônica. O intemperismo de rochas de composição granítica resulta na formação de argilominerais, que promovem processos de troca iônica, porém provavelmente em menor intensidade do que em outros sistemas aquíferos (item 5.7). Além disso, a razão de $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}$ indica que prevalece a dissolução de minerais ácidos, conforme esperado para rochas de composição granítica.

Freeze & Cherry (1979) indicam que, em geral, águas hospedadas por rochas cristalinas ricas em quartzo e feldspato apresentam pH entre 7 e 8 e bicarbonato da ordem de algumas dezenas a centenas de mg/L. Os autores explicam que abaixo do nível da água, na zona saturada, não há reposição significativa de CO_2 , logo todo o H^+ produzido é consumido

pelas reações de dissolução dos silicatos, aumentando pH e bicarbonato. Sulfato e cloreto não aparecem em quantidades suficientes nas rochas cristalinas silicáticas para formar fácies ricas nesses íons. De fato, a maioria das amostras estudadas do SAC apresentam $\text{pH} > 6,7$ e bicarbonato como ânion principal, conforme comentado no item 5.3.1. Aquelas amostras mais ácidas e com menores teores de bicarbonato são provenientes, principalmente, de nascentes, isto é, na zona subsaturada, onde há constante produção de H^+ (Freeze & Cherry 1979).

Algumas amostras (Pilar, Inno Vitta, Klarina, Minabella, Mata Atlântica e, principalmente, Itágua e Poá) apontaram influência de água do mar ($\text{HCO}_3^-/\sum \text{ânions}$). Uma vez que nenhuma delas tem proximidade com a costa para justificar contribuição de origem marinha ou estão em contato com litologias muito reativas (como haletos), atribui-se este resultado à presença de nitrato e cloreto antrópicos. Hounslow (1995) estabeleceu as relações iônicas com base em ambientes naturais, ou seja, não previu modificações por introdução de elementos via antrópica. Além disso, as amostras mencionadas provêm de nascentes, as quais são mais vulneráveis. Uma exceção é a água Minabella, cujas baixas concentrações de nitrato não indicam acréscimos via antrópica. Como se trata de águas muito pouco mineralizadas, mesmo adições pequenas destas espécies, de origem antrópica ou natural, podem modificar a razão e produzir uma falsa interpretação. Aspectos adicionais sobre a qualidade das águas, como possíveis contribuições antrópicas e seus elementos rastreadores serão abordados no item 5.9.

Para uma amostra (Pureza Vital (SP)) algumas relações iônicas calculadas ($\text{SiO}_2/\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$; $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- / \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+}$; $\text{Na}^+ / \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) geraram valores negativos e interpretações não esperadas (como erro de análise). A interpretação de erro de análise também foi obtida no cálculo com os valores disponíveis no rótulo da mesma amostra. Esses resultados foram atribuídos à concentração de cloreto obtida, a qual é uma das mais elevadas do sistema aquífero. Tal concentração não é acompanhada de valores mais elevados de nitrato, no entanto não se exclui a possibilidade de sua fonte ser antrópica. Neste caso, uma hipótese seria a de que este cloreto é um resíduo do processo de desinfecção das garrafas.

5.3.3. Comparação com a literatura

Bertolo *et al.* (2007) dividem as águas do SAC em dois grandes grupos litológicos, com fontes influenciadas por granitos e por gnaisses, esses, por sua vez, subdivididos em gnaisses tipo 1 e 2. Tal abordagem não foi seguida neste trabalho, porém foi possível observar semelhanças entre a composição das águas de gnaisses dos tipos 1 e 2 de

Bertolo *et al.* (2007) com as de menor e de maior mineralização, respectivamente, do presente estudo.

O município de Águas da Prata apresenta rochas alcalinas do maciço de Poços de Caldas e águas com características particulares, como altos conteúdos de STD, sódio, fluoreto e sulfato. As águas amostradas (Prata e Platina) não exibiram tal padrão, pelo contrário, ambas se mesclaram entre as demais dos dois grupos descritos anteriormente. Segundo informações extraídas de DNPM (2015), águas da marca Prata são extraídas de dois tipos distintos de fontes, as hospedadas por tinguaitos e as hospedadas por metarenitos. A amostra coletada apresenta características composicionais do último litotipo. Por outro lado, segundo DNPM (2015) a fonte Platina ocorre em área de fonolitos, leptinolitos e migmatitos, mas a amostra analisada não apresenta as características de água que interage com essas rochas. Sítio eletrônico da marca informa a exploração de duas novas fontes produtoras de “águas mais leves”, o que possivelmente explica as diferenças observadas e indica que a localização das novas fontes se encontra em outros litotipos que não os alcalinos. Bertolo *et al.* (2007) descrevem as amostras de águas minerais provenientes de Águas da Prata como águas fortemente bicarbonatadas sódicas, de elevado STD e quantidades apreciáveis de sulfato e flúor. Já Szikszay & Teissedre (1977b) identificam dois tipos principais de fontes na cidade, as de rochas alcalinas, com pH neutro e alto teor de sólidos dissolvidos, e as de arenitos, com pH ácido e baixo teor de sólidos dissolvidos. As amostras do presente estudo se assemelham às do segundo grupo descrito por Szikszay & Teissedre (1977b), exceto pelo pH.

As onze amostras analisadas provenientes da RMSP (Itágua, Poá, Pilar, Inno Vitta, Rocha Branca, Mata Atlântica, Pureza Vital (SP), Crystal del Rey, Crystal Vida, Serra do Cafezal e Frescca) são predominantemente bicarbonatadas sódicas, com pH ácido a neutro (5,3-7,5) e amplo intervalo de CE (20-317 $\mu\text{S}/\text{cm}$). As águas da RMSP estudadas por Szikszay & Teissedre (1977a) são ácidas (pH entre 4,7-5,5), pouquíssimo mineralizadas (24-58 $\mu\text{S}/\text{cm}$, exceto uma, com CE = 107 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e predominantemente bicarbonatadas mistas a magnesianas. Comparativamente, os valores de sílica dos dois estudos também são bastante distintos (11,8-61,7 mg/L para este estudo e 1,1-4,1 mg/L em Szikszay & Teissedre 1977a), mas, neste caso, conforme discutido acima (item 5.2.2), essa divergência pode ser apenas um artefato causado pelas diferentes técnicas analíticas aplicadas em cada caso. Quatro fontes deste contexto (equivalentes às marcas Pilar, Inno Vitta, Mata Atlântica e Poá) foram abrangidas por ambos os trabalhos. Apenas Pilar e Inno Vitta mostraram semelhanças.

A amostra Minalba, proveniente de Campos do Jordão, apresentou pH neutro (7,5), STD (118 mg/L) um pouco acima da mediana do SAC, o segundo maior teor de

magnésio do sistema aquífero e foi classificada como bicarbonatada cálcica-magnesiana. As relações iônicas calculadas apontaram dissolução de silicatos. Szikszay & Teissedre (1979) indicam influência de dolomito para a água da mesma fonte. Da mesma forma, Bertolo *et al.* (2007) mencionam, para a mesma área, águas semelhantes às aquelas em contato com mármore dolomíticos do grupo Açungui no Paraná, com predomínio de intemperismo de carbonatos e precipitação de calcita e dolomita. Apesar das diferenças entre os trabalhos, calcários e dolomitos são litotipos encontrados na região de Campos do Jordão, o que corresponde às interpretações de Szikszay & Teissedre (1979) e Bertolo *et al.* (2007).

Quatro amostras dos SAC (Bioleve, Acquiíssima, Lindoya Original e Água Fria) provenientes do Circuito Paulista das Águas, que abrange os municípios de Lindóia, Águas de Lindóia, Amparo, Socorro, Serra Negra, Monte Alegre do Sul, Holambra, Pedreira e Jaguariúna, foram analisadas. Estas amostras apresentaram composição semelhante, com pH próximo ao neutro (6,8-7,4), baixo conteúdo STD (62-186 mg/L) e foram classificadas como bicarbonatadas mistas. As águas minerais de Lindóia e Águas de Lindóia estudadas por Yoshinaga (1990) possuem valores de pH e a classificação segundo Piper similar, porém a salinidade é menor. No seu estudo, Yoshinaga (1990) obteve $rK/rNa > 1$, $rNa/rCa < 1$ e i.t.b. (índice de troca de bases) negativo. Essas razões indicam intemperismo incipiente, menor tempo de residência e maior influência de água de infiltração. Em Lindóia e Águas de Lindóia, as nascentes surgem diretamente de fraturamentos e zonas de fraqueza da rocha e a água ascendente provém do meio fraturado (não do manto de intemperismo) (Yoshinaga 1990). Uma possível explicação para a maior salinidade das águas do presente estudo em comparação aos dados de Yoshinaga (1990) é a de que a água esteja ascendendo de regiões com maior tempo de circulação. Já as amostras de águas estudadas por Szikszay & Teissedre (1978) extraídas na mesma região (Lindóia, Águas de Lindóia, Serra Negra, Amparo, Socorro, Monte Alegre do Sul, Itapira e Valinhos) apresentam STD semelhante (38-220 mg/L), porém com menor pH (4,7-5,7) e a classificação Piper foi mais abrangente, ocorrendo águas bicarbonatadas cálcicas, bicarbonatadas magnesianas, bicarbonatadas sódicas, bicarbonatadas mistas, cloretadas sódicas, cloretadas mistas e mistas. Os valores de sílica (33-49 mg/L) obtidos neste estudo também foram bastante superiores aos de Szikszay & Teissedre (1978) (4,2-8,0 mg/L) (no entanto isto pode ser atribuído a divergências analíticas apenas, item 5.2.2). Os resultados mais discrepantes entre os estudos são para a fonte da água Lindoya Original, São Jorge, que nas amostras deste trabalho tinham pH neutro (6,8 e 7,4), valores ligeiramente maiores de STD (186 e 151 mg/L) e foi classificada como bicarbonatada

mista, ao passo que Szikszay & Teissedre (1978) mencionam pH de 5,3, STD de 62 mg/L e classificação da fonte como cloretada mista.

5.3.4. Águas minerais vs águas subterrâneas

Os resultados obtidos para as águas minerais consideradas são semelhantes aos de Campos (1993), cujos dados de águas subterrâneas do SAC apresentam um amplo intervalo de pH (5,1-9,0), baixos valores de STD (< 250 mg/L) e bicarbonato, cálcio e sódio como íons dominantes.

Estudos pioneiros de caracterização das águas subterrâneas do Estado de São Paulo foram publicados entre 1974 e 1981 pelo Departamento de Água e Energia Elétrica (DAEE). Nestes, a área do estado foi subdividida em 11 regiões administrativas (Grande São Paulo, Santos, São José dos Campos, Sorocaba, Campinas, Ribeirão Preto, Bauru, São José do Rio Preto, Araçatuba, Presidente Prudente e Marília). As amostras de água mineral do SAC estudadas correspondem às regiões administrativas de Campinas (DAEE 1981a), Sorocaba (DAEE 1981b) e São José dos Campos (DAEE 1977). As características das águas minerais assemelham-se às das águas subterrâneas descritas pelo DAEE, ou seja, águas de pH ácido a neutro (4,8-7,7), baixa condutividade elétrica (< 260 μ S/cm) e principalmente dos tipos bicarbonatada cálcica e bicarbonatada sódica.

5.4. Sistema Aquífero São Paulo (SASP)

5.4.1. Principais características

As amostras estudadas são pouco concentradas (STD = 76-138 mg/L) e de pH ligeiramente ácido a neutro (6,0-7,6). Quanto à composição química principal, elas podem ser agrupadas em duas categorias: águas fortemente bicarbonatadas sódicas (SP I) e águas sódicas com maior presença de cloreto (SP II) (Figura 5.6). Ba é um elemento-traço de concentração mais elevada em todas as amostras deste sistema aquífero (115-324 μ g/L).

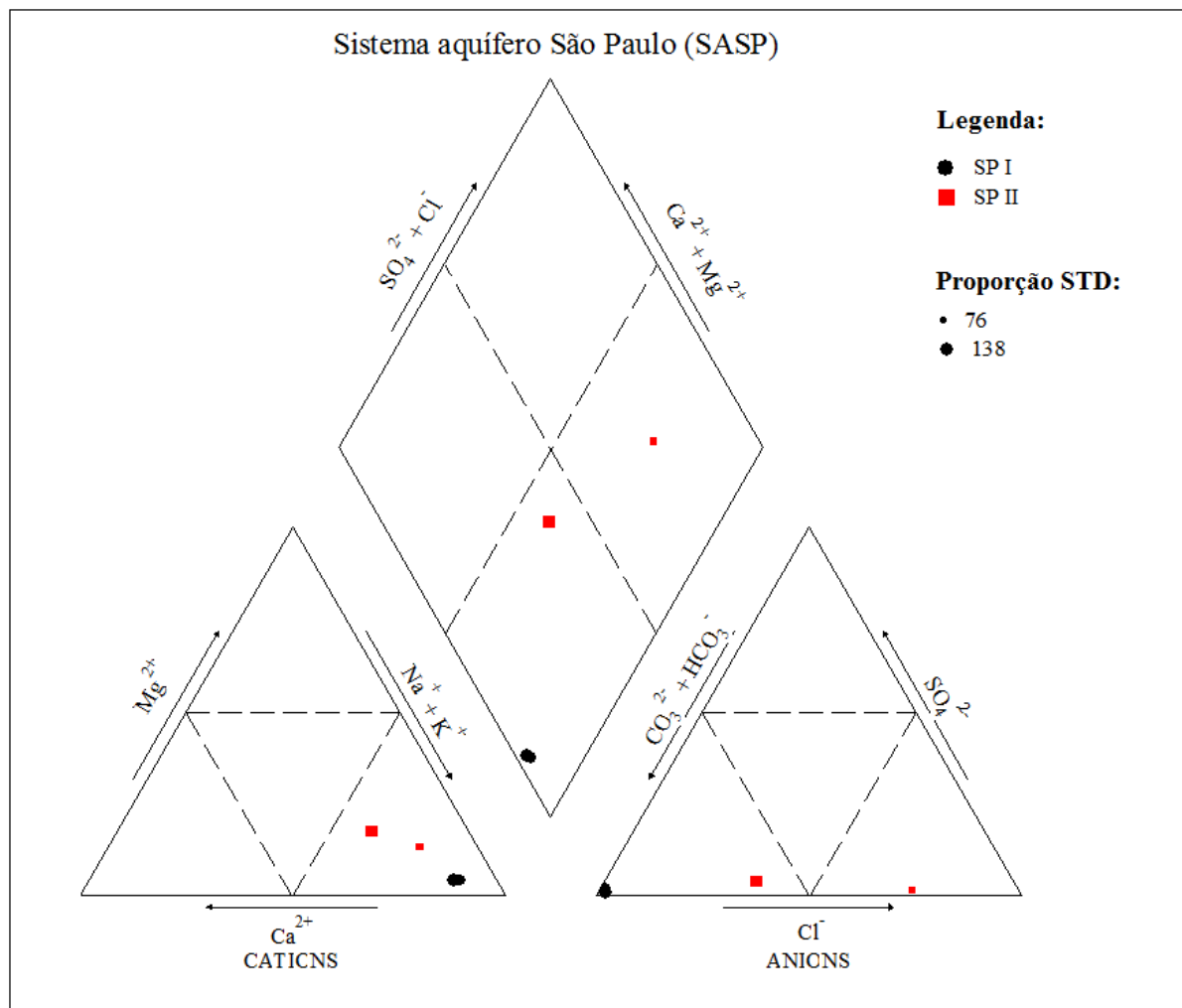


Figura 5.6. Diagrama de Piper com a composição das águas minerais do SASP.

Além de suas características composicionais, os dois subgrupos acima também se distinguem pela profundidade de extração das águas. As águas do subgrupo SP I, que compreendem as amostras Crystal (MC), se originam de poços com, praticamente, o dobro de profundidade (252 e 291 m) das águas do subgrupo SP II (124 e 152 m), formadas pelas amostras Petrópolis Paulista e Cristalina. Porém, não é possível justificar as diferenças de composição química observadas com base nas diferenças de profundidade. Uma vez que as amostras do SP II contêm concentrações significativas de nitrato ($\text{NO}_3\text{-N}^- = 2,4; 3,4 \text{ e } 3,4 \text{ mg/L}$), infere-se que as águas deste subgrupo possuem contribuição de fonte antrópica. Elas são extraídas em área densamente urbanizada e, portanto, de maior vulnerabilidade.

5.4.2. Dedução rocha-fonte

As relações iônicas calculadas para as amostras do SASP demonstraram várias características em comum entre elas, como o intemperismo de silicatos e sem influência de carbonatos ou sulfatos, como era esperado. Porém também há alguma diferenciação entre os subgrupos definidos no item anterior.

Enquanto as amostras do subgrupo SP I indicaram troca catiônica como fonte de sódio ($\text{SiO}_2/\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$), as do subgrupo SP II apontaram intemperismo de albita e minerais ferromagnesianos. O arcabouço geológico do SASP é rico em argilas. A Formação Resende, a qual compõe mais de 80% do preenchimento da Bacia Sedimentar São Paulo, apresenta como composição mineralógica predominante das argilas o grupo das esmectitas (Riccomini & Coimbra 1992), estas conhecidas por sua alta capacidade de troca catiônica (CTC), o que suporta a indicação de troca iônica para o SP I. Interpretação semelhante foi feita por Bertolo *et al.* (2007). As conclusões obtidas para o subgrupo SP II basearam-se nos maiores valores de cloreto antrópico ($\text{Cl}^- = 20,5; 22,7 \text{ e } 22,7 \text{ mg/L}$).

A relação $\text{HCO}_3^-/\sum \text{ânions}$ apontou intemperismo de rochas silicáticas para o as águas do subgrupo SP I e presença de água do mar para as do subgrupo II. Mais uma vez, a interpretação para as amostras do subgrupo SP II resulta do acréscimo de cloreto e nitrato antrópicos, uma vez que não há outra fonte (proximidade do mar ou presença de salmouras com sais altamente solúveis) que justifique maiores concentrações desses ânions.

A relação $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- / \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+}$ indicou intemperismo de plagioclásio improvável para o SP I e intemperismo de plagioclásio provável para o SP II. A Formação Resende é marcada por areias mineralogicamente imaturas, com teores elevados de feldspatos (Yassuda *et al.* 1992), de acordo com a dedução obtida para o SP II. É possível que o feldspato presente seja mais evoluído, isto é, mais rico em sódio. Logo, a contribuição de cálcio para o sistema seria pequena e o valor da razão citada fica mais próximo de 1, indicando o intemperismo de plagioclásio improvável para o subgrupo SP I.

O Ba costuma apresentar fontes geogênicas mais importantes do que as de origem antrópica (Reimann & Caritat 1998), no entanto, este parece não ser o caso observado para as amostras do SASP. Em assembleias sedimentares, o Ba ocorre principalmente em feldspato, calcita ou adsorvido em argilominerais. O SASP apresenta quantidades significativas de feldspatos e argilominerais potenciais para realização de troca iônica, porém foram verificadas correlações positivas entre Ba e $\text{NO}_3\text{-N}$ ($r = 0,80$) e Ba e Cl ($r = 0,86$), sugerindo origem antrópica para o elemento, possivelmente por infiltração de esgoto. Interpretação semelhante encontra-se em Tavares *et al.* (2014) para águas do SAB. As correlações, todavia,

foram calculadas com base em poucas amostras, o que poderia consistir em um número pequeno para estabelecer os valores de r .

5.4.3. Comparação com a literatura

Os dados composicionais do subgrupo SP I assemelham-se aos encontrados em Bertolo *et al.* (2007) para águas minerais extraídas do SASP, enquanto as do subgrupo SP II diferenciam-se pela presença de íons atribuídos à fonte antrópica.

A maioria das amostras de águas minerais na RMSP estudadas por Szikszay & Teissedre (1977a) é extraída de rochas cristalinas. Uma amostra, sob influência dos sedimentos terciários da Bacia São Paulo, apresenta valor de STD de 80 mg/L, o qual encontrar-se no intervalo dos valores de STD deste estudo (76-138 mg/L). No entanto a classificação Piper (bicarbonatada magnesiana) da amostra de Szikszay & Teissedre (1977a) é distinta das deste estudo. Os autores encontraram valores mais elevados de cloreto e sulfato para a amostra da Bacia São Paulo em comparação as amostras do sistema cristalino. Eles atribuem tais valores mais elevados ao contexto sedimentar. Também foram verificados neste trabalho valores significativos de cloreto para o subgrupo SP II, porém como indicativo de origem antrópica e não de ocorrência natural. Os valores de sulfato deste estudo não apresentam correspondência com o de Szikszay & Teissedre (1977a).

5.4.4. Águas minerais vs águas subterrâneas

Parisot & Rebouças (1983) dividem 47 amostras de águas subterrâneas do município de São Paulo em dois tipos, as do aquífero sedimentar e as do aquífero cristalino. As primeiras, classificadas como bicarbonatadas sódicas, também contém cloreto, mas são pouco mineralizadas (3-45 mg/L). As amostras do aquífero cristalino são águas do tipo bicarbonatadas cálcico-sódicas e mais mineralizadas (80-500 mg/L). As amostras do SASP deste estudo apresentaram valores de STD (76-138 mg/L) que se assemelham às águas do aquífero cristalino de Parisot & Rebouças (1983), mas a classificação pelo diagrama de Piper foi semelhante às do aquífero sedimentar.

As amostras da porção sedimentar estudadas por Parisot & Rebouças (1983) circulam pelas rochas da Formação São Paulo e por sedimentos aluvionares recentes e se restringem à porção oriental da Bacia São Paulo. Parisot & Rebouças (1983) justificam os baixos valores de sólidos dissolvidos pela assembleia mineral (quartzo e produtos residuais de alteração de rochas pretéritas) pouco reativa das rochas encaixantes e os elementos dissolvidos como provenientes das águas de infiltração e do solo. Os perfis geológicos das

fontes das águas deste estudo, localizadas nas porções oriental e ocidental da Bacia São Paulo, não foram analisados, porém as relações iônicas (item 5.4.2) apontaram dissolução de plagioclásio para algumas amostras.

Segundo CETESB (2013), as águas do SASP têm pH ao redor do neutro e CE < 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e são predominantemente bicarbonatadas sódicas, características semelhantes as encontradas para as amostras desse sistema aquífero neste estudo. A maior diferença observada foi no conteúdo mais elevado de cloreto para as amostras do SP II deste estudo, porém tais valores também foram atribuídos como de origem antrópica.

Em DAEE (1975), as águas subterrâneas da RMSP são avaliadas quanto à sua qualidade e adequação para diferentes propósitos (potabilidade, agrícola, industrial). A ausência de dados composicionais não permitiu compará-las às deste trabalho.

5.5. Sistema Aquífero Tubarão (SAT)

5.5.1. Principais características

As amostras de águas minerais do SAT apresentaram baixos valores de STD (7-260 mg/L, com 200 mg/L de mediana), mas são alguns dos maiores medidos (apenas superados pelos do SASG, como será visto no item 5.7). O SAT se destaca por exibir várias medianas superiores às dos demais sistemas aquíferos (Tabela 5.1), em especial para sódio, cloreto e sulfato. Sr e Ba são elementos-traço abundantes.

O SAT abrange águas de pH aproximadamente neutro (6,9-7,5) e STD superiores a 140 mg/L, exceto para amostras extraídas a profundidades mais rasas (até 20 m de profundidade), que são mais ácidas (pH < 6) e bem pouco mineralizadas (STD < 40 mg/L). As águas são predominantemente bicarbonatadas sódicas e subordinadamente bicarbonatadas mistas, cloretadas sódicas e bicarbonatadas-sulfatadas sódicas (Figura 5.7).

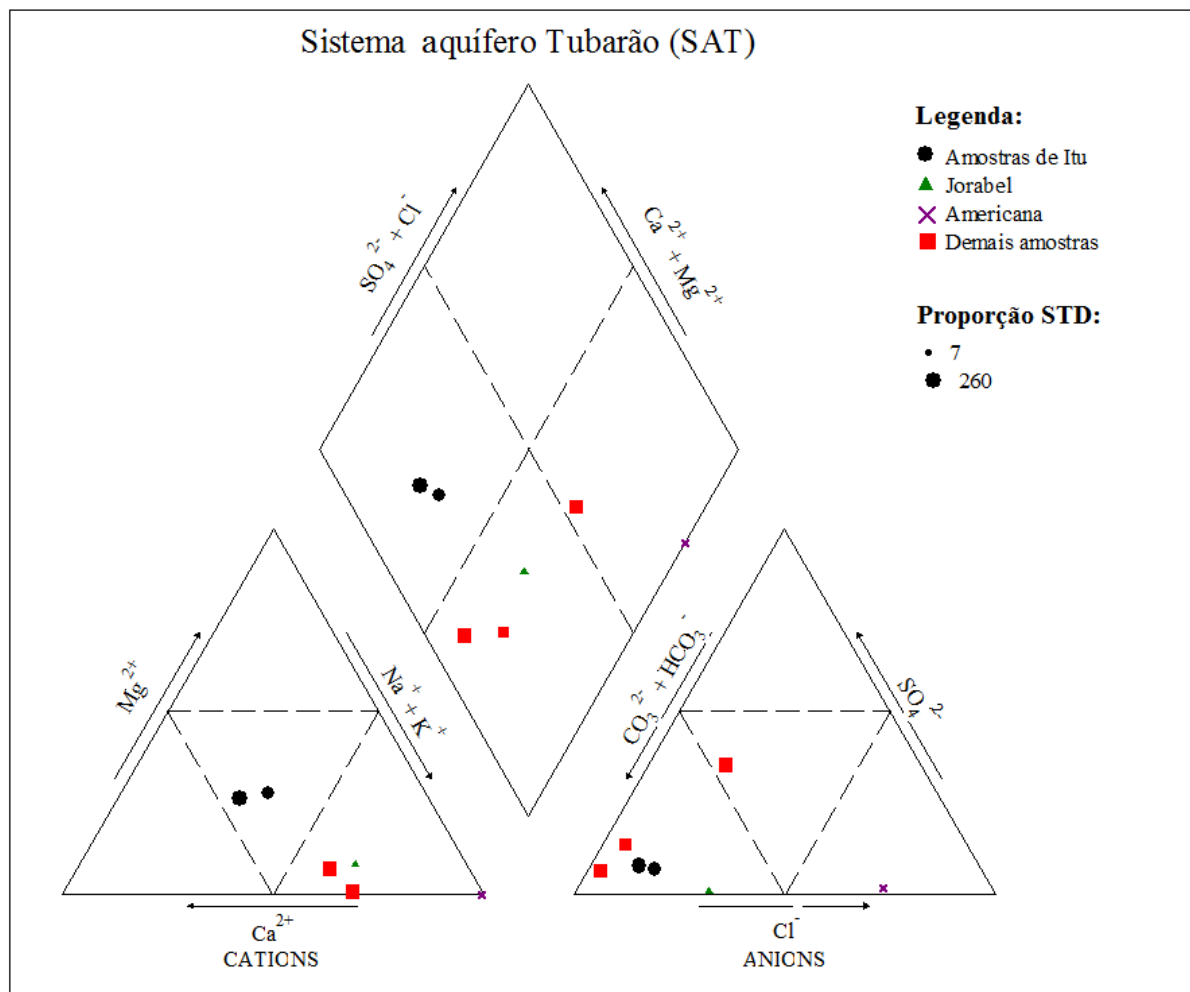


Figura 5.7. Diagrama de Piper com a composição das águas minerais do SAT.

Individualmente, as amostras provenientes de Itu (Schin) apresentaram maiores concentrações de cálcio (22,8 e 36,1 mg/L) e, principalmente, de magnésio (10,4 e 12,8 mg/L) do que as demais águas analisadas do mesmo sistema aquífero. Para as amostras provenientes de Americana foi verificada uma relação positiva entre sólidos totais dissolvidos e teores de sulfato e cloreto com a profundidade de extração.

Além disto, duas amostras (marcas Jorabel e Americana) exibiram valores nitrato destacados. A concentração de $\text{NO}_3\text{-N}$ (0,43 mg/L) na água Jorabel é baixa, no entanto, proporcionalmente importante (27%), pois se trata de uma água pouquíssimo mineralizada. Já a amostra da água Americana apresentou concentração de $\text{NO}_3\text{-N}$ elevada (3,1 mg/L, em um STD de 36 mg/L). Estes valores sinalizam indícios de contribuição antrópica, mostrando que a classificação como cloretada sódica para a amostra Americana está afetada pela modificação composicional da água. As duas fontes são extrações rasas e, portanto, são naturalmente mais

vulneráveis. Esta pode ter sido uma das razões para a empresa responsável desativar a exploração da fonte Americana.

5.5.2. Dedução rocha-fonte

As características observadas (pH neutro e STD ligeiramente mais elevado) para a maioria das amostras do SAT indicam que as águas desse sistema aquífero são de circulação mais profunda e com maior tempo de residência. Aquelas mais rasas, contudo, tem maior contribuição de água meteórica.

Pelas relações iônicas, a fonte de sódio poderia ser troca iônica ou dissolução de albita ($\text{SiO}_2/\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$; $\text{Na}^+/\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$). Vidal (2002) encontrou em lâmina evidências de dissolução de feldspatos (albita) e presença de argilas, substituindo silicatos ou como minerais autigênicos, que poderiam realizar a troca do sódio. Outra relação ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-/\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+}$) confirma a dissolução de feldspatos.

A dissolução de silicatos, mais especificamente de plagioclásio, poderia ser a fonte de cálcio, a partir do resultado da relação $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. Além de silicatos, o intemperismo de carbonatos também poderia ser a fonte de cálcio. Esta situação é provável, uma vez que diversos pontos de cimentação por calcita ocorrem no sistema aquífero (Vidal 2002, Bocardi *et al.* 2008, Ezaki 2011).

Duas amostras (Levíssima e Fonte Kátia) podem ter a contribuição de íons provenientes da dissolução de gipsita, conforme sugerem os cálculos de outras relações ($\text{HCO}_3^-/\sum \text{ânions}$; $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$). Bocardi *et al.* (2008) identificaram cimento composto por anidrita, que teria se formado durante a compactação química do Subgrupo Itararé. As mesmas amostras também contêm valores mais elevados de cloreto e de sólidos dissolvidos. Ezaki (2011) reporta, para algumas amostras em Salto, aumento nas concentrações de fluoreto, cloreto, sulfato e pH com o aumento da profundidade. Ezaki (2011) sugere que o cloreto e o sulfato podem estar associados a salmouras residuais que permaneceram nos poros de argilas e folhelhos, quando da época de deposição em ambiente marinho, ou a águas marinhas antigas que migraram ou foram incorporadas aos sedimentos, assim como por condições de circulação e maior tempo de residência.

Valores destacados de sulfato e cloreto também foram verificados para as amostras de Itu (Schin). Estas águas, diferentemente das de Americana, contudo, mostraram valores absolutos de nitrato mais elevados ($\text{NO}_3\text{-N} = 3,0$ e $4,0$ mg/L). A fonte geogênica desses íons não pode ser descartada, uma vez que uma das relações de Hounslow (1995) ($\text{HCO}_3^-/\sum \text{ânions}$) sugeriu possível dissolução de gipsita para as amostras de Itu. No entanto,

como os valores dessa última relação ficaram muito próximos do limite proposto e há concentrações significativas de nitrato e de cloreto, este último em maior proporção que o sulfato, sugere-se contribuição de origem antrópica. Para as amostras de Itu não foi possível obter informações sobre a geologia específica das fontes, porém pela existência de dois principais sistemas aquíferos na área, SAC e SAT (Iritani *et al.* 2011), propõe-se que algumas características descritas, como as concentrações de magnésio, estejam relacionadas à proximidade do SAC.

Para a amostra Jorabel foram sugeridos intemperismo de minerais ferromagnesianos ($\text{SiO}_2/\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-$) e presença de água do mar ($\text{HCO}_3^-/\sum\text{ânions}$). Porém essa mesma amostra também mostrou indícios de incremento de elementos via antrópica, o que leva a conclusão de que essas interpretações são apenas um artefato produzido pela introdução antrópica desses elementos às águas. A classificação dessa amostra também é controversa. Pela sua localização na Figura 4.1, ela pertence ao APD. Esse sistema aquífero é composto predominantemente por litotipos carbonáticos e espera-se águas fortemente bicarbonatadas cálcicas (Oliva & Kiang 2002). No entanto, a composição da amostra resultou em sua classificação como bicarbonatada sódica com contribuição de cloreto. Segundo DNPM (2015), essa água é da Formação Rio Claro, cujas descrições de lâminas (Oliva & Kiang 2002) remetem a quartzito arenitos, o que é coerente com a composição química encontrada para amostra.

A amostra Americana também aponta água do mar pela razão $\text{HCO}_3^-/\sum\text{ânions}$ e intemperismo de plagioclásio improvável pela razão $\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-/\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-+\text{Ca}^{2+}$. Esta água tem acréscimo antrópico de sódio e cloreto, o que estaria causando o desvio das interpretações.

Conforme já mencionado, as águas do SAT apresentaram concentrações destacadas de Ba e Sr. Em rochas sedimentares o Ba pode ocorrer como barita e whiterita ou em feldspatos, carbonatos ou argilominerais. Sendo a dissolução de feldspatos comum no SAT, segundo o indicado pelas relações iônicas, esse mineral seria uma potencial fonte de Ba. A dissolução de carbonatos é outra opção, porém em menor proporção. Todavia, o Ba é um elemento pouco móvel, uma vez que tende a precipitar em águas mais ricas em sulfatos e carbonatos ou a facilmente reagir por troca iônica. As águas do SAT são mais ricas em sulfato e apresentam troca iônica como processo hidrogeoquímico importante, logo as concentrações de Ba descritas não seriam esperadas. Pela matriz de Pearson ($r = 0,09$), sulfato e Ba não estão correlacionados nestas águas. O Sr, por sua vez, apresenta um comportamento muito semelhante ao do cálcio, sendo substituinte deste em minerais. O SAT apresenta quantidades

importantes de cálcio dissolvido e pela matriz de Pearson ($r = 0,86$) foi verificada correlação forte entre os elementos.

5.5.3. Comparação com a literatura

Águas minerais extraídas no município de Americana foram estudadas por Szikszay & Teissedre (1981a), inclusive a mesma fonte deste estudo (Natal). Os resultados foram semelhantes quanto à interpretação dos parâmetros físico-químicos, isto é, os autores também identificaram águas ácidas e pouco concentradas, refletindo condições de pouco tempo de circulação. No entanto, a classificação química foi distinta. Neste estudo, amostra foi classificada como cloretada sódica, enquanto para Szikszay & Teissedre (1981a) se trata de uma amostra bicarbonatada magnesiana. A divergência possivelmente se deve à introdução via antrópica. O valor de nitrato medido (3,5 mg/L) pelos autores já sugeria incipiente interferência antrópica, porém tal concentração é quase quatro vezes maior neste estudo (13,8 mg/L).

Na compilação de Bertolo *et al.* (2007) de amostras do SAT, as águas são sódicas, de pH ligeiramente básico e mais concentradas. Bertolo *et al.* (2007) atribuem seus resultados de composição ao processo de troca iônica, ao intemperismo de aluminiossilicatos e ao ambiente de circulação profunda. As interpretações e tipos químicos predominantes obtidos neste trabalho foram semelhantes às de Bertolo *et al.* (2007), no entanto com valor mediano de pH menor, STD maior e concentrações de cloreto e sulfato também superiores.

Na Itália, águas minerais provenientes de aquífero sedimentar não apresentam nenhuma característica prevalecente, devido à sua heterogeneidade geológica, exceto os valores obtidos para Ba. Dentre todos os elementos investigados, o Ba é destacado devido a mais alta mediana nas águas dessas litologias (Dinelli *et al.* 2010). Sr é outro elemento que apresenta concentrações relativamente elevadas em águas associadas a rochas hospedeiras sedimentares (Dinelli *et al.* 2010). Felipe-Sotele *et al.* (2015) relatam baixo conteúdo de principais íons e elementos-traço em águas minerais do Reino Unido, que são provenientes principalmente de rochas hospedeiras sedimentares, exceto para o Ba, cujos valores superam 455 µg/L. Na Alemanha, águas ricas em sulfato e cálcio apresentam concentrações de Sr notáveis associadas (Birke *et al.* 2010). Portanto, Ba e Sr são comuns em águas minerais provenientes de rochas hospedeiras sedimentares.

5.5.4. Águas minerais vs águas subterrâneas

As características principais das amostras de águas minerais estudadas assemelham-se às de Campos (1993), que descreve águas subterrâneas do SAT com pH entre 4,2 e 9,7, STD < 500 mg/L e predominantemente bicarbonatadas sódicas, seguidas das bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas cálcico-sódicas. O mesmo se aplica às águas subterrâneas descritas por Diogo *et al.* (1981), com pH entre 4,8 e 9,0, STD entre 21 e 421 mg/L e predomínio de bicarbonato sobre sulfato e cloreto. A principal diferença entre os dois estudos citados e o presente trabalho está nos maiores valores de pH encontrados pelos autores, enquanto aqui as águas foram, no máximo, próximas ao neutro.

As amostras de água mineral do SAT inserem-se nas regiões administrativas de Campinas (DAEE 1981a) e Sorocaba (DAEE 1981b). Estas publicações apontam águas subterrâneas da área com pH entre 4,0 e 9,0, mas com tendência para valores mais alcalinos; baixa condutividade elétrica (< 790 $\mu\text{S}/\text{cm}$), porém com valores mais elevados que os demais aquíferos das mesmas regiões; e predomínio do sódio sobre o cálcio. As águas das marcas Americana e Jorabel não se inserem nesta descrição, porém como ambas são de circulação mais rasa e rápida, elas são mais ácidas e pouco mineralizadas por consequência. Elas também apresentaram maiores contribuições de origem antrópica, o que facilmente modifica a sua composição química original devido à baixa salinidade.

Segundo Vidal (2002), as águas subterrâneas da porção central do Estado de São Paulo são ácidas a alcalinas (5,3-9,9), com CE mediana de 270 $\mu\text{S}/\text{cm}$, onde bicarbonato, cálcio e sódio são os principais íons presentes. Intemperismo de feldspatos por hidrólise é um dos principais processos identificados. Neste estudo, o intervalo de pH obtido não abrange águas tão alcalinas quanto as de Vidal (2002), mas a CE mediana é semelhante e os principais íons presentes os mesmos. A dissolução de feldspatos é processo em comum para ambos os estudos.

As características das águas subterrâneas do município de Americana descritas por Montanheiro *et al.* (2014) assemelham-se às das amostras de mesma proveniência deste estudo. O pH é ácido a ligeiramente alcalino (5,1-8,0), a CE é baixa (19,2-242 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e são bicarbonatadas cálcico-sódicas (41% das amostras), bicarbonatadas sódicas (36%) e cloretadas sódicas (23%). Montanheiro *et al.* (2014) atribuem como fonte de sódio e cálcio a dissolução de feldspatos, semelhantemente à discussão do item 5.5.2 deste trabalho. Montanheiro *et al.* (2014) notam relação entre a profundidade e teores de sódio, pois as águas bicarbonatadas sódicas sempre provinham de profundidades maiores que 200 m, enquanto as bicarbonatadas cálcico-sódicas poderiam ocorrer a partir de poços mais rasos ou mais

profundos. A presença das águas cloretadas sódicas foi associada a alterações de natureza antrópica. Estas interpretações coincidem com as deste trabalho, porém Montanheiro *et al.* (2014) não obtiveram valores significativos de cloreto e sulfato para águas mais profundas, que seriam naturais à região, como discutido acima.

Iritani *et al.* (2011) classificam as águas subterrâneas de Itu em três grupos, as influenciadas principalmente pelo SAC, as influenciadas principalmente pelo SAT e as de influência mista. As primeiras são mais ácidas, com STD um pouco menor e predominantemente bicarbonatadas cálcicas, enquanto as segundas são mais neutras, STD mais elevado e predominantemente bicarbonatadas sódicas. As águas de poços mistos se assemelham às segundas. Apesar da falta de maiores informações sobre os poços dos quais provêm as águas minerais de Itu deste estudo, suas características se assemelham às descritas para poços do SAT ou de influência mista de Iritani *et al.* (2011).

Em Rio Claro, Oliva & Kiang (2002) identificaram três unidades passíveis de exploração para água subterrânea: Rio Claro, Irati-Corumbataí e Subgrupo Itararé. Se tratam de águas bicarbonatadas cálcico-magnesianas, bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas sódicas, respectivamente. As características descritas para a amostra de mesma região neste estudo (Jorabel) se assemelham mais às do Subgrupo Itararé. Porém, Oliva & Kiang (2002) amostraram águas do Subgrupo Itararé apenas de poços de maior profundidade, ao passo que a água Jorabel é extraída a 14 m de profundidade. Como a amostra Jorabel também apresentou indícios de alteração de origem antrópica, é possível que tal contribuição cause um incremento em sódio e mascare a composição química esperada para o aquífero associado à Formação Rio Claro, que, segundo Oliva & Kiang (2002), tem águas extraídas de nascentes e de poços mais rasos.

Vários autores (Diogo *et al.* 1981, Vidal 2002, Ezaki 2011; Iritani *et al.* 2011) verificaram aumento da salinidade e dos teores de sódio de leste para oeste em direção ao centro da bacia sedimentar do Paraná. Estas associações não puderam ser observadas neste estudo, uma vez que as amostras mais sódicas e de maior STD parecem refletir mais a questão da profundidade de extração do que sua localização geográfica.

5.6. Sistema Aquífero Guarani (SAG)

5.6.1. Principais características

As águas amostradas são, com exceção da Crystal (Bauru), provenientes da porção livre do SAG. As águas da zona confinada do SAG estão localizadas a grandes profundidades (item 3.5) e não são economicamente viáveis para os produtores de água mineral. Entende-se como porção livre ou confinada aquelas que estão aflorantes ou sotopostas a outras unidades, respectivamente. A amostra Crystal (Bauru) encontra-se em região excepcional, onde o SAB está em contato direto com o SAG, sem a ocorrência dos basaltos da FSG, logo o SAG confinado encontra-se a profundidades menores do que as típicas. Simonato *et al.* (2016) verificaram o isolamento hidráulico entre SAB e SAG na região de Bauru (janela de basalto).

Neste trabalho, as amostras estudadas foram subdivididas de acordo com suas principais características físico-químicas e composicionais e não hidráulicas. A Figura 5.8 traz o diagrama de Piper com as amostras plotadas para o SAG segundo a classificação adotada. O subgrupo Guarani I, que se compõe das amostras Ubá, Himalaia, Villa Fonte e Aquaplus, se refere a águas ácidas ($\text{pH} < 6,5$), de baixíssimo STD ($< 30 \text{ mg/L}$) e com predomínio dos íons bicarbonato, potássio e magnésio. Aquaplus se destaca dentro do subgrupo por não apresentar alcalinidade, logo, não tem bicarbonato ou carbonato dissolvidos, e por sua concentração relativa de nitrato elevada. Segundo o diagrama de Piper (Figura 5.8), se trata de uma água cloretada magnesiana, contudo, a concentração de nitrato medida ($\text{NO}_3\text{-N} = 3,34 \text{ mg/L}$) indica interferência antrópica, possivelmente alterando suas características físico-químicas e composicionais. Segundo DNPM (2015), a fonte da amostra Villa Fonte combina águas dos sistemas SAG, SASG e SAB. As características químicas obtidas neste estudo permitem classificá-la como pertencente ao SAG, especificamente da sua porção livre, como será visto no item 5.6.4. O subgrupo Guarani II, composto por Minalice e Crystal (Bauru), por sua vez, é de águas neutras a levemente alcalinas (pH de 7,7 e 7,9, respectivamente), com STD um pouco maior que as demais amostras, mas ainda baixo (76 e 85 mg/L , respectivamente), e do tipo bicarbonatadas sódicas. Com exceção da amostra Aquaplus, cloreto e sulfato não são íons importantes para a composição de nenhum dos subgrupos.

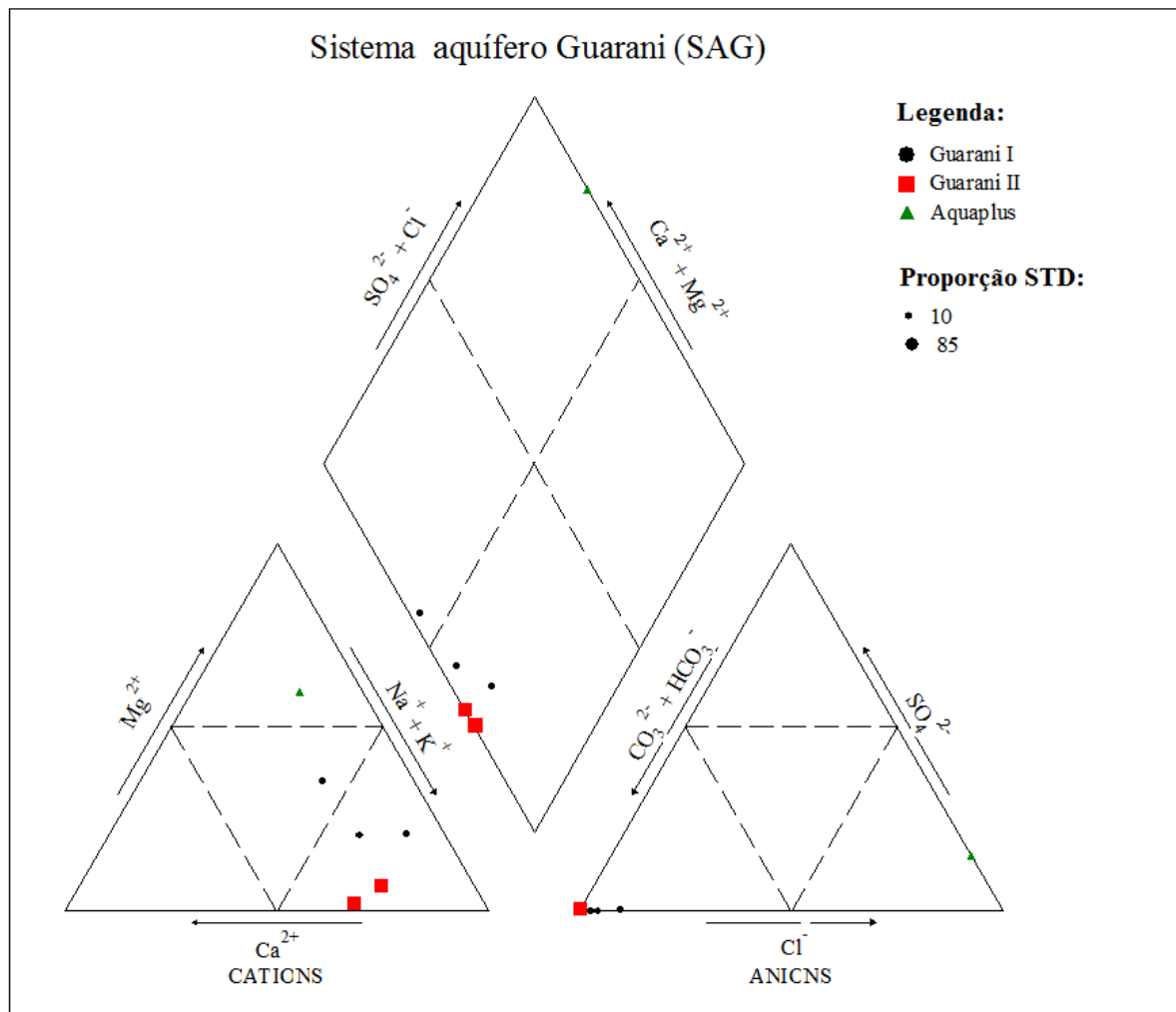


Figura 5.8. Diagrama de Piper com a composição das águas minerais do SAG.

5.6.2. Dedução rocha-fonte

Em comum entre os dois subgrupos apresentados no item anterior, as relações iônicas ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- / \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+}$) apontaram o intemperismo de plagioclásio. Caetano-Chang & Wu (1992) identificaram alteração de feldspatos para os arenitos Pirambóia e Botucatu na região centro-leste do Estado de São Paulo. Porém, com relação a outras razões ($\text{SiO}_2 / \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$; $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$), os dois subgrupos novamente se distinguiram. Neste caso, um subgrupo (Guarani I) apontou intemperismo de minerais ferromagnesianos, enquanto para o outro (Guarani II) foram indicados troca iônica como fonte de sódio e intemperismo de minerais félsicos. Caetano-Chang & Wu (1992) encontraram estauroлита, magnetita e ilmenita como minerais acessórios importantes. A estauroлита seria uma possível fonte de magnésio, porém não em quantidade o suficiente para explicar as conclusões obtidas para o subgrupo Guarani I. DAEE (1974) também afirma que os arenitos da Formação Botucatu não têm minerais capazes de liberar magnésio em grande quantidade, o que estaria

em desacordo com a interpretação de intemperismo de minerais ferromagnesianos apontada pelas relações iônicas.

As concentrações relativas de potássio nas amostras do subgrupo Guarani I sugerem que estas são águas muito jovens, uma vez que o potássio é facilmente adsorvido por argilas e, portanto, não permanecem muito tempo em solução (Custódio & Llamas 1976). O pH ácido e valores muito baixos de sólidos dissolvidos reforçam a ideia de águas de pouco tempo de residência e ainda apontam maiores contribuições de águas pluviais para o subgrupo. Isto está de acordo com o esperado para águas da porção livre do SAG, que são continuamente renovadas (águas de recarga). Além disso, o arcabouço rochoso do SAG, que é composto essencialmente por rochas ricas em quartzo, tem pouco a contribuir com os íons para a solução, o que implica em água menos mineralizadas e mais influenciadas pela água meteórica.

As amostras do subgrupo Guarani II, com seus maiores valores de STD, prevalência das concentrações de sódio sobre os demais cátions e a indicação de troca iônica sugerem águas com fluxos de circulação mais profunda. No entanto, não foi estabelecida uma associação entre profundidade dos poços e as características químicas das águas. Por exemplo, a amostra Minalice do Guarani II é extraída a profundidade semelhante (228 m) à da amostra Himalaia (250 m) do Guarani I. Logo, apesar da profundidade de alguns poços coincidirem entre ambos os grupos, é possível que as seções filtrantes dos poços das amostras do subgrupo Guarani I sejam mais superficiais, já que suas características denotam águas de circulação mais rasa.

A amostra Aquaplus, mais uma vez, chama a atenção por apresentar características particulares. A sua composição indicou intemperismo de plagioclásio não-favorável ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- / \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+}$), contribuição de água da chuva ($\text{Na}^+ / \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) e presença de água do mar ($\text{HCO}_3^- / \sum \text{ânions}$) concomitantemente. Estas indicações conflitantes podem ser explicadas pela ausência de alcalinidade na amostra, assim como pela modificação de sua composição causada por introdução antrópica de elementos.

A razão iônica $\text{HCO}_3^- / \sum \text{ânions}$ também apontou presença de água do mar para a amostra Villa Fonte. Mais uma vez, a conclusão é de que se trata apenas um desvio causado por introdução de elementos via antrópica, já que a concentração de nitrato nessa água sugere interferência antrópica incipiente (item 5.9).

5.6.3. Comparação com a literatura

Nos dados compilados por Bertolo *et al.* (2007) as águas minerais da porção livre do SAG formam um grupo bem homogêneo, de pH ligeiramente ácido ($< 6,5$), baixo STD (média de 83 mg/L) e são do tipo bicarbonatadas cálcicas, predominantemente. Estas características assemelham-se às do subgrupo Guarani II, contudo os valores de pH medidos neste estudo foram um pouco maiores e a classificação Piper apresentou predomínio de sódio sobre cálcio, o oposto de Bertolo *et al.* (2007).

Quanto às relações iônicas de Hounslow (1995), o estudo de Bertolo *et al.* (2007) e este trabalho não encontraram evidências de intemperismo de carbonato, sulfato ou cloreto. No entanto, Bertolo *et al.* (2007) não menciona intemperismo de minerais ferromagnesianos.

5.6.4. Águas minerais vs águas subterrâneas

As características físico-químicas das amostras estudadas equivalem às das águas subterrâneas da porção livre do SAG, isto é, são principalmente águas ácidas e pouco concentradas (Silva 1983, Campos 1993). Campos (1993) encontrou maior intervalo de pH para águas desta zona (5,4-9,3) e menores valores de STD (< 50 mg/L), enquanto Silva (1983) reporta valores de pH sempre ácidos ($< 6,6$) e maiores concentrações de STD (< 100 mg/L). Porém a maior discrepância entre esses trabalhos e o presente estudo, são os cátions dominantes, cálcio e magnésio naqueles e potássio e sódio neste.

As amostras estudadas do SAG provêm das regiões administrativas de Campinas (DAEE 1981a) e Ribeirão Preto (DAEE 1974). As de Campinas apresentaram parâmetros físico-químicos semelhantes aos reportados para as águas subterrâneas, isto é, pH ácido (4,1-6,0) e baixa condutividade elétrica (10-35 μ S/cm). Porém as águas minerais exibiram maior concentração de sódio, enquanto segundo DAEE (1981a) as águas do SAG na área contêm mais cálcio ou magnésio. A água da marca Aquaplus distinguiu-se totalmente do grupo, porém essa divergência foi atribuída à perturbação de origem antrópica.

Na região de Ribeirão Preto, as características encontradas para as águas subterrâneas da área destoam um pouco mais daquelas das águas minerais estudadas (Minalice e Villa Fonte). Minalice apresentou mesma grandeza do teor de sólidos dissolvidos que a média (74 mg/L) descrita em DAEE (1974), porém a Villa Fonte é menos concentrada (STD = 23 mg/L), enquanto o contrário é observado para o pH, sendo a Villa Fonte ácida como as do DAEE (1974) e Minalice é ligeiramente alcalina. As duas amostras deste estudo também são mais sódicas do que as descritas por DAEE (1974).

Silva (1983) e Campos (1993) também descrevem águas mais concentradas, de pH alcalino e composição fortemente bicarbonatada sódica a cloretada-sulfatada-sódica no SAG, mas para sua porção confinada. Apenas uma amostra estudada (Crystal (Bauru)) foi classificada como pertencente a esta zona, porém as suas características não se assemelham as dos autores. Com exceção do valor de pH, que é mais baixo neste trabalho, a água Crystal (Bauru) apresentou composição iônica e resíduos sólidos dissolvidos medianos e em quantidade semelhante aos apresentados por Simonato *et al.* (2016) para o SAG no município de Bauru. A água Minalice apresenta características correspondentes as de Crystal (Bauru), mas ela é da porção livre do sistema aquífero.

Silva (1983) foi capaz de discriminar três principais fácies hidroquímicas para o SAG no Estado de São Paulo: (i) a leste, há águas com características típicas da zona livre, ou seja, pH ligeiramente ácido, baixo STD e de composição bicarbonatada cálcica a magnesiânica; (ii) adjacientemente a oeste, ao longo de uma faixa de 60 km em contato com diabásios da FSG, apresentam-se águas um pouco mais concentradas e com enriquecimento progressivo em cálcio, magnésio, potássio, ferro, sílica e bicarbonato; e (iii) a oeste do estado as águas são da zona verdadeiramente confinada, isto é, de elevado STD (atingindo valores de até 650 mg/L), de pH alcalino e de composição bicarbonatada sódica a cloretada-sulfatada-sódica. Silva (1983) conclui que este sistema aquífero segue a sequência de evolução hidroquímica proposta por Chebotarev (1955). Uma vez que a exploração de águas minerais não é realizada a profundidades elevadas, a porção confinada do SAG não se encontra representada na amostragem deste estudo. As semelhanças composicionais entre as águas Minalice e Crystal (Bauru) sugerem que, apesar de inseridas em contextos hidráulicos distintos, elas apresentam condições de circulação equivalentes.

5.7. Sistema Aquífero Serra Geral (SASG)

5.7.1. Principais características

As amostras do SASG também podem ser agrupadas em dois subgrupos, um representado pela água Pureza Vital (ASB) e o outro por Ibirá (Ibirá), Ibirá (Ibirá 4), Minajen (Pço 213) e Ananda. A primeira amostra (Pureza Vital (ASB)) é do tipo bicarbonatada cálcica, com pH neutro (7,4) e valor de STD mais baixo (95 mg/L). O segundo subgrupo é de águas de pH elevado (> 9,5) e com os maiores valores STD entre todas águas estudadas (260-332 mg/L). Estas são fortemente bicarbonatadas sódicas, com concentrações de cálcio e magnésio muito baixas e presença de carbonato junto com bicarbonato (alcalinidade). Dentro

deste subgrupo, as amostras provenientes do município de Ibirá também apresentaram elevadas concentrações de sulfato ($\text{SO}_4\text{-S} = 14,0$ e $13,8$ mg/L) e a Ananda, de Itápolis, com o maior valor de fluoreto ($1,2$ mg/L) de todo o estudo. As concentrações de nitrato para as amostras dos dois subgrupos foram muito baixas ou abaixo do limite de detecção, o que indica que as águas deste sistema aquífero não sofrem perturbações de ordem antrópica. A Figura 5.9 traz o diagrama de Piper com as amostras plotadas. Quanto aos elementos-traço, o subgrupo das amostras alcalinas apresentou em comum valores maiores de B ($37\text{-}126$ $\mu\text{g/L}$) e V ($0,3\text{-}133$ $\mu\text{g/L}$, com 74 $\mu\text{g/L}$ de mediana) e baixíssimas concentrações de Ba ($0,34\text{-}3,47$ $\mu\text{g/L}$).

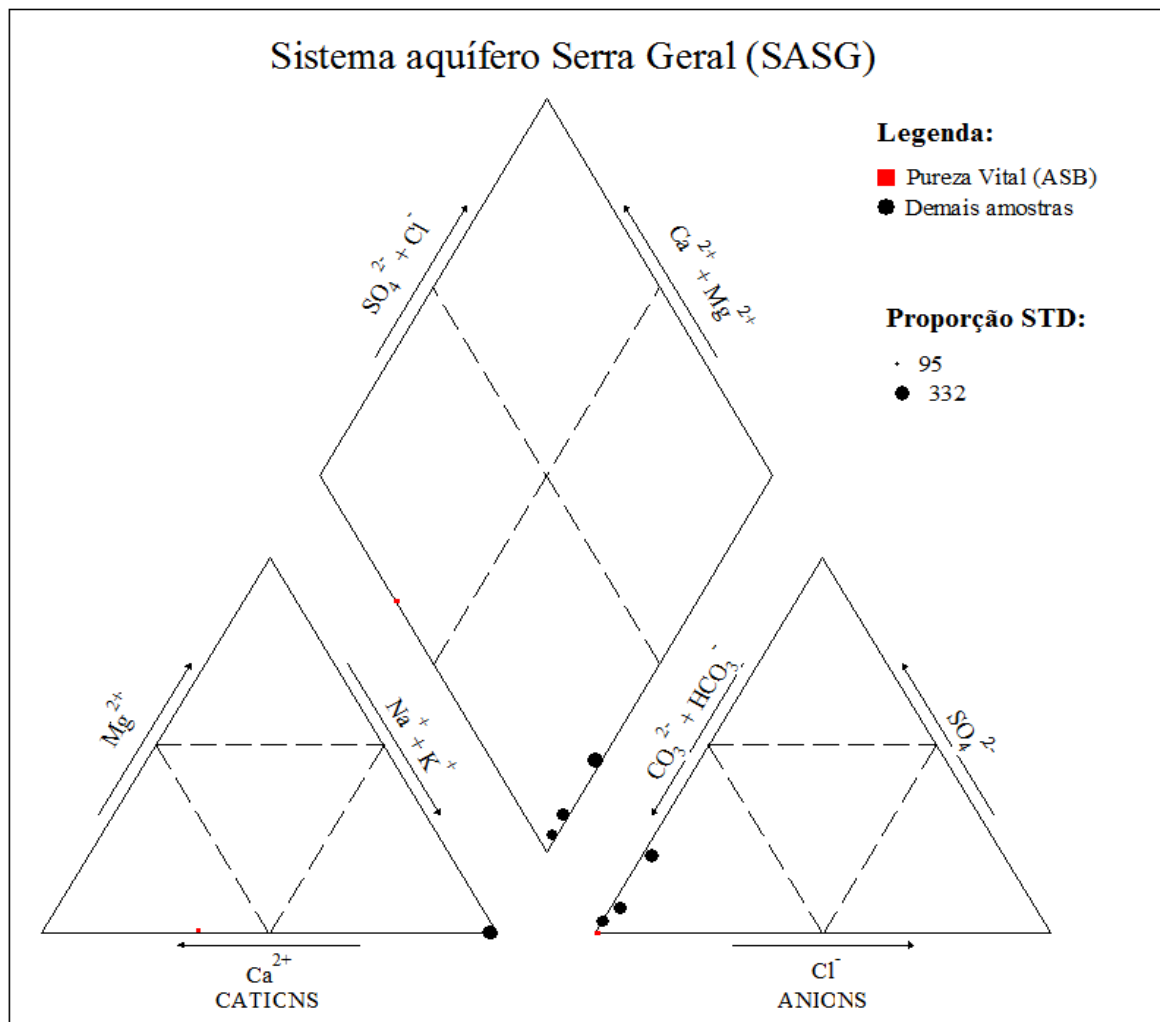


Figura 5.9. Diagrama de Piper com a composição das águas minerais do SASG.

5.7.2. Dedução rocha-fonte

As relações iônicas ($\text{Na}^{+} + \text{K}^{+} - \text{Cl}^{-} / \text{Na}^{+} + \text{K}^{+} - \text{Cl}^{-} + \text{Ca}^{2+}$, $\text{SiO}_2 / \text{Na}^{+} + \text{K}^{+} - \text{Cl}^{-}$, $\text{Na}^{+} / \text{Na}^{+} + \text{Cl}^{-}$) da amostra Pureza Vital (ASB) apontaram intemperismo de plagioclásio,

conforme esperado para rochas hospedeiras basálticas. Todavia, ao mesmo tempo, esta amostra não apresentou outras características esperadas para o contexto aquífero, como valores destacados para magnésio e relações iônicas que apontassem para intemperismo de minerais ferromagnesianos ($\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}$). Segundo DNPM (2015), a água dessa fonte seria uma mistura de SASG e SAG, isto é, as suas características distintas resultariam de uma pequena contribuição da porção confinada do SAG. Gastmans *et al.* (2016) atribuíram concentrações inferiores de magnésio as do produto da dissolução de piroxênios à sua adsorção por argilas, formadas durante o intemperismo da rocha básica.

Já as características do segundo subgrupo são inesperadas para este sistema aquífero. As relações iônicas apontaram, principalmente, troca catiônica como fonte de sódio e precipitação de calcita ($\text{SiO}_2/\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-$; $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+}+\text{SO}_4^{2-}$). Estes dados e outros aspectos anômalos (elevado pH, concentrações significativas de sódio, bicarbonato, sulfato e fluoreto, presença de carbonato e baixíssimos valores de cálcio e magnésio) são comuns em águas de circulação bastante profunda. Logo, misturas com fluxos ascendentes de aquíferos subjacentes, como o SAG e reservatórios sedimentares paleozoicos, que percolam por fraturas, explicariam a composição observada (Szikszay & Teissedre 1981a, Szikszay *et al.* 1981, DAEE 1976, Bittencourt *et al.* 2003, Rosa Filho *et al.* 2006, Bertolo *et al.* 2007). Para Szikszay *et al.* (1981), é provável que fraturas de até 500 m de extensão vertical no diabásio FSG permitam a ascensão de águas quentes, as quais se tornariam enriquecidas em componentes do diabásio e causariam mineralizações secundárias.

As amostras de Ibirá indicaram dissolução de gipsita segundo a relação $\text{HCO}_3^-/\Sigma\text{ânions}$. O aumento de sulfato nestas águas, no entanto, deve ser visto como produto da evolução hidrogeoquímica de Chebotarev (1955) descrito por Silva (1983) para o SAG e não como a dissolução de minerais de sulfato.

Outros autores (Szikszay *et al.* 1981, Fraga 1992) também encontraram valores anômalos ($> 1,5 \text{ mg/L}$) de fluoreto para águas do SASG. Assim como a Ananda, as águas com tais características são fortemente bicarbonatadas sódicas, alcalinas e com valores mais elevados de STD ($> 250 \text{ mg/L}$), produto da mistura com águas dos SAG confinado. Nos dois trabalhos mencionados, as principais ocorrências destas características estão associadas a áreas relacionadas a grandes lineamentos estruturais, como o do rio Tietê. Para Fraga (1992), a origem das anomalias de fluoreto é a re-dissolução de precipitados químicos portadores de flúor, os quais estão relacionados a fluidos residuais pós-magmáticos, oriundos de magmatismo ácido a alcalino granítico, instalados ao longo de fraturas de tração no fim da orogênese brasileira.

As concentrações mais elevadas de V podem ocorrer a partir do intemperismo de rochas básicas, uma vez que este é um elemento comum na composição delas. As águas Pureza Vital (ASB) e Ananda, todavia, apresentam valores de V bem inferiores aos das demais amostras do sistema aquífero, o que difere do esperado. As baixas concentrações de Ba nas amostras do subgrupo mais alcalino se devem à precipitação do Ba na presença de sulfatos e carbonatos, estes constituintes significativos nas águas destas amostras.

5.7.3. Comparação com a literatura

Bertolo *et al.* (2007) também subdividem as águas minerais do SASG em dois grupos. O primeiro deles agrupa águas bicarbonatadas cálcicas a sódicas e magnesianas, com pH neutro e valores STD ou de cálcio mais variáveis, de circulação rasa ou profunda. As relações iônicas ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- / \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+}$) apontam forte intemperismo de plagioclásio (diabásio). O segundo subgrupo corresponde a águas de circulação profunda, do tipo bicarbonatada sódica, com quase ausência de cálcio e o magnésio, mas com STD alto e pH > 9. As relações iônicas indicam como fonte de sódio a troca catiônica ($\text{SiO}_2 / \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$; $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- / \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+}$). Estas características descritas por Bertolo *et al.* (2007) são semelhantes às observadas neste estudo.

Szikszay & Teissedre (1981a) estudaram águas minerais em Termas de Ibirá e Santa Barbára do Rio Pardo, regiões análogas às de proveniência das amostras Ibirá (Ibirá), Ibirá (Ibirá 4) e Pureza Vital (ASB) deste trabalho. Esses autores descrevem características composicionais e físico-químicas semelhantes às deste estudo. Szikszay & Teissedre (1981a) também relatam concentrações mais elevadas de B para amostras equivalentes às estudadas do SASG, mas que estariam relacionadas às maiores profundidades de circulação das águas e não à geologia. Neste estudo, essa relação entre a profundidade e a concentração de B proposta por Szikszay & Teissedre (1981a) não se confirma, pois foram observados valores destoantes em amostras que circulam a profundidades parecidas (e.g. as Crystal (MC), ao redor de 300 m de profundidade e com 35 e 39 µg/L de B, vs Crystal (Bauru), de 355 m de profundidade e com 3,2 µg/L de B).

De acordo com o esperado, e verificado para o subgrupo das águas alcalinas do SASG, águas hospedadas por rochas básicas podem apresentar maiores concentrações de V. O mesmo foi observado na Itália por Dinelli *et al.* (2010), onde águas que drenam rochas vulcânicas também são ricas em V (> 10 µg/L).

5.7.4. Águas minerais vs águas subterrâneas

Segundo as características das águas subterrâneas do SASG encontradas por Campos (1993), as amostras de águas minerais deste estudo não representariam este sistema aquífero. Para Campos (1993), as águas do SASG são, essencialmente, pouco concentradas (STD < 250 mg/L), de pH variável (5,4-9,9) e do tipo bicarbonatadas cálcicas. Apenas a amostra Pureza Vital (ASB) se encaixa neste contexto. Tal amostra também apresenta as características descritas para águas subterrâneas provenientes de diabásio na região administrativa de Sorocaba (DAEE 1981b), que são pH entre 5,8 e 8,3, CE entre 30 e 120 $\mu\text{S/cm}$ e do tipo bicarbonatada cálcica.

No entanto, uma pequena parcela das águas estudadas por Campos (1993), assim como observado também em outros trabalhos (DAEE 1974, 1976, Silva 1983, Fraga 1992, Bittencourt *et al.* 2003, Rosa Filho *et al.* 2006, Gastmans *et al.* 2016), são de águas fortemente bicarbonatadas sódicas, alcalinas e de altos conteúdos de sólidos dissolvidos. Conforme introduzido em item anterior (5.7.2), estas características são produto da mistura com águas mais salinas de unidades sotopostas, como o SAG. O SAG em sua porção confinada compreende águas cada vez mais concentradas e alcalinas, que passam de bicarbonatadas sódicas a cloretadas-sulfatadas sódicas, seguindo o modelo de evolução de Chebotarev (Silva 1983). Estas águas de características anômalas para o SASG ocorrem em pontos por onde a água ascende através de falhas e rupturas ou se a camada da rocha básica é muito fina (Silva 1983), estando muitas vezes associadas a grandes lineamentos estruturais da Bacia do Paraná (Szikszay *et al.* 1981, Fraga 1992). No caso desse estudo, Ibirá (Ibirá), Ibirá (Ibirá 4) e Ananda estão localizadas sobre zona N-S de anomalias geoquímicas propostas por Szikszay *et al.* (1981).

5.8. Sistema Aquífero Bauru (SAB)

5.8.1. Principais características

Dentre todas as amostras estudadas, as águas minerais do SAB apresentaram os maiores intervalos de pH (5,3-9,1) e STD (11-179 mg/L), mas ainda são águas pouco salinas. Dentre os ânions, se sobressaíram os carbonáticos, seguidos por pequenas quantidades de cloreto. O cálcio e o sódio foram os principais cátions presentes. Como se trata de um grupo heterogêneo, ele foi subdividido em quatro categorias, denominadas genericamente de Bauru I, II, III e IV, a fim de melhor descrever as características encontradas (Figura 5.10).

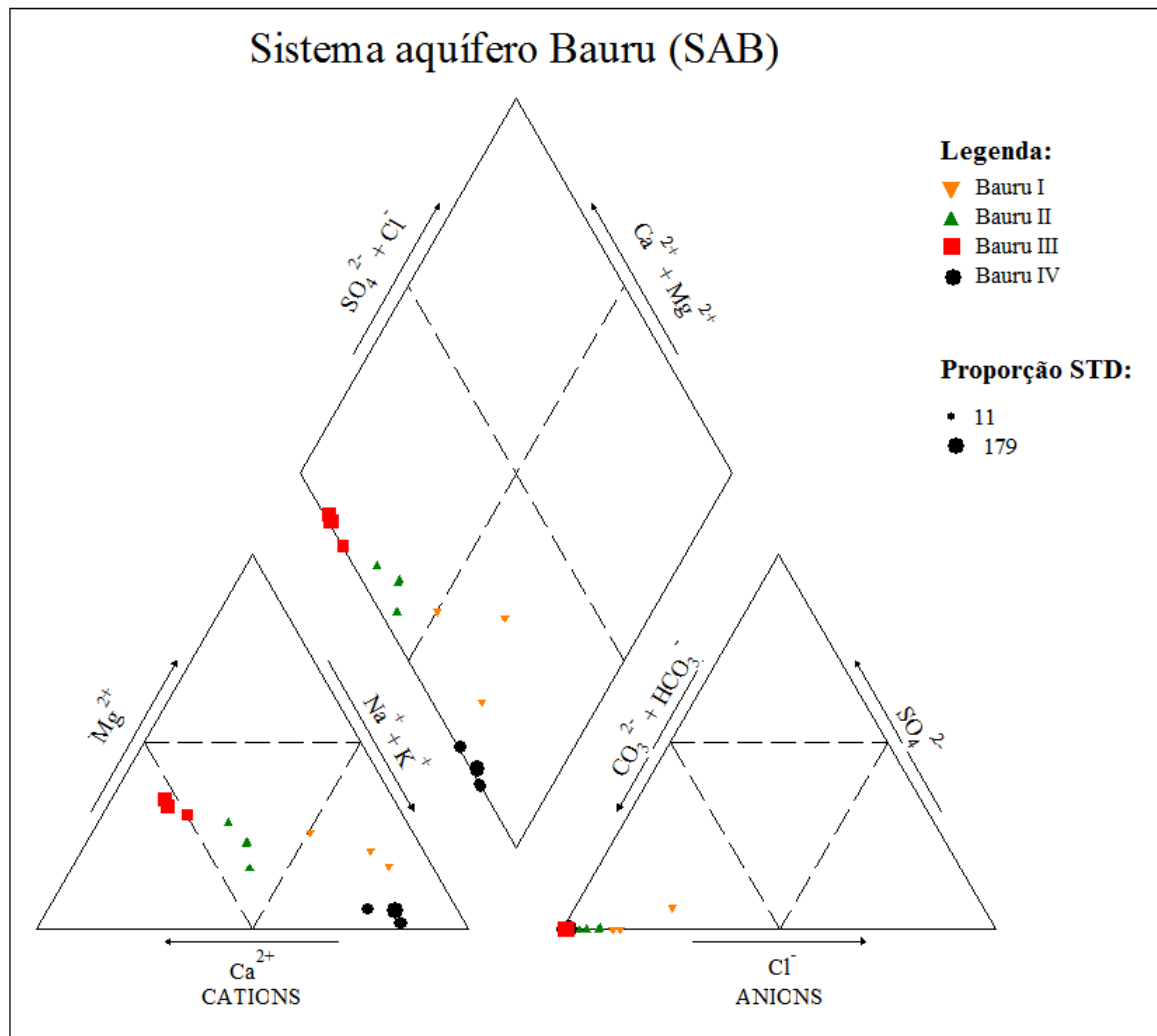


Figura 5.10. Diagrama de Piper com a composição das águas minerais do SAB.

O subgrupo Bauru I reúne as amostras mais ácidas ($\text{pH} < 6$) e de menor mineralização ($\text{STD} < 21 \text{ mg/L}$) do sistema aquífero. Tratam-se das águas das marcas Acqua Vita, Aragua (Rodrigo Florêncio) e Santa Inês (Santa Inês), todas classificadas como bicarbonatadas sódicas. Apesar de pouco concentradas, apresentaram quantidades relativas importantes de nitrato ($\text{NO}_3\text{-N} = 0,62; 0,68; 1,16 \text{ mg/L}$), sugerindo algum grau de antropização. A amostra Santa Inês (Santa Inês) se destaca dentro do grupo, porque apresentou o potássio como principal cátion dissolvido, enquanto para as demais é o sódio.

O subgrupo Bauru II (Meribá, Soft/Leve e Minajen (Santa Rita)) é de amostras um pouco mais concentradas (29-65 mg/L) e com valores de pH superiores ao do grupo anterior (6,4-6,8, exceto a Minajen (Santa Rita), 5,3, que é mais ácida). Elas são águas do tipo bicarbonatadas mistas e os valores de nitrato ($\text{NO}_3\text{-N} = 0,74\text{-}1,69 \text{ mg/L}$) sugerem princípio de interferência de origem antrópica. Soft/Leve apresentaram concentrações de cloreto mais

elevadas que as demais amostras do SAB, no entanto considera-se esse como um acréscimo via antrópica.

As águas das marcas Yanni, Vanágua e Aragua (São José) compõe o subgrupo Bauru III. Elas apresentaram pH ao redor do neutro (7,0-7,3) e valores de STD um pouco mais elevados (105-131 mg/L) e foram classificadas como bicarbonatadas cálcicas. As concentrações de nitrato ($\text{NO}_3\text{-N}$ = 0,15; 0,25 e 0,74 mg/L) não sugerem perturbações de ordem antrópica.

Os três subgrupos descritos exibiram as maiores concentrações de Cr (1,16-72,6 $\mu\text{g/L}$) dentro de todas amostras estudadas. O valor máximo de Cr medido para amostras dos demais sistemas aquíferos foi de 4,81 $\mu\text{g/L}$, sendo 0,34 $\mu\text{g/L}$ a concentração mediana. A amostra Aragua (São José) apresentou também valor expressivo de V (19,6 $\mu\text{g/L}$).

O subgrupo Bauru IV, composto pelas amostras Levity, Palmares e Santa Inês (Água do Castelo), se destaca dos demais por suas águas alcalinas ($\text{pH} > 7,5$). Duas amostras apresentaram carbonato além do bicarbonato e as concentrações de nitrato mensuradas foram muito baixas. São águas fortemente bicarbonatadas sódicas. Dentre os elemento-traço, V (11,5-96,1 $\mu\text{g/L}$) e Cr (9,46-37,9 $\mu\text{g/L}$) apresentaram concentrações significativas. As principais características deste subgrupo (pH, sódio e V mais elevados) sugerem misturas com águas mais alcalinas do SASG.

A subdivisão aplicada às amostras do SAB não apresentou correlações diretas com as profundidades de extração ou localizações geográficas. Por exemplo, as duas amostras Aragua são extraídas a uma distância menor que 500 m uma da outra e de poços de profundidades semelhante (48,5 e 53 m), no entanto, elas são de subgrupos distintos.

Apesar de não terem sido identificadas relações diretas entre a profundidade de extração das amostras com os subgrupos reconhecidos, as características destes permitem apontar águas de zonas de circulação distintas. As águas do Bauru I e II por serem mais ácidas e menos concentradas indicam menores profundidade de circulação e tempo de trânsito, e, portanto, maiores contribuições de água meteórica e maior vulnerabilidade. As incluídas no Bauru I também apresentaram valores proporcionalmente mais expressivos de potássio, em especial a Santa Inês (Santa Inês), o que reforça a indicação de águas de menor tempo de circulação. Ao contrário, Bauru III e, principalmente, Bauru IV são águas mais alcalinas e um pouco mais concentradas, deduzindo-se que sejam provenientes de fluxos mais profundos, de maior tempo de residência e onde a interação água/rocha é maior.

5.8.2. Dedução rocha-fonte

O subgrupo Bauru IV também se sobressai aos demais subgrupos do SAB pelas interpretações obtidas a partir das relações iônicas de Hounslow (1995). Ou seja, diferente do restante das águas do SAB, Santa Inês (Água do Castelo), Levity e Palmares marcaram processos de troca iônica como comuns ($\text{SiO}_2/\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$; $\text{Na}^+/\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$), assim como o verificado para as águas do subgrupo mais alcalino do SASG (item 5.7.2). Para os outros subgrupos, as mesmas relações indicaram intemperismo de minerais ferromagnesianos e de plagioclásio, respectivamente.

A indicação de dissolução de minerais máficos pode ter duas possíveis explicações: (i) o excesso de sílica proveniente do intemperismo das rochas formadoras do SAB, proporcionando razões mais elevadas ou (ii) a proximidade com rochas básicas da FSG. No caso das amostras do subgrupo Bauru I, a mesma interpretação foi obtida por outra relação também ($\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$). Outros autores (Campos 1987, Barison 2003) relatam a ocorrência de afloramentos de basalto em ambas regiões de proveniência das amostras do Bauru I (Presidente Prudente e Araçatuba). A mesma relação ($\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$) para Bauru II e III, todavia, indicou intemperismo de minerais félsicos, logo sugere-se que a indicação inicial de minerais ferromagnesianos tenha sido produzida pelas elevadas concentrações de sílica.

Em comum entre os quatro subgrupos, as relações iônicas destacaram intemperismo de plagioclásio ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-/\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+}$) e de carbonatos ($\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$). Evidências de dissolução de feldspatos foram encontrados por Barison (2003) em rochas e solos do Grupo Bauru, assim como Campos (1987) e Barison (2003) indicam a dissolução da calcita, presente na forma de cimento nas rochas hospedeiras, como principal fonte de cálcio e bicarbonato do sistema aquífero.

O subgrupo Bauru I e a amostra Minajén (Santa Rita) ainda apontaram presença de água do mar ($\text{HCO}_3^-/\sum \text{ânions}$). Todavia, esta conclusão foi interpretada como artefato causado pelos valores de nitrato e cloreto antrópicos.

Quanto aos elementos-traço mencionados, o V é típico de rochas máficas, reforçando a proposta de mistura com águas do SASG em Bauru IV. A amostra Aragua (São José) também apresentou valores de V ($19,6 \mu\text{g/L}$) da ordem das amostras Levity, Santa Inês e Palmares, contudo suas demais características químicas não combinam com as desse subgrupo. Mesmo assim, não se exclui a possibilidade de pequena contribuição da FSG, uma vez que na região de Araçatuba há registros de seus afloramentos. Nesta linha, seriam, portanto, esperados valores mais relevantes de V para Aragua (Rodrigo Florêncio), Acqua

Vita e Santa Inês (Santa Inês), como indicaram as relações iônicas com intemperismo de minerais ferromagnesianos, o que não se confirmou.

O Cr também é típico da lixiviação de rochas máficas e ultramáficas, o que poderia explicar suas concentrações de destaque em Bauru I e IV. Há valores mais expressivos de Cr na porção noroeste do SAB (Bertolo *et al.* 2011, CETESB 2013). No entanto, a ocorrência desses valores anômalos de Cr (130 µg/L) mencionados por Bertolo *et al.* (2011) estão associadas a águas mais profundas e de elevados pH, Eh e sódio. Os valores de Cr resultariam do intemperismo de diopsídio rico no elemento. Neste mineral, o Cr está presente em seu estado trivalente, o qual, quando liberado para água, na presença de óxidos de manganês, é oxidado para Cr (VI), sua forma mais móvel e de toxicidade comprovada. Ao mesmo tempo, a troca catiônica e o aumento do pH, promovidos pela dissolução da calcita, também favorecem a dessorção e mobilidade do Cr em tais águas. As águas estudadas do subgrupo Bauru IV apresentam condições mais próximas das que favoreçam os processos descritos por Bertolo *et al.* (2011) para o aumento de Cr na água, no entanto para as demais amostras, mais ácidas e onde não são comuns os processos de troca iônica, isso não se aplica. Como mencionado anteriormente, as águas minerais do escudo sudeste e da Bacia do Paraná podem drenar fluxos mais profundos por nascentes ou apresentar seções filtrantes mais rasas em poços mais profundos (Bertolo *et al.* 2007), logo essas divergências entre as características dos dois estudos pode indicar misturas de águas de profundidades distintas, quer dizer, águas mais superficiais predominantemente bicarbonatadas cálcicas, de pH neutro e com menor concentração de Cr com águas de circulação mais profunda, mais alcalinas, mais sódicas e com maiores concentrações de Cr. Fontes antrópicas, como os curtumes, atividade industrial frequente e de grande abrangência na parte ocidental do Estado de São Paulo e que usam Cr para acelerar o processo de curtimento do couro, devem ser cogitadas, principalmente no caso de ambientes mais rasos e, portanto, mais vulneráveis, como os estudados (CETESB 2013).

5.8.3. Comparação com a literatura

Bertolo *et al.* (2007) dividem amostras semelhantes às aqui estudadas em dois subgrupos. O primeiro subgrupo, de águas mais ácidas e do tipo bicarbonatadas cálcico-sódicas, é parecido com o Bauru II deste estudo. O segundo subgrupo, com águas mais alcalinas e do tipo bicarbonatadas sódicas, por sua vez, assemelha-se ao Bauru IV deste trabalho. Bertolo *et al.* (2007) atribuem as características dos dois subgrupos a fluxos mais rasos (< 100 m) e mais profundos (> 100 m), respectivamente, ou seja, as mesmas conclusões extraídas para Bauru II e IV neste trabalho.

As relações iônicas calculadas indicaram interpretações semelhantes entre os trabalhos, como intemperismo de plagioclásio para todas as amostras e troca iônica para o subgrupo Bauru IV. No entanto, o estudo de Bertolo *et al.* (2007) também indica intemperismo de carbonato segundo a relação $\text{SiO}_2/\text{HCO}_3^-$, enquanto neste trabalho apontou-se apenas intemperismo de silicatos. Da mesma forma como apontado para as distintas condições de ocorrência de valores mais elevados de Cr deste estudo e do Bertolo *et al.* (2011) (item 5.8.2), a diferença observada entre este trabalho e o de Bertolo *et al.* (2007) para a indicação de intemperismo de carbonato pode significar contribuição mista de águas provenientes do manto de intemperismo, mais superficial e que não apresenta ou apresenta pequena presença de cimento carbonático, e águas da porção superior da Bacia Bauru, que é marcada por nódulos de carbonato. Bertolo *et al.* (2007) não obtém intemperismo de minerais ferromagnesianos em nenhum de seus subgrupos, enquanto isso é provável para Bauru I neste estudo.

5.8.4. Águas minerais vs águas subterrâneas

As amostras estudadas possuem características um pouco diferentes das principais identificadas por Campos (1987) e Barison (2003) para águas subterrâneas do SAB. Os autores desses estudos descrevem águas pouco concentradas ($\text{STD} < 200 \text{ mg/L}$) e de intervalo mais amplo de pH (4,0-10,0), assim como o verificado neste trabalho, porém se tratam majoritariamente de águas bicarbonatadas cálcicas ou cálcico-magnesianas, enquanto apenas as amostras do Bauru III são deste tipo. Para Kiang *et al.* (2016), as águas do SAB também são pouco concentradas e essencialmente bicarbonatadas cálcicas, novamente um pouco distintas das deste trabalho. É possível que a geologia local contribua com os íons bicarbonato, cálcio e magnésio, como observado para Bauru III e encontrado por Campos (1987) e Barison (2003), mas as maiores concentrações relativas de sódio e, portanto, sua classificação de bicarbonatadas mistas/sódicas dos outros dois subgrupos (Bauru I e II) talvez reflitam apenas a contribuição antrópica ou da água meteórica.

As águas minerais analisadas do SAB são dos contextos das regiões administrativas de Ribeirão Preto (DAEE 1974), São José do Rio Preto, Araçatuba, Bauru (DAEE 1976), Presidente Prudente e Marília (DAEE 1979b). As águas subterrâneas destas áreas possuem pH levemente ácido a neutro, são pouco mineralizadas ($\text{CE} < 300 \mu\text{S/cm}$) e principalmente bicarbonatadas cálcicas e cálcico-magnesianas, sem concentrações relevantes de sulfato e cloreto. Já as amostras de águas minerais estudadas apresentaram concentrações relativas de sódio um pouco mais altas, em alguns casos. Essas podem resultar de pequenos

acréscimos de ordem antrópica ou da menor interação água/rocha e maior contribuição de água meteórica. As águas subterrâneas resultantes de misturas entre SAB e SASG em DAEE (1974, 1976) apresentam características semelhantes às do SASG, e, alguns casos, observa-se influência do SAG confinado, ou seja, águas com pH e STD mais elevados e predomínio de sódio, de acordo com as características do subgrupo Bauru IV.

Campos (1987, 2004) subdivide o SAB em sistemas aquíferos Bauru e Caiuá, sendo o primeiro compostos por águas de pH neutro a ligeiramente alcalino e do tipo bicarbonatadas cálcicas, principalmente, enquanto as águas do segundo seriam mais ácidas (5,5-6,5), pouco mineralizadas (14-57 mg/L) e fracamente bicarbonatadas cálcicas-magnesianas. As amostras do Bauru III equivalem às do sistema aquífero Bauru de Campos (1987, 2004) enquanto as de Bauru I e II às do sistema aquífero Caiuá, com a diferença que as amostras desse estudo apresentam um pouco mais de sódio do que o reportado por Campos (2004).

Uma pequena parcela das águas do SAB (Campos 1987, Barison 2003) e da porção sudoeste do Estado de São Paulo (Stradiotto 2007) são águas fortemente alcalinas, de maior teor de sólidos dissolvidos e do tipo bicarbonatadas sódicas. Elas ocorrem sobretudo em locais com afloramento de diabásio e o enriquecimento em sódio é atribuído à proximidade com rochas básicas ou ao intemperismo de analcima. As águas do Bauru IV são ligeiramente parecidas com as descritas pelos autores mencionados, porém as concentrações dos íons principais e os valores de pH são menores. Águas bastante alcalinas e magnesianas, que resultariam, principalmente, da decomposição da poligorskita, ocorrem em arenitos fortemente cimentados por carbonato ou em áreas próximas a afloramentos de basalto (Campos 1987, Barison 2003). Nenhuma amostra deste trabalho é representativa dessas condições.

Tavaris *et al.* (2014) reportam valores mais elevados de Ba em águas do SAB e os atribuem ao cimento de calcita presente na Formação Marília. Os autores também reconhecem ocorrências menores de Ba correlacionadas fortemente ao nitrato e cloreto, associando-as à contribuição antrópica. Neste estudo, no entanto, os valores mais elevados de Ba foram relacionados às unidades aquíferas do SASP e SAT (itens 5.4 e 5.5) do que ao SAB.

5.9. Comparação de resultados com alguns parâmetros de qualidade

As concentrações de sódio, cloreto e, principalmente, de nitrato permitem inferir sobre possíveis alterações composicionais das águas oriundas de atividades humanas. Valores de nitrato em águas podem servir como um indicador de contaminação antrópica, pois concentrações naturais desta espécie, exceto em regiões com densa cobertura vegetal, são muito baixas (Bertolo *et al.* 2007). Logo, quantidades mais elevadas desse íon podem estar associadas ao uso de fertilizantes inorgânicos e orgânicos no meio rural, ao descarte ou infiltração de esgoto não-tratado em corpos aquosos no meio urbano ou ao mal uso de fossas sépticas e negras, o que resulta na contaminação de drenagens e transferência para as águas subterrâneas durante a recarga.

Mueller & Helsel (1996) definem que concentrações de nitrato acima de 9 mg/L apontariam contribuições de origem antrópica. Cagnon & Hirata (2004) *apud* Bertolo *et al.* (2007), no entanto, sugerem que concentrações desse íon acima de 3 mg/L já consistiriam em indícios de influências antrópicas. Conforme já introduzido nos itens anteriores, indícios de contaminação antrópica foram identificados em todos os sistemas aquíferos, com exceção do SASG. Vinte e sete amostras apresentaram valores de nitrato superiores a 3 mg/L, sendo que 10 delas tiveram mais que 9 mg/L. Nenhum dos valores encontrados supera o valor máximo permitido (VMP) de 45 mg/L estabelecido pela Portaria Nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde (MS), porém numa das marcas o valor medido (40 mg/L) é próximo deste limite. Todas essas amostras são provenientes de áreas densamente urbanizadas ou de sistemas aquíferos livres, isto é, contextos de maior vulnerabilidade.

As concentrações medidas dos principais íons dissolvidos e de elementos-traço foram comparadas aos padrões vigentes da Portaria Nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011 do MS. Os resultados indicam que as águas analisadas atendem as normas exigidas, exceto para Cr na Yanni e para U nas duplicatas da Lindoya Original.

O valor de Cr medido na amostra da marca Yanni (72,6 µg/L) superou em 45% o VMP de 50 µg/L proposto pela portaria. Este valor está de acordo com dados de Bertolo *et al.* (2011) e CETESB (2013), que também identificaram anomalias do elemento para o SAB, porém sob características composicionais distintas das identificadas por Bertolo *et al.* (2011) (item 5.8.2).

Os valores de U medidos nas amostras Lindoya Original 27/5/15 (98,5 µg/L) e Lindoya Original 5/9/15 (76,6 µg/L) superaram em 228% e 155%, respectivamente, o VMP de 30 µg/L proposto pela portaria. Silveira & Bonotto (1995) estudaram a hidrogeoquímica do

U em área adjacente (Águas de Lindóia). No entanto, os autores determinaram concentrações do elemento ($<0,001$ - $0,51 \mu\text{g/L}$) muito menores que as medidas para as duplicatas da Lindoya Original. Amostras (Bioleve, Acquiíssima e Água Fria) de proveniência semelhante não apresentaram resultados de mesma ordem. Dessa forma, os dados encontrados nesse trabalho foram interpretados como de ocorrência pontual. Dinelli *et al.* (2010) também atribuíram valores mais elevados de U encontrados em terrenos italianos como, dentre outros fatores, reflexo de ocorrências litológicas particulares.

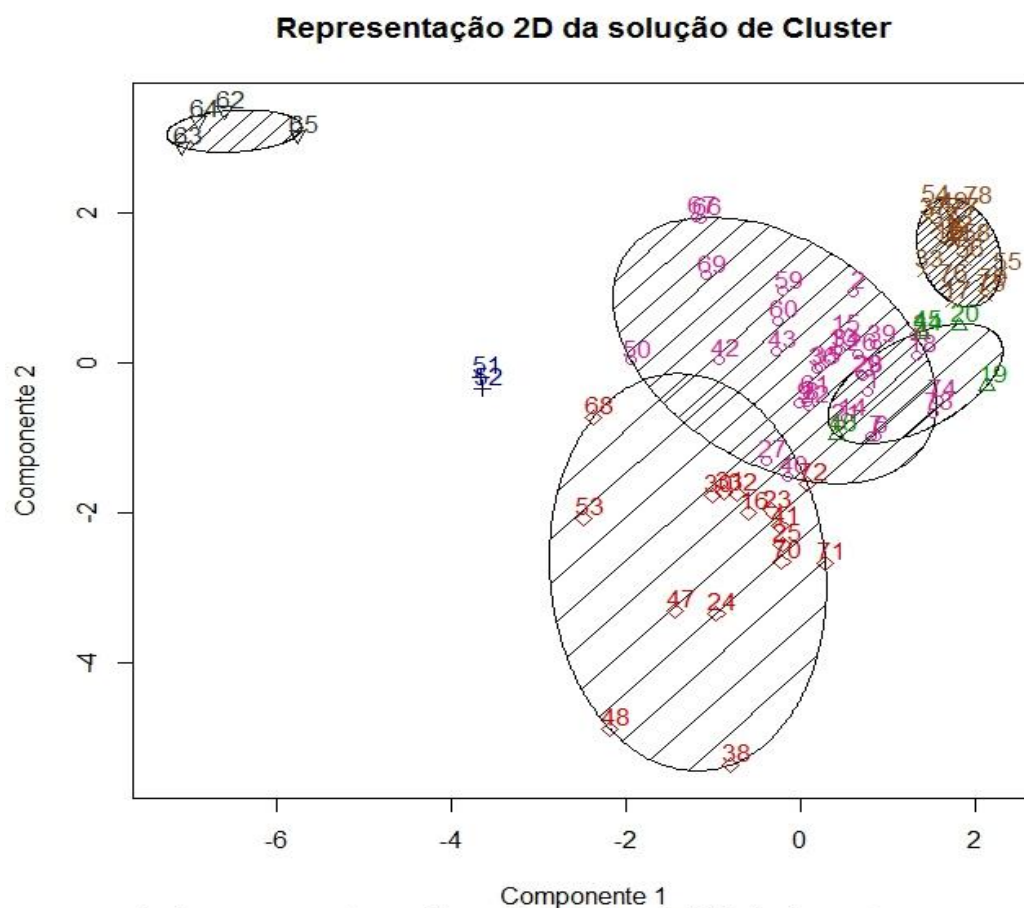
A amostra Itágua apresentou valores de Mn ($0,8 \text{ mg/L}$) e Al ($0,24 \text{ mg/L}$) que superam o padrão organoléptico de potabilidade (MS 2011). A contaminação pela tubulação foi descartada, porque os valores de Fe, Zn, Pb e Cu, elementos indicativos de problemas com encanamento, não foram determinados em concentração significativa na amostra. Seu pH bastante ácido (5,3) permitiria maior solubilidade de Al e Mn. No entanto, a amostra Poá, que provém do mesmo contexto geológico e tem valor semelhante de pH (5,9), apresentou conteúdos de Mn ($40 \mu\text{g/L}$) e Al ($6,5 \mu\text{g/L}$) muito menores que os da água Itágua. Há duas hipóteses para explicar os valores mencionados de Mn e Al. Pode se tratar de uma particularidade da geologia local, que poderia ser acentuada pelo baixo pH da água, ou de proveniência antrópica, da mesma forma que as elevadas concentrações de nitrato e cloreto.

5.10. Tratamento estatístico

Inicialmente foi testado o PCA. A maioria das amostras se concentraram no centro do gráfico gerado, sendo assim muito difícil distingui-las. Apenas um conjunto de amostras composto por Minajén (Pço 213), Ibirá (Ibirá), Ibirá (Ibirá 4) e Ananda ficou mais distante e em destaque. Isso se deve às características mais pronunciadas e distintas de todas as outras observadas, como pH, sódio e CE bastante elevados, presença de bicarbonato e carbonato e concentrações de cálcio e magnésio baixíssimas destas águas minerais.

A partir disso, optou-se pelo uso do *Cluster*. As amostras foram tratadas utilizando dois subconjuntos principais de variáveis, um composto por pH, CE, Cl^- , NO_3^- -N, SO_4^{2-} -S, HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} e outro por estas variáveis mais F^- , PO_4^{3-} -P, B, Ba, Cr, Sr e V, sob $n = 6$ e $n = 8$ como os números de subgrupos mais adequados. A análise dos resultados obtidos dessas investigações determinou que $n=6$ como o valor que proporcionou a melhor subdivisão das amostras, assim como pH, CE, Cl^- , NO_3^- -N, SO_4^{2-} -S, HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} foram as variáveis mais importantes para explicar a variabilidade dos dados. Este resultado está de acordo com as características já descritas e

discutidas nos itens anteriores. A Figura 5.11 traz o gráfico gerado pelo agrupamento. As amostras estão representadas por números afim de facilitar a visualização dos grupos formados. A Tabela 5.3 apresenta os subgrupos obtidos.



As duas componentes explicam 63.47% da variabilidade dos pontos.

Figura 5.11. Representação dos agrupamentos obtidos no *Cluster Analysis*.

Tabela 5.3. Amostras estudadas subdividas pelo método *Cluster*. As cores definidas na segunda coluna correspondem às plotadas no gráfico (Figura 5.11). Os números entre parênteses após o nome de cada amostra indicam sua representação no gráfico.

Subgrupo	Cor representada	Amostras
Cluster I	Vermelho	São Roque (16), Minalba (23), L. Orig. 27/5/15 (24), L. Orig. 9/5/15 (25), Baronesa (30), Baronesa (D) (31), Baronesa (T) (32), P. Vital (SP) (38), Attiva (41), Schin (Sta Paula) (47), Schin (N Sra Ap) (48), Fontelli (53), Sta Inês (A. do Castelo) (68), Yanni (70), Vanágua (71), Aragua (S. José) (72)
Cluster II	Azul	Levíssima (51), Fonte Kátia (52)
Cluster III	Marrom	Pilar (4), Inno Vitta (5), Klarina (10), Klarina (D) (11), Minabella (12), Viva Leve (17), C. del Rey (33), Mata Atlântica (37), Americana (49), Jorabel (54), Aquaplu (55), Villa Fonte (56), Ubá (57), Himalaia (58), Minajen (Sta Rita) (75), Meribá (76), Acqua Vita (77), Aragua (R. Florêncio) (78), Sta Inês (Sta Inês) (79)
Cluster IV	Rosa	Prata (1), Platina (2), Shangri-lá (3), Lumière (6), Lumière (D) (7), Rocha Branca (8), Rocha Branca (D) (9), Selica (13), Petra (14), Bem Leve (15), Daflora (18), Minalyza (21), Água Fria (22), Bioleve (26), Acuíssima (27), Atibaia (28), Atibaia (D) (29), C. Vida (34), S. do Cafezal (35), S. do Cafezal (D) (36), Bonafont (39), Frescca (40), Crystal (MC) (Yguaba) (42), Crystal (MC) (Ycuara) (43), Colina Azul (50), Minalice (59), Crystal (Bauru) (60), P. Vital (ASB) (61), Palmares (66), Palmares (D) (67), Levity (69), Soft (73), Leve (74)
Cluster V	Verde	Itágua (19), Poá (20), P. Paulista (44), P. Paulista (D) (45), Cristalina (46)
Cluster VI	Cinza	Minajen (Pço 213) (62), Ibirá (Ibirá) (63), Ibirá (Ibirá 4) (64), Ananda (65)

A partir do gráfico, verificou-se que os sistemas aquíferos não são necessariamente determinantes para a classificação das observações. A CE foi uma das variáveis mais importantes na discriminação dos subgrupos. Para três deles (Cluster I, III e IV), o papel da CE fica claro. O subgrupo Cluster III é composto por amostras de baixa CE (11 a 64, mediana de 34 $\mu\text{S}/\text{cm}$), o subgrupo Cluster IV apresentou amostras com CE média (84-254, mediana de 118 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e o subgrupo Cluster I continha amostras com vários dos valores mais altos de CE (177-401, mediana 213 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

O subgrupo Cluster III, além de apresentar baixos valores de CE, é composto por águas ácidas e predominantemente bicarbonatadas sódicas. O subgrupo é também bem distinguido dos demais (a direta, na parte superior do gráfico da Figura 5.11). Isto é, o subgrupo Cluster III representa águas de circulação rasa e de pouco tempo de residência, condição independente do contexto aquífero de cada amostra.

Os subgrupos Cluster I e IV, por sua vez, não apresentaram outras características em comum além da CE, ao contrário do observado em Cluster III, e também há certa superposição entre eles. As amostras inseridas na superposição foram necessariamente classificadas em um dos dois subgrupos pelo método, porém é possível identificar que suas características cabem em ambos os subgrupos (e.g. Acuíssima que é inserida no Cluster IV e tem CE de 204 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ao mesmo tempo que Attiva é do Cluster I e com CE de 177 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Estas são águas de circulação mais profunda e com maior tempo de residência, comparativamente às do Cluster III.

As amostras agrupadas no Cluster V compõem-se de águas ácidas, predominantemente cloretadas sódicas e com concentrações mais elevadas de nitrato ($\text{NO}_3\text{-N} = 2,4\text{-}9,0$ mg/L). Ou seja, este subgrupo é marcado por apresentar maiores indícios de interferência antrópica. A amostra Cristalina, que possui a composição mais distinta dentro do subgrupo, faz com que este subgrupo se sobreponha parcialmente ao Cluster IV.

O subgrupo Cluster II é formado apenas por duas amostras, Levíssima e Fonte Kátia. Ambas formam um subgrupo distinto porque apresentaram concentrações elevadas de cloreto (18,9 e 20,7 mg/L) e sulfato ($\text{SO}_4\text{-S} = 16,4$ e 17,6 mg/L), simultaneamente. Esta feição é característica de águas de maiores profundidades do SAT (item 5.5.2).

As amostras do subgrupo Cluster VI correspondem às águas mais alcalinas do SASG (item 5.7). Este subgrupo ficou bem distinto dos demais, com uma grande distância deles (no canto superior esquerdo da Figura 5.11). Isso já havia sido identificado pelo PCA também. Este agrupamento decorre das características pronunciadas de suas amostras, isto é, pH, sódio e CE bastante elevados, presença de bicarbonato e carbonato e concentrações de cálcio e magnésio baixíssimas. Essas características são produto da mistura com águas da porção confinada do SAG (item 5.7.2).

5.11. Elementos Terras Raras

As concentrações de ETR foram determinadas em dezenove fontes de águas minerais, selecionadas dentre o conjunto completo estudado, segundo os critérios apresentados no item 4.2. Os resultados das concentrações ETR, bem como dados adicionais usados na sua interpretação, encontram-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Elementos terras raras (ng/L) obtidos para as amostras da fase II e materiais de referência SLRS-5 pré-concentrado (p.c.) e sem pré-concentração (a.d.) comparados com os respectivos valores publicados e incertezas expandidas (Yeghicheyan *et al.* 2013). D- duplicata e LD- limite de detecção.

	Platina	Minabella	Viva Leve	Itágua ^a	Poá ^a	Poá (D) ^a	Minalba	L. Orig.	L. Orig. (D)	Atibaia	Crystal (MC) (Ycuara)
La	34,3	236	18,8	1333	82,0	82,0	2,79	5,86	5,80	0,772	0,139
Ce	19,1	276	12,2	2611	88,0	92,0	0,27	1,02	1,11	0,677	0,254
Pr	6,86	75,3	4,26	296	26,0	26,0	0,74	1,07	1,11	0,144	0,024
Nd	24,9	337	18,1	1577	164	171	4,00	5,19	5,39	0,636	0,102
Sm	3,48	58,1	3,78	430	45,0	45,0	0,99	1,24	1,27	0,123	0,021
Eu	0,89	8,72	0,94	138	15,0	17,0	0,26	0,21	0,21	0,036	0,036
Gd	4,73	60,8	3,57	967	98,0	97,0	1,14	1,22	1,27	0,129	0,021
Tb	0,45	8,87	0,51	156	16,9	16,1	0,31	0,26	0,27	0,022	0,003
Dy	1,98	52,5	2,91	1400	209	206	3,25	2,02	2,11	0,161	0,020
Ho	0,37	10,4	0,54	347	84,0	84,0	0,91	0,42	0,45	0,037	0,004
Er	1,36	32,4	1,66	835	332	335	2,90	1,15	1,19	0,117	0,014
Tm	0,18	4,37	0,23	91,0	51,9	51,9	0,42	0,16	0,17	0,018	0,003
Yb	1,13	28,9	1,62	667	470	457	2,95	1,12	1,18	0,136	0,022
Lu	0,18	4,61	0,26	83,9	66,9	64,4	0,52	0,24	0,26	0,030	0,007
S.A.^b	SAC	SAC	SAC	SAC	SAC	SAC	SAC	SAC	SAC	SAC	SASP
pH	6,9	5,6	5,9	5,2	5,4	5,4	7,6	6,9	7,0	7,1	6,9
ΣETR	99,8	1195	69,4	10932	1748	1743	21,4	21,2	21,8	3,04	0,67
(Nd/Yb)_N^c	1,83	0,97	0,93	0,20	0,03	0,03	0,11	0,38	0,38	0,39	0,39
Ce/Ce*^d	0,29	0,48	0,31	0,96	0,44	0,46	0,04	0,09	0,10	0,47	1,02
Eu/Eu*^e	1,03	0,69	1,21	1,01	1,06	1,21	1,14	0,79	0,79	1,35	8,31
Gd/Gd*^f	1,70	1,17	1,15	1,29	1,21	1,25	0,75	0,87	0,88	1,04	1,07

^a os dados se referem as medidas diretas das amostras.

^b sistema aquífero.

^c razão utilizada para medir o fracionamento dos ETR. Nd representa os ETRL e Yb os ETRP.

^d $Ce/Ce^* = (Ce/(La \times Pr)^{0,5})_N$.

^e $Eu/Eu^* = (Eu/(Sm \times Gd)^{0,5})_N$.

^f $Gd/Gd^* = (Gd/(0,33Sm + 0,67Tb))_N$ (Bau & Dulski 1996).

Tabela 5.4. (Continuação)

	Americana	Jorabel	Levíssima	Aquaplus	Himalaia	Ibirá (Ibirá 4)	Ananda	Minajen (Sta Rita)	Aragua (R. Florêncio)	Aragua (S. José)	Branco	SRLS-5			
												p.c.	a.d.	Pub±U	LD
La	264	449	1,36	376	12,5	0,522	10,9	111	323	0,242	0,125	174	241	207±12,8	0,063
Ce	287	775	3,18	433	19,4	1,423	21,7	25,8	191	0,413	0,189	218	282	252±59,7	0,095
Pr	68,9	104	0,39	133	3,41	0,128	2,71	41,0	98,2	0,044	0,022	44,3	51,8	49,1±7,2	0,011
Nd	280	406	1,83	697	15,3	0,527	11,0	205	413	0,178	0,092	189	202	192±46,4	0,046
Sm	51,1	70,0	0,44	198	2,99	0,104	2,06	36,6	75,4	0,039	0,016	33,5	32,8	33,7±4,4	0,008
Eu	9,26	14,4	0,15	67,8	0,80	0,026	0,47	10,5	20,1	0,019	0,004	6,0	^g	6,1±1,1	0,002
Gd	50,0	78,9	0,40	182	3,12	0,110	2,08	33,5	74,3	0,037	0,019	35,6	23,2	26,7±4,4	0,009
Tb	6,02	8,25	0,07	45,7	0,46	0,016	0,27	4,70	9,58	0,006	0,003	4,16	3,12	3,4±0,6	0,001
Dy	26,9	35,9	0,52	377	2,76	0,099	1,46	23,3	48,2	0,039	0,017	20,7	18,1	19,1±2,0	0,009
Ho	4,39	6,01	0,12	78,1	0,51	0,019	0,28	4,52	8,21	0,008	0,003	3,87	3,21	3,7±0,4	0,002
Er	14,4	20,8	0,38	216	1,51	0,064	0,93	14,8	25,8	0,023	0,011	13,8	10,0	10,9±1,2	0,005
Tm	1,82	2,60	0,06	30,5	0,20	0,010	0,14	2,01	3,33	0,004	0,002	2,10	1,28	1,5±0,5	0,001
Yb	11,3	15,9	0,46	212	1,36	0,079	1,08	13,3	21,1	0,028	0,019	15,6	9,5	10,1±1,6	0,009
Lu	1,52	2,17	0,08	32,1	0,20	0,016	0,20	2,09	2,99	0,008	0,005	2,64	1,63	1,7±0,4	0,003
S.A.	SAT	SAT	SAT	SAG	SAG	SASG	SASG	SAB	SAB	SAB					
pH	5,5	5,5	7,4	5,2	5,6	10,0	9,6	5,9	5,6	6,8					
ΣETR	1076	1990	9,44	3077	64,5	3,14	55,3	529	1314	1,09					
(Nd/Yb)_N	2,06	2,12	0,33	0,27	0,93	0,56	0,85	1,28	1,63	0,52					
Ce/Ce*	0,49	0,83	1,01	0,45	0,68	1,27	0,92	0,09	0,25	0,93					
Eu/Eu*	0,86	0,92	1,67	1,68	1,23	1,17	1,06	1,41	1,27	2,35					
Gd/Gd*	1,30	1,50	0,95	0,76	1,16	1,19	1,25	1,15	1,25	1,03					

^g os valores de concentração de Eu na medida direta não são reportados devido a superestimções causadas por interferências de isótopos de Ba.

5.11.1. Principais características

O grupo de amostras é bastante heterogêneo e pode ser dividido de acordo com a ordem de grandeza das concentrações de ETR medidas. Um subgrupo corresponde a águas com os maiores valores de ETR ($\Sigma\text{ETR} = 529\text{-}10.932 \text{ ng/L}$) e é composto por Itágua, Poá, Minabella, Americana, Jorabel, Aquaplus, Minajen (Santa Rita) e Aragua (Rodrigo Florêncio), enquanto o segundo é de águas com menores valores de ETR ($\Sigma\text{ETR} = 0,67\text{-}100 \text{ ng/L}$), composto por Viva Leve, Platina, Minalba, Atibaia, Lindoya Original, Crystal (MC) (Ycuara), Levíssima, Himalaia, Ibirá (Ibirá 4), Aragua (São José) e Ananda.

Todas as amostras do primeiro subgrupo apresentaram pH inferior a 6, os valores de STD quase todas são menores ou próximos a 50 mg/L e elas são extraídas a partir de nascentes ou de poços rasos (de até 50 m de profundidade). Várias amostras deste subgrupo também exibiram algum parâmetro que sugere interferência antrópica. As amostras do segundo subgrupo, por sua vez, são mais distintas entre si, com valores de pH desde ácido ($5,6$, Himalaia) a básico ($10,0$, Ibirá (Ibirá 4)), maiores intervalos de valores de STD ($9\text{-}277 \text{ mg/L}$) e diferentes proveniências (nascentes, poços rasos, de aproximadamente 50 m de profundidade, ou poços mais profundos, de 200 m de profundidade).

A seguir os resultados serão discutidos separadamente e relacionados com os seus respectivos sistemas aquíferos. As amostras do SAC (Minabella, Viva Leve, Poá, Itágua, Minalba, Atibaia e Lindoya Original) são, em geral, fortemente enriquecidas em ETRP (Figura 5.12). As exceções são Minabella e Viva Leve, as quais apresentaram padrões de distribuição dos ETR normalizados retilíneos, e Platina, que é enriquecida em ETRL. O subgrupo, com exceção da Itágua, também mostrou anomalias negativas de Ce, algumas mais pronunciadas que as outras, como pode ser visto pelas razões Ce/Ce^* da Tabela 5.4. Apenas as águas Minabella e Atibaia exibiram anomalias de Eu, negativa e positiva, respectivamente, que podem ser consideradas verdadeiras (razões Eu/Eu^* , Tabela 5.4). A amostra Platina exibe uma sutil anomalia positiva de Gd ($\text{Gd/Gd}^* = 1,7$).

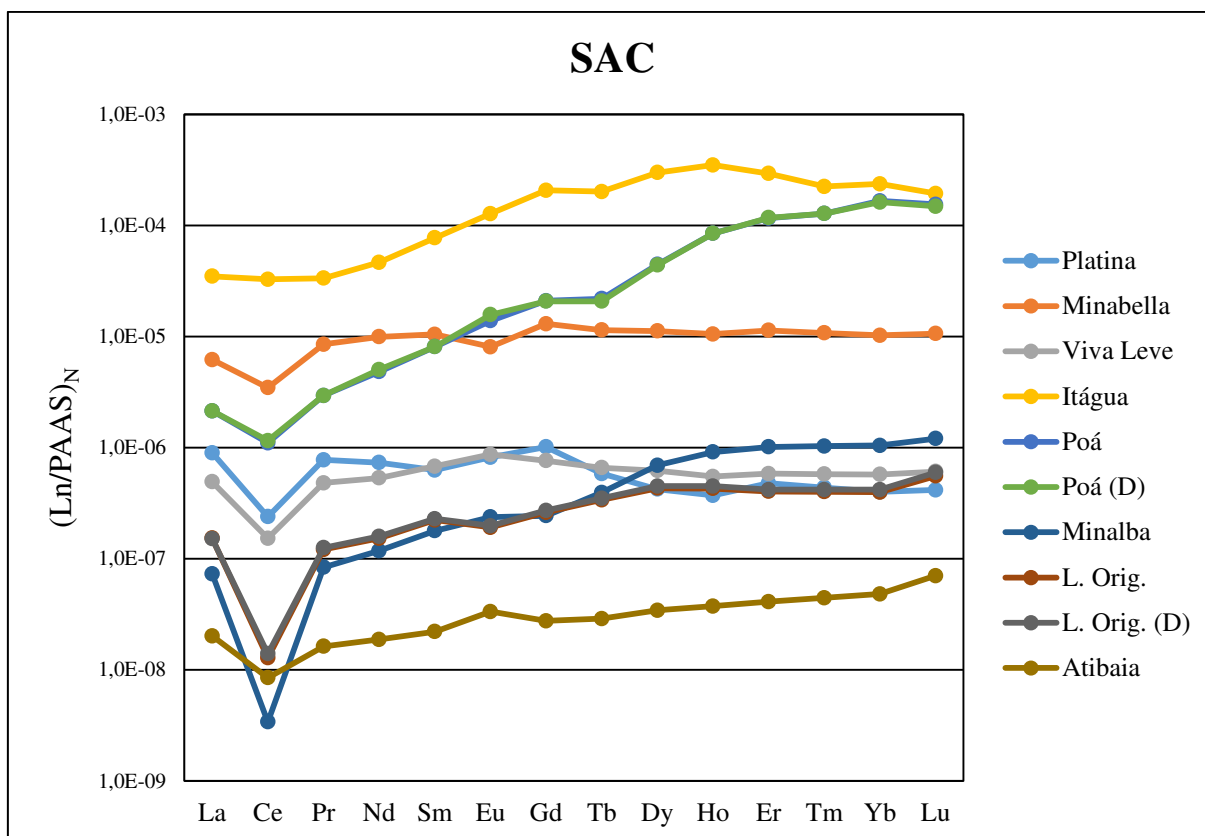


Figura 5.12. Concentrações dos lantanídeos normalizadas pelos PAAS (McLennan 1989) para as águas minerais do SAC.

Somente uma amostra do SASP (Crystal (MC) (Ycuara)) foi analisada para determinar as concentrações dos ETR e os valores obtidos foram extremamente baixos, próximos à ordem de grandeza do branco. Mesmo assim, é possível distinguir uma anomalia positiva de Eu (Figura 5.13). Há um enriquecimento em ETRP muito sutil, mas que está superestimado pelo valor calculado pela razão Nd/Yb na Tabela 5.4. Tal valor foi considerado um artefato analítico, consequência das medidas superestimadas de alguns ETR, conforme foi verificado pela medida do MRC (item 5.1.1).

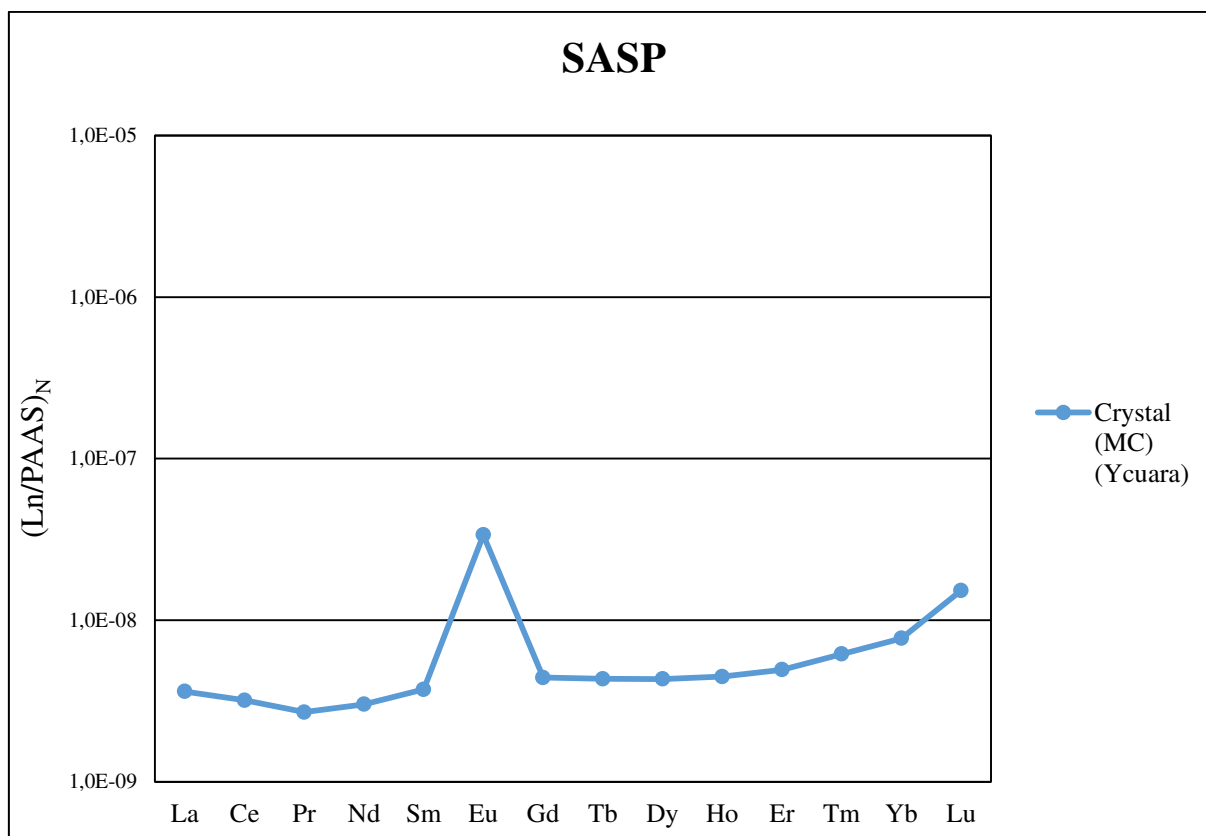


Figura 5.13. Concentrações dos lantanídeos normalizadas pelos PAAS (McLennan 1989) para as águas minerais do SASP.

Dentre as amostras do SAT (Americana, Jorabel e Levíssima), as duas primeiras pertencem ao subgrupo de águas com maiores valores ETR, enquanto a Levíssima é do subgrupo das com menores concentrações ETR. As águas das marcas Americana e Jorabel apresentaram padrão de distribuição dos ETR semelhante e enriquecido em ETRL (Figura 5.14), mas a Jorabel exibiu pequena anomalia positiva de Gd, enquanto a Americana exibiu anomalia negativa de Ce. A amostra Levíssima apresentou padrão enriquecido em ETRP e anomalia positiva de Eu.

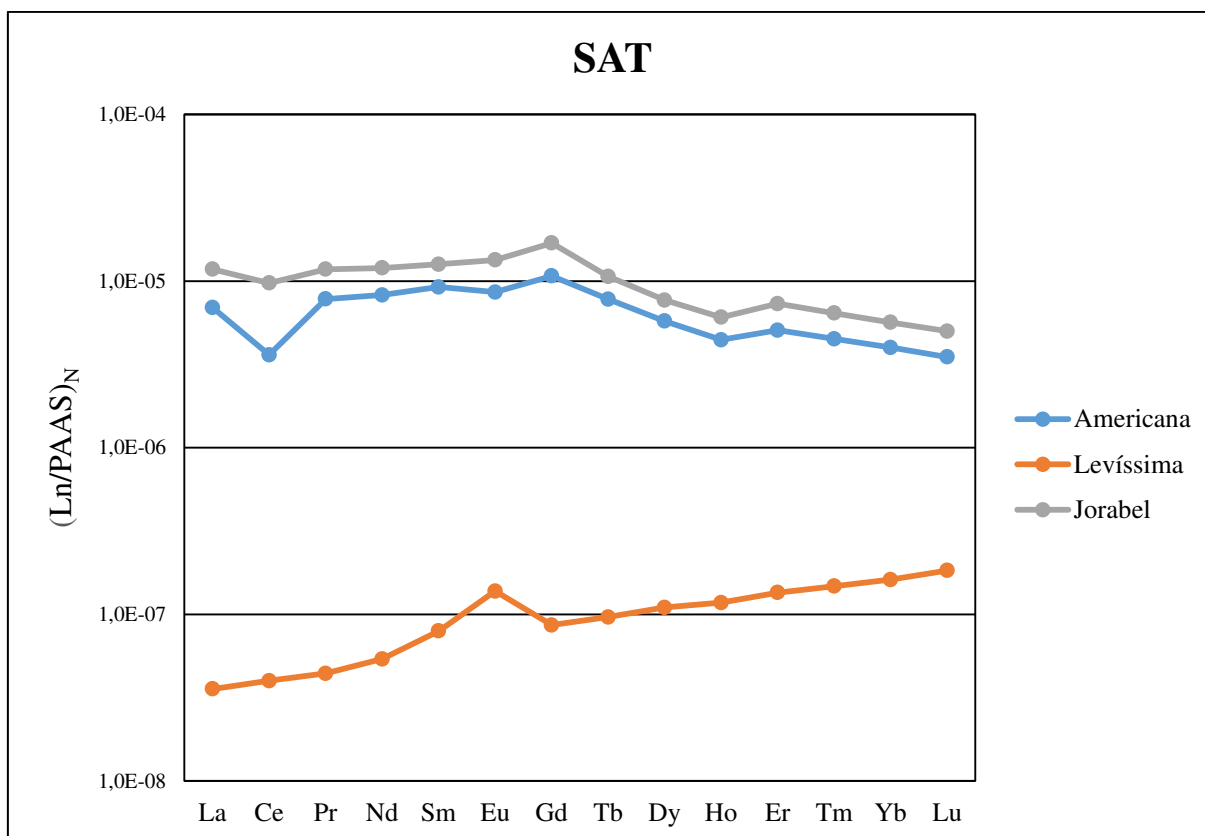


Figura 5.14. Concentrações dos lantanídeos normalizadas pelos PAAS (McLennan 1989) para as águas minerais do SAT.

Os padrões de distribuição dos ETR das amostras provenientes do SASG e SAG encontram-se no mesmo gráfico (Figura 5.15), uma vez que foi verificada influência da porção confinada do SAG nas amostras pré-concentradas do SASG (item 5.7). O total de ETR nas quatro águas é bem distinto, variando em três ordens de grandeza. As águas Ananda e Himalaia apresentaram padrões semelhantes, levemente fracionados e com pequeno enriquecimento em ETRP, conforme indicam as razões dos valores normalizados de Nd/Yb. A única diferença seria que a amostra Himalaia também apresentou pequena anomalia negativa de Ce. A amostra Ibirá (Ibirá 4) apresentou um enriquecimento um pouco mais pronunciado em ETRP e sutil anomalia positiva de Ce. A amostra Aquaplus apresentou enriquecimento maior em ETRP e anomalias negativa de Ce e positiva de Eu (Figura 5.15).

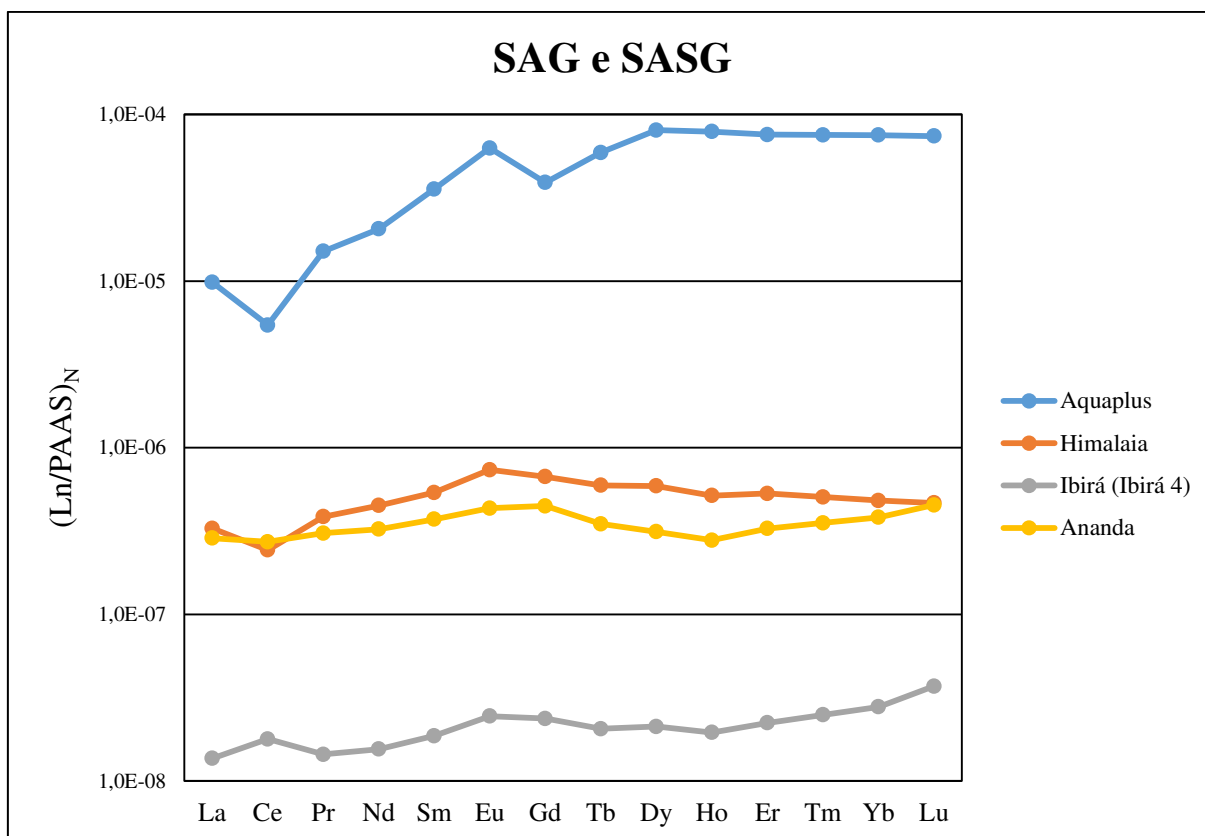


Figura 5.15. Concentrações dos lantanídeos normalizadas pelos PAAS (McLennan 1989) para as águas minerais do SAG e do SASG.

As amostras do SAB, isto é, Minajen (Santa Rita), Aragua (Rodrigo Florêncio) e Aragua (São José), apresentaram padrões de distribuição dos ETR praticamente retilíneos, com ligeiro enriquecimento em ETRP para a última e em ETRL para as primeiras (Figura 5.16). Minajen (Santa Rita) e Aragua (Rodrigo Florêncio) também exibem anomalias negativas de Ce, enquanto a Aragua (São José) tem uma anomalia positiva de Eu. Minajen (Santa Rita) e Aragua (Rodrigo Florêncio) são amostras do subgrupo das águas com valores mais elevados de ETR e Aragua (São José) pertence ao subgrupo de valores baixos de ETR, com somatória de ETR (1,09 ng/L) dentre as mais baixas medidas.

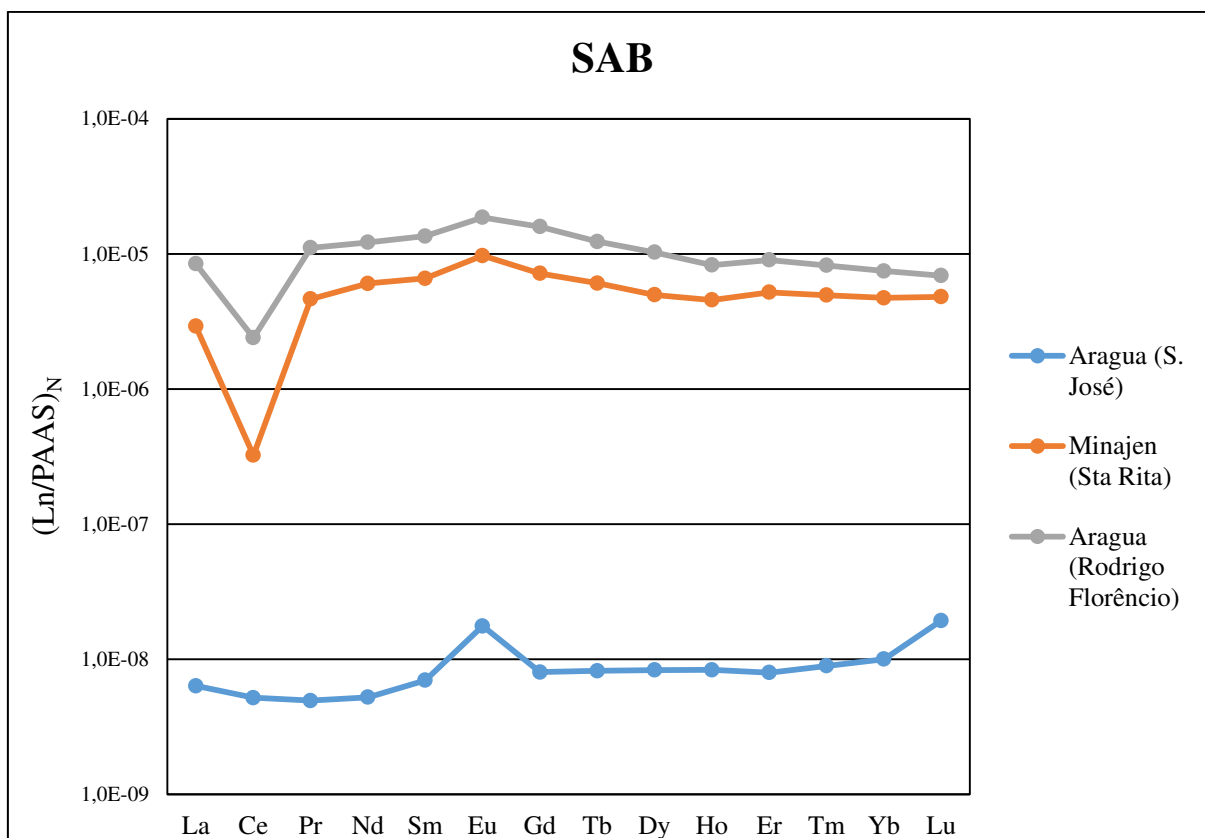


Figura 5.16. Concentrações dos lantanídeos normalizadas pelos PAAS (McLennan 1989) para as águas minerais do SAB.

5.11.2. Especiação

Modelagem afim de estimar possíveis ligantes dos ETR nas águas estudadas foi realizada com auxílio do código hidrogeoquímico PHREEQC (Parkhurst & Appelo 1999), utilizando o banco de dados LLNL, o qual é dotado de algumas constantes de complexantes inorgânicos para os ETR (item 4.8).

Os cálculos de especiação química dos ETR nas amostras de água apontaram a presença predominante de espécies carbonáticas ($LnCO_3^+$ e $Ln(CO_3)_2^-$) e livre (Ln^{3+}) na maior parte das amostras. Em geral, compunham, pelo menos, 90% das espécies modeladas. Em algumas amostras, os ETR apresentaram especiação semelhante, mas para outras, houve diferenças entre os ETRL e os ETRP. O Eu, quase sempre, apresentou espécies principais distintas de todos os demais ETR.

A modelagem foi, primeiramente, avaliada segundo os sistemas aquíferos. Mas como a distribuição das espécies depende da composição global da água (pH e íons dissolvidos), as amostras foram divididas em seis grupos segundo semelhanças de especiação obtidas.

O primeiro grupo de amostras é formado por Aragua (Rodrigo Florêncio), Minabella, Poá, Itágua, Americana, Jorabel e Himalaia e está representado na Figura 5.17 pelos resultados de especiação obtidos para a amostra Aragua (Rodrigo Florêncio). Os diferentes ETR, exceto o Eu, apresentaram especiação semelhante à do Ce. A especiação indicou a predominância das espécies livres ($> 70\%$), seguida de complexos carbonáticos e com fluoreto. Itágua e Poá também apresentaram espécie sulfatada em segundo ou terceiro plano. A especiação do Eu diferiu da dos demais ETR somente quanto à proporção relativa das espécies. Todas estas águas são ácidas ($\text{pH} < 6$), com alguns dos menores valores de mineralização medidos ($\text{STD} < 100 \text{ mg/L}$) e de circulação rasa. A maioria delas apresentou algum indício de perturbação antrópica, evidenciada pelas concentrações de nitrato medidas. Itágua e Poá exibiram concentrações de sulfato maiores que a média de seu grupo, o que explica a presença dos complexos com sulfato.

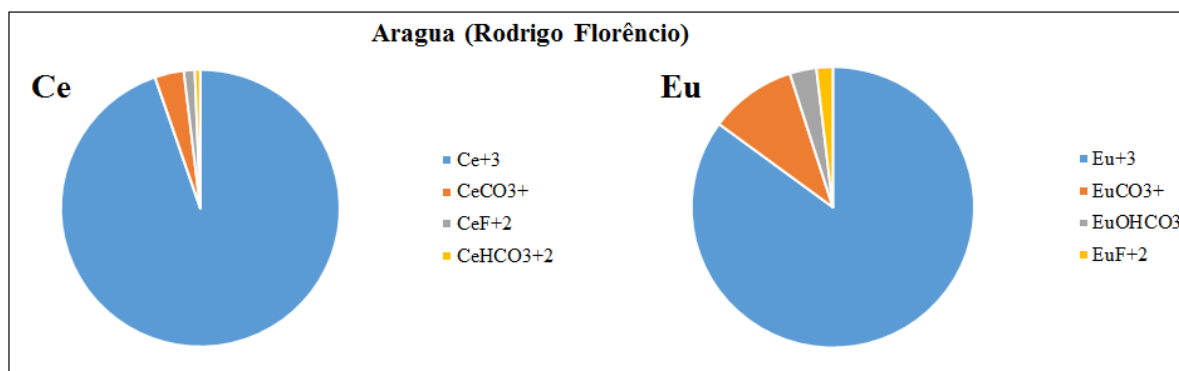


Figura 5.17. Espécies de ETR obtidas para Ce e Eu na modelagem hidroquímica da amostra Aragua (Rodrigo Florêncio), representativa das águas do Grupo 1.

As amostras das águas Platina, Minajen (Santa Rita) e Viva Leve integram o segundo grupo quanto à semelhança na especiação dos ETR. A especiação obtida para a água Platina encontra-se na Figura 5.18 e representa também a das demais amostras deste grupo. As especiações resultantes para Ce e Yb ilustram as dos ETRL e ETRP, respectivamente, enquanto o Eu, apresentou comportamento distinto de todos os outros elementos. As espécies carbonática LnCO_3^+ e livre são as predominantes, sendo a carbonática mais expressiva para os ETRP. Estas águas também são ácidas, contudo a sua maior alcalinidade resulta na maior quantidade de espécies carbonáticas de ETR observadas, em especial para a amostra Platina.

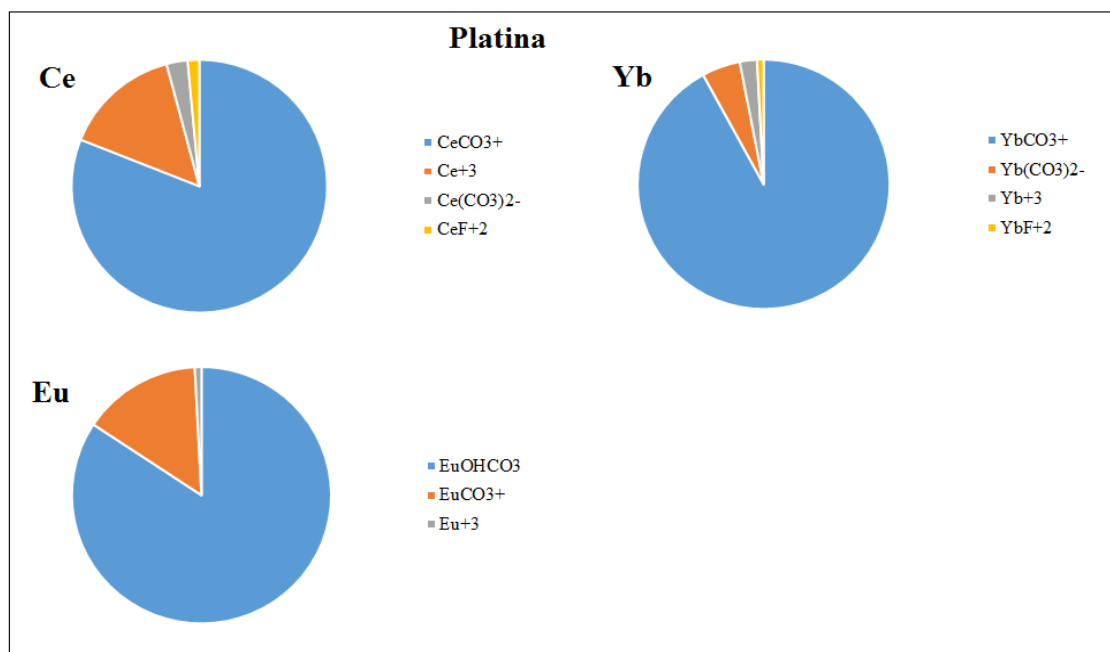


Figura 5.18. Espécies de ETR obtidas para Ce, Yb e Eu na modelagem hidroquímica da amostra Platina, representativa das águas do Grupo 2.

As amostras dos grupos 3 (Levíssima, Minalba e Lindoya Original) e 4 (Aragua (São José), Atibaia e Crystal (MC) (Ycuara)) são muito semelhantes entre si, isto é, o seu pH é aproximadamente neutro e os valores de alcalinidade são mais elevados. A especiação das amostras do grupo 3 é representada pela água Levíssima na Figura 5.19 e a do grupo 4 pela Aragua (São José) na Figura 5.20. Nos dois casos, o Gd representa a especiação dele próprio e dos demais ETR, exceto o Eu, cujas espécies também são apresentadas.

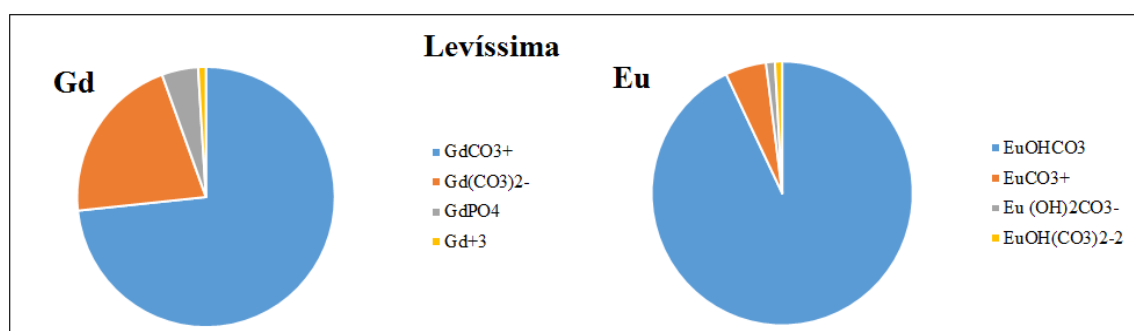


Figura 5.19. Espécies de ETR obtidas para Gd e Eu na modelagem hidroquímica da amostra Levíssima, representativa das águas do Grupo 3.

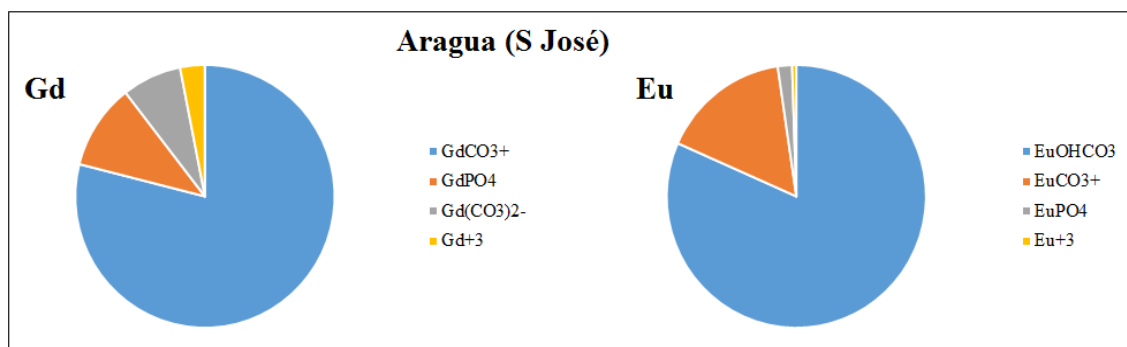


Figura 5.20. Espécies de ETR obtidas para Gd e Eu na modelagem hidroquímica da amostra Aragua (São José), representativa das águas do Grupo 4.

A composição hidroquímica semelhante entre os dois grupos resulta na predominância (> 75%) da espécie carbonática (LnCO_3^+) nestas águas, exceto para Eu. O que diferencia os dois grupos é a segunda espécie mais abundante. Para as amostras do grupo 3 é $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$, sendo que as espécies carbonáticas perfazem 90% do Ln presentes nessas águas. Para as amostras do grupo 4, cujas concentrações de bicarbonato são um pouco menores e as de fosfato um pouco mais expressivas, a segunda espécie predominante é o complexo sem carga com fosfato (LnPO_4). A especiação do Eu é semelhante à observada nos grupos anteriores.

O quinto grupo é composto por Ibirá (Ibirá 4) (Figura 5.21, onde Ce, Sm e Yb representam os ETRL, ETRM e ETRP, respectivamente) e Ananda (Figura 5.22, onde La e Lu representam ETRL e ETRP, respectivamente). Elas se destacam das demais amostras, pois, além das espécies carbonáticas, espécies compostas por óxidos e hidroxilas são importantes. A especiação também é mais variável entre os elementos do grupo. Na água Ibirá (Ibirá 4), $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ é a espécie dominante para os ETRL e ETRM e LnO_2^- é a espécie dominante para os ETRP. Outras espécies encontradas na modelagem são LnCO_3^+ para os ETRL, LnO_2^- para os ETRM e $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ para os ETRP. Na água Ananda, $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ é o complexo dominante (> 80%) de todos ETR, seguido de LnCO_3^+ para os ETRL e alguns ETRM (Sm, Gd e Tb) e LnO_2^- para os ETRP e outros ETRM (Dy e Ho). O Eu, mais uma vez, se distingue dos demais ETR para as duas amostras. As duas amostras são de águas de circulação profunda, com alto conteúdo de sólidos dissolvidos e pH alcalino e conforme já discutido, são do SASG, mas sofrem influência do SAG (item 5.7).

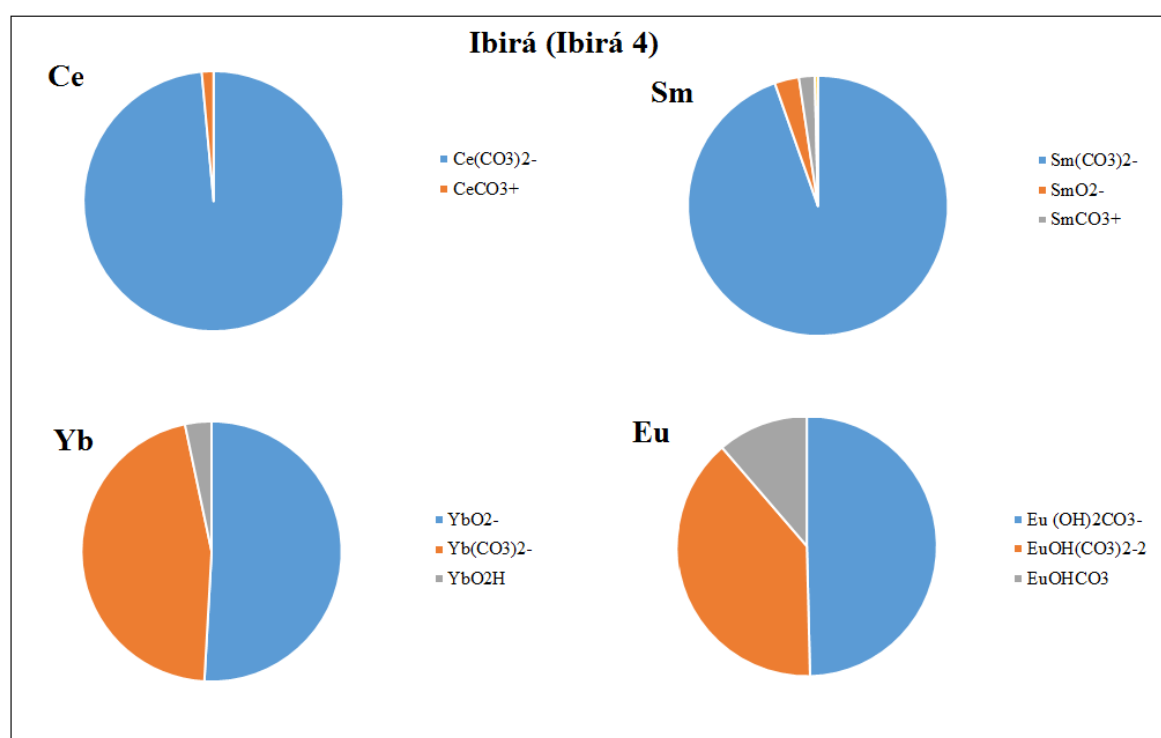


Figura 5.21. Espécies de ETR obtidas para Ce, Sm, Yb e Eu na modelagem hidroquímica da amostra Ibirá (Ibirá 4) (Grupo 5).

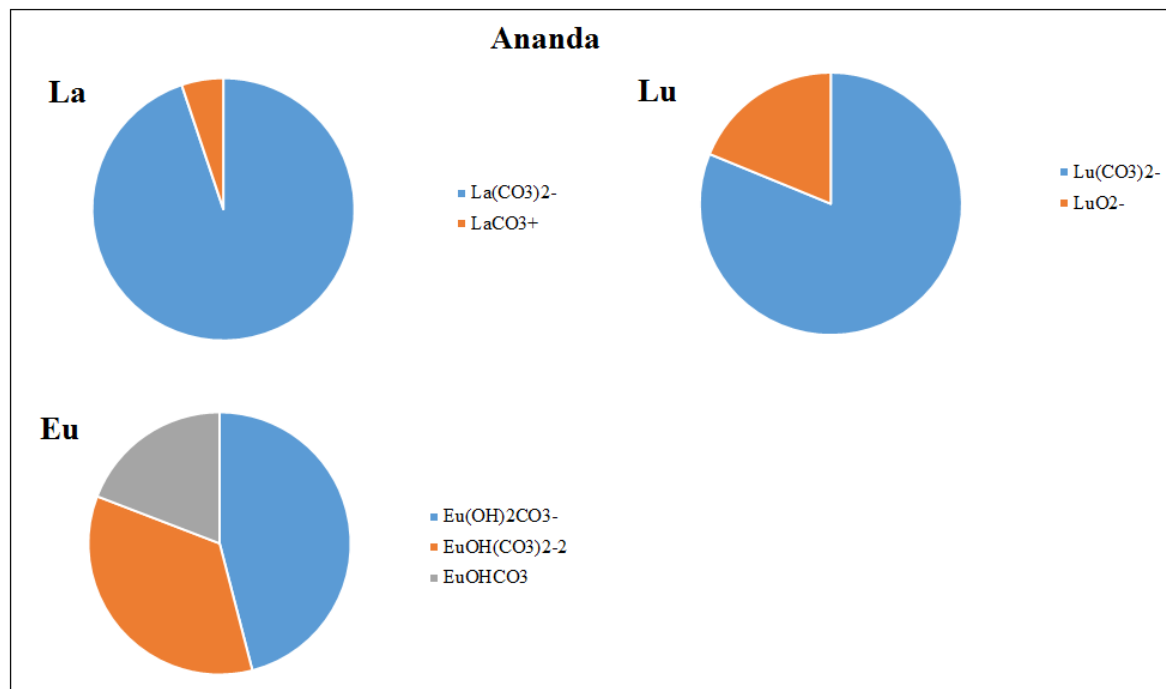


Figura 5.22. Espécies de ETR obtidas para La, Lu e Eu na modelagem hidroquímica da amostra Ananda (Grupo 5).

A amostra Aquapplus distingue-se das demais, pois não contém bicarbonato. Assim, mais de 95% das espécies encontradas na modelagem está na forma livre (representadas pelo Lu na Figura 5.23). A segunda espécie encontrada foi o complexo com sulfato (LuSO_4^+).

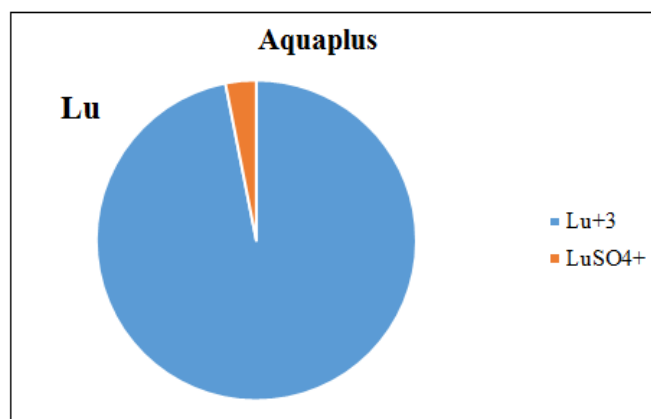


Figura 5.23. Espécies de ETR obtidas para Lu na modelagem hidroquímica da amostra Aquapplus (Grupo 6).

As espécies orgânicas são complexantes relevantes de ETR em águas naturais, especialmente as ricas em carbono orgânico dissolvido (COD) (e.g. Dia *et al.* 2000, Pourret *et al.* 2010). Os valores esperados de COD em águas minerais são baixos comparativamente aos das outras espécies complexantes, de forma que a especiação não seria afetada significativamente, pelo menos para a maior parte das amostras. A concentração de COD não foi determinada nas amostras estudadas, mas ela pode ser variável entre as amostras, esperando-se maiores valores para aquelas que apresentaram indícios de influência antrópica.

5.11.3. Discussão

Os dados acima apresentados de concentração total de ETR nas amostras e seu padrão de distribuição nas águas demonstram uma forte relação com pH das águas. O grupo de amostras com valores mais elevados de ETR é composto exclusivamente por amostras mais ácidas ($\text{pH} < 6$). O mesmo foi observado por vários autores (Smedley 1991, Johannesson *et al.* 1997b, 1999, Van Middlesworth & Wood 1998, Gaillardet *et al.* 2014, Noack *et al.* 2014), os quais identificaram uma relação inversa entre a solubilidade dos ETR em águas e o pH das águas, isto é, concentrações de ETR mais altas estão associadas a valores de pH mais baixos.

O grupo de amostras de elevadas concentrações ETR também apresentou valores de STD menores, o que indica menor grau de interação água/rocha. Inicialmente o esperado era de que águas com maior tempo de contato com a rocha hospedeira e, portanto, maior conteúdo de sólidos totais dissolvidos, apresentassem maiores somatórias ETR, ou seja, águas de sistemas de circulação mais profunda que exibiriam tais características (Hounslow 1995, Langmuir 1997, Feitosa & Manoel-Filho 2000, Bertolo *et al.* 2007). Segundo Tweed *et al.* (2006), águas provenientes de recarga, que são menos mineralizadas e ácidas, apresentam os maiores valores de ETR e o oposto ocorre com aquelas mais próximas a zona de descarga, isto é, suas concentrações de ETR são menores e os padrões mais enriquecidos em ETRP. O pH baixo da zona de recarga somado a processos de sorção e co-precipitação ao longo do fluxo seriam os principais responsáveis por este comportamento não conservativo dos ETR, bem como o seu fracionamento relativo. Johannesson *et al.* (1999), Duvert *et al.* (2015) e Liu *et al.* (2016) também interpretaram uma diminuição dos ETR a partir da zona de recarga como produto da sorção em superfícies minerais e do aumento do pH. Dessa forma, sugere-se que as menores concentrações ETR observadas para as águas Levíssima do SAT e Aragua (S. José) do SAB, que apresentaram valores de pH um pouco mais elevados, sejam uma consequência da sorção desses elementos, o que não ocorreu para outras amostras dos mesmos aquíferos, como Americana e Jorabel (SAT) e Aragua (Rodrigo Florêncio) e Minajén (Santa Rita) (SAB).

O pH também foi o parâmetro essencial para definir as espécies de ETR presentes nas águas. Assim como o verificado em outros trabalhos (Wood 1990a, Lee & Byrne 1992, Johannesson *et al.* 1997a,b, 1999, 2000, 2005, Tweed *et al.* 2006), espécies livres predominaram em pH ácido, enquanto as carbonáticas em águas neutras a alcalinas. A espécie carbonática mais abundante na maioria das amostras foi o complexo LnCO_3^+ , seguida do dicarbonato ($\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$), especialmente para ETRP, a depender da alcalinidade das amostras, e para amostras de elevado pH. Isso pode ser atribuído ao pH próximo do neutro da maior parte das amostras, como demonstrado por Wood (1990a) e Lee & Byrne (1992), que verificaram predominância da espécie LnCO_3^+ sobre a $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ em águas de pH próximo do neutro.

Os valores de pH mais alcalinos também estão associados a padrões enriquecidos em ETRP. Com o aumento do pH, os ETR tendem a serem mais adsorvidos nas superfícies minerais, em especial os ETRL (Sholkovitz 1995, Johannesson *et al.* 1999, Leybourne & Johannesson 2008, Pourret *et al.* 2010). Isso proporciona uma diminuição da concentração ETR em solução e um enriquecimento nos ETRP. Somado a isso, os ligantes carbonáticos,

comuns nessa faixa de pH, tem mais afinidade pelos ETRP, contribuindo para o fracionamento (Wood 1990a, Johannesson *et al.* 1997a, 1999). Isso pode ser observado principalmente nas amostras Levíssima e Aragua (São José), as quais estão inseridas em mesmo contexto da Americana e Jorabel e Aragua (Rodrigo Florêncio) e Minajen (Santa Rita), respectivamente, mas tem padrões distintos. Portanto, o pH mais elevado e, principalmente, a maior disponibilidade de íons bicarbonato influenciou o delineamento das assinaturas dos ETR daquelas amostras.

A geoquímica das rochas hospedeiras não foi revisada com profundidade para comparar os padrões de distribuição dos ETR das águas com os das rochas. No entanto, conhece-se que rochas graníticas tipicamente apresentam enriquecimento em ETRL (Hoatson *et al.* 2011), o que não foi verificado nas águas analisadas do SAC, que são, essencialmente, enriquecidas em ETRP. Para as amostras Minalba, Lindoya Original e Atibaia, que possuem pH ao redor do neutro, possivelmente os complexos dos ETR por carbonato estejam mantendo os ETRP em solução. No caso de Poá e Itágua, que são águas mais ácidas e com baixa alcalinidade, o fracionamento por complexação com carbonato ainda poderia ocorrer, uma vez que esta foi uma das principais espécies obtidas na modelagem. Os complexos com sulfato, também encontrados na modelagem, não poderiam em princípio responder pelo fracionamento, porque as constantes de estabilidade dos respectivos complexos são praticamente constantes (Wood 1990a) ou decrescem ao longo da série dos lantanídeos (Schijf & Byrne 2004). As águas Poá e Itágua continham concentrações expressivas de nitrato ($\text{NO}_3\text{-N} = 6,3$ e $8,5$ mg/L, respectivamente). Essas duas amostras são provenientes de nascentes e podem conter COD, que contribuiria para a complexação dos ETR. Alguns autores (*e.g.* Aubert *et al.* 2001) indicam que a complexação por ligantes orgânicos pode resultar no fracionamento e enriquecimento em ETRP nas águas. Por exemplo, constantes de estabilidade dos ETR com oxalato mostram que a complexação para os ETRP é uma ordem de grandeza maior que a dos ETRL (Schijf & Byrne 2001). Mas vários trabalhos (*e.g.* Dia *et al.* 2000, Pourret *et al.* 2010, Tang & Johannesson 2010) apontaram que a solubilidade ETR por ligantes orgânicos determina um enriquecimento em ETRM e o desaparecimento das anomalias de Ce. Nenhuma das amostras estudadas apresentou enriquecimento em ETRM e Poá mostrou distinta anomalia negativa de Ce.

Anomalias de Ce são feições características do ambiente (Kraemer *et al.* 2015). Várias das amostras estudadas apresentaram anomalias negativas de Ce em diferentes graus: pequenas para Americana, Minabella, Aquaplus, Atibaia e Poá; médias para Aragua (Rodrigo Florêncio), Platina e Viva Leve; e pronunciadas para Lindoya Original, Minajen (Santa Rita)

e Minalba. Anomalias negativas de Ce são atribuídas à oxidação deste Ln a Ce^{4+} e à precipitação deste como CeO_2 ou à sorção preferencial do íon tetravalente às fases sólidas, comparativamente às espécies trivalentes dos ETR (Bau 1999, Dia *et al.* 2000, Nelson *et al.* 2003, Leybourne & Johannesson 2008, Noack *et al.* 2014).

As anomalias de Eu, por sua vez, costumam ser herdadas do padrão da rocha hospedeira (Hoatson *et al.* 2011). Feldspatos, especialmente plagioclásio, exibem anomalias positivas do elemento. Logo, é esperado que rochas ricas em plagioclásio mostrem anomalias positivas de Eu. Anomalias positivas foram verificadas para Aragua (São José), Minajén (Santa Rita), Levíssima e Atibaia, o que é condizente com os cálculos de dedução rocha-fonte, nos quais foi obtido intemperismo de plagioclásio no SAB, SAT e SAC, sistemas aquíferos de proveniência das amostras. Crystal (MC) (Ycuara), ao mesmo tempo, exibiu a mais pronunciada anomalia de Eu ($Eu/Eu^* = 8,31$) e as relações iônicas de Houslow (1995) marcaram intemperismo de plagioclásio improvável. A Formação Resende, principal componente da Bacia São Paulo, apresenta elevados teores de feldspato, casando com a anomalia positiva de Eu observada. A diferença na interpretação da dedução rocha-fonte pode ter sido causada pelo intemperismo de feldspato mais evoluído, conforme discutido no item 5.4.2. A amostra Minabella, por sua vez, exibe uma anomalia negativa de Eu. Essa amostra provém de aquífero hospedado em granito. Granitos da crosta superior tipicamente apresentam anomalias negativas de Eu devido a cristalização fracionada do plagioclásio (Taylor & McLennan 1985).

As amostras Jorabel e Platina também exibiram pequenas anomalias positivas de Gd. Apenas essas duas águas foram julgadas com possíveis anomalias verdadeiras devido aos valores de Gd obtidos no MRC superiores aos propostos (item 5.1.1). Anomalias positivas de Gd são interpretadas como de origem antrópica. Quelatos de Gd são utilizados em agentes de contraste para ressonâncias magnéticas e tais complexos são bastante estáveis em solução depois de eliminados do organismo, gerando as anomalias citadas (Bau & Dulski 1996, Möller *et al.* 2000, 2002, Knape *et al.* 2005, Zhou & Lu 2013). O aparecimento dessas anomalias em águas subterrâneas urbanas é causado pela eliminação não-controlada de efluentes e por vazamento ou infiltração de esgoto (Knape *et al.* 2005). Mas Rabiet *et al.* (2009) também verificaram pequenas anomalias positivas de Gd em pequenas cidades e vilarejos sem centros médicos equipados de ressonância magnética no sul da França. Tal feição foi atribuída ao rápido retorno dos moradores locais após serem submetidos aos exames, onde eles eliminavam, via urinária, o Gd.

Os padrões obtidos para Americana, Jorabel, Aragua (Rodrigo Florêncio) e Minajen (Santa Rita) são diferentes dos obtidos para as amostras mais alcalinas estudadas nos mesmos sistemas aquíferos. Atribui-se que as assinaturas das quatro primeiras amostras mencionadas sejam semelhantes às das rochas hospedeiras. Mais uma vez, não há dados suficientes da geoquímica das rochas hospedeiras, porém geralmente rochas sedimentares apresentam padrões enriquecidos em ETRL (Hoatson *et al.* 2011). Além disso, as espécies químicas modeladas apontam a forma livre como a predominante, o que descartaria um fracionamento por complexação em solução. Contudo, uma hipótese remota seria a de fracionamento provocado pela presença de coloides, que tem maior afinidade por ETRL, e como alguns autores (Sholkovitz 1992, Kulaksiz & Bau 2007, Dia *et al.* 2000) afirmam, grande parte dos chamados ETR “dissolvidos” estão de fato associados a coloides. Sholkovitz (1992) determinou que os ETRL estão presentes em coloides estabilizados pela matéria orgânica e com Fe em sua composição. As amostras estudadas não apresentam quantidades importantes de Fe, porém, por se tratarem de amostras oriundas de porções mais rasas dos sistemas aquíferos, podem conter COD.

Quanto aos padrões de distribuição dos ETR observados para as amostras do SAG e do SASG, é possível verificar importante semelhança entre as águas Himalaia, Ibirá (Ibirá 4) e Ananda. A primeira provém da porção livre do SAG, enquanto nas duas últimas foi proposto a influência de aquíferos subjacentes, como da porção confinada do SAG. Algumas das aplicações dos ETR em águas subterrâneas são rastrear interações água-rocha, litotipos hospedeiros e misturas. Uma vez que tanto porção livre como a confinada do SAG estão sob o mesmo arcabouço geológico, é possível a conservação da assinatura ETR das águas SAG mesmo após a mistura no SASG, conforme verificado por Banner *et al.* (1989) e Johannesson *et al.* (1997), que observaram a preservação de padrões ETR após a água subterrânea fluir por diferentes sistemas aquíferos. A amostra Aquaplus, no entanto, apresentou comportamento distinto, como elevados valores de ETR, enriquecimento em ETRP, anomalias negativa de Ce e positiva de Eu. O pH (5,2) desta água é ácido e o resultado da especiação indicou a presença de Ln livres e complexados por sulfato. Para esta amostra a complexação por ligante orgânico (como oxalato) poderia explicar o padrão enriquecido em ETRP, mas não a anomalia negativa de Ce. Já a anomalia positiva de Eu pode estar associada à dissolução de feldspatos.

Para o SAC, além das amostras anteriores com padrões enriquecidos em ETRP, ainda é distinguido uma amostra com padrão enriquecido em ETRL (Platina) e duas de padrão retilíneo (Viva Leve e Minabella). Em Águas da Prata (região de proveniência da Platina) encontra-se diabásios, arenitos e rochas alcalinas como principais litotipos presentes. A

hidrogeoquímica de principais íons dissolvidos (item 5.3) apontou que a amostra Platina não percolaria por rochas alcalinas. Porém Tweed *et al.* (2006) demonstram que os ETR são capazes de revelar processos atuantes que não são detectados com íons principais e elementos-traço. Dessa forma, o enriquecimento em ETRL pode significar pequena contribuição de águas que percolam litologias alcalinas, as quais são fortemente enriquecidas em ETRL (Hoatson *et al.* 2011). Johannesson *et al.* (1997b) também encontraram que pequena contribuição de um terceiro sistema aquífero era o que faltava para compor a mistura verificada para as águas-alvo em seu trabalho, o que sustenta a hipótese proposta. No entanto, como rochas sedimentares apresentam padrões tipicamente enriquecidos em ETRL, os arenitos seriam uma alternativa viável no papel de rochas hospedeiras também. Quanto às amostras de padrão retilíneos, estas podem estar refletindo particularidades da geologia local. Uma vez que o SAC é um sistema aquífero caracterizado pela heterogeneidade geológica, concentrações e assinaturas ETR distintas entre as amostras analisadas podem ocorrer.

Vários dados, como descrições dos perfis geológicos das fontes e geoquímica das rochas hospedeiras, são necessários para uma melhor caracterização da semelhança entre os padrões ETR das águas com as rochas hospedeiras ou de possíveis fracionamentos condicionados pelo meio. Todavia, o grupo das amostras com maiores concentrações de ETR deixa claro o papel do pH na determinação da quantidade ETR dissolvida. Além disso, este grupo, de certa forma, é mais homogêneo, isto é, apresentou muitas características semelhantes, como o próprio pH ácido, baixo STD, pequena concentração de bicarbonato, predomínio do sódio entre os cátions e compreendem uma circulação rasa, porém exibiram diferentes assinaturas (e.g. Itágua vs Minabella vs Americana), o que indica que essas divergências poderiam ser causadas pela geologia e não pelo ambiente. Pares de amostras que correspondem a um mesmo sistema aquífero, mas de composições diferenciadas (e.g. Americana vs Levíssima), podem exemplificar atuação das condições reinantes do meio nas feições de uma assinatura ETR.

Estudos de ETR em águas não são frequentes em amostras de águas envasadas, logo poucos exemplos estão disponíveis na literatura. Mas, alguns trabalhos podem ser citados. Na Itália, Dinelli *et al.*, (2010) verificaram maiores concentrações de ETR ($\sum \text{ETR} > 700 \text{ ng/L}$) em águas minerais provenientes de granitos. Na Sérvia, Todorovic *et al.* (2013) estudaram águas envasadas com intervalo amplo de ETR ($\sum \text{ETR} = 5,4\text{-}1.586 \text{ ng/L}$), sendo que os maiores valores são encontrados em amostras ricas em dióxido de carbono natural e aquelas com padrões enriquecidos em ETRP são provenientes principalmente de rochas hospedeiras graníticas.

6. CONCLUSÕES

As águas minerais envasadas no Estado de São Paulo provêm dos seus sistemas aquíferos mais explorados. O estudo de sessenta e oito fontes dessas águas mostrou que elas são pouco mineralizadas ($STD = 7-332$ mg/L, com mediana de 79 mg/L), predominantemente bicarbonatadas e com proporções relativas dos cátions variáveis entre os sistemas aquíferos.

As águas minerais estudadas do sistema aquífero Cristalino apresentaram principalmente pH ao redor do neutro, $STD < 150$ mg/L e com bicarbonato, sódio e cálcio como íons principais dissolvidos. As relações iônicas do grupo indicaram intemperismo de plagioclásio e de minerais máficos. É um sistema de grande heterogeneidade litológica, mas, independentemente da geologia hospedeira principal, foi observada relação entre STD, pH e composição catiônica predominante, isto é, águas pouco mineralizadas são ácidas e sódicas, enquanto as mais concentradas possuem pH próximo do neutro e com mais cálcio. Essas características podem ser associadas à fonte dos fluxos subterrâneos, sendo as primeiras relacionadas a fluxos mais rasos e as últimas aos mais profundos.

As amostras do sistema aquífero São Paulo apresentaram composição do tipo bicarbonatada sódica e três tiveram significativa presença de cloreto, o que foi atribuído à influência antrópica. Este sistema aquífero é mais vulnerável, porque se localiza em área densamente povoada. As relações iônicas apontaram intemperismo de plagioclásio improvável, o que difere de descrições de assembleias ricas em plagioclásio nos principais litotipos encontrados na Bacia São Paulo.

As águas minerais estudadas do sistema aquífero Tubarão são bicarbonatadas sódicas com valores de STD e de sulfato de destaque. As relações iônicas mostraram que a fonte de sódio poderia ser troca iônica ou dissolução de albita e indicaram a dissolução de gipsita. A presença de sulfato associado a cloreto nas amostras oriundas de maior profundidade foi interpretada por outros autores como originária de sedimentos depositados em ambiente marinho ou por longos tempos de residência.

O sistema aquífero Guarani foi amostrado principalmente da sua porção livre e as águas estudadas continham, em geral, baixíssimo STD, pH ligeiramente ácido e bicarbonato, potássio e magnésio como íons principais dissolvidos. Uma amostra provinha de uma porção confinada do sistema aquífero denominada “janela de basalto”. Essa era do tipo bicarbonatada sódica, com pH ligeiramente alcalino e STD mais elevado. As relações iônicas obtidas para a

unidade aquífera indicaram intemperismo de minerais ferromagnesianos e plagioclásio e troca catiônica.

Quatro das cinco águas minerais analisadas do sistema aquífero Serra Geral apresentaram os maiores valores de STD e de pH deste estudo e sua classificação foi bicarbonatada sódica. As relações iônicas apontaram troca catiônica como fonte de sódio e a precipitação de calcita. As características descritas indicam mistura com águas de unidades sotopostas.

As amostras selecionadas do sistema aquífero Bauru apresentaram amplos intervalos de pH (5,3-9,1) e STD (11-179 mg/L), sendo dos tipos bicarbonatada sódica a cálcico-sódica. As relações iônicas apontaram dissolução de plagioclásio e carbonato como fontes de cálcio e sódio. Parte das amostras apresentou relações que indicam intemperismo de minerais ferromagnesianos, o que foi associado à proximidade com rochas básicas.

Exemplares das águas minerais de cada sistema aquífero apresentaram composição que diferiu da esperada para a respectiva unidade, o que foi interpretado como resultado de influência antrópica ou variações hidrogeoquímicas de escala local. Vinte e sete amostras apresentaram valores de nitrato superiores os 3 mg/L, das quais dez superaram 9 mg/L. Em relação aos padrões de potabilidade, duas amostras ultrapassaram em 155 e 228% o VMP de U e uma em 45% o VMP de Cr. Outra amostra ultrapassou os padrões organolépticos para Al e Mn.

O tratamento estatístico dos dados de pH, condutividade elétrica (CE) e principais íons dissolvidos de todas as amostras por análise de agrupamento produziu seis grupos que se distinguem principalmente por valores de CE e subordinadamente por valores de nitrato, cloreto e sulfato. Não houve agrupamento por unidade aquífera, o que é justificável pela não uniformidade composicional das suas águas. Como exemplo, um dos grupos foi formado por amostras de quatro sistemas aquíferos, todas com valores baixos de CE (mediana de 34 $\mu\text{S}/\text{cm}$), pH ácido e composição sódica, o que caracteriza fluxos de circulação mais rasa e de pouco tempo de residência.

As concentrações de elementos terras raras (ETR) determinadas em amostras selecionadas distinguiram dois grupos em função dos totais obtidos. O primeiro é o de águas com valores de ETR mais expressivos ($\sum\text{ETR}= 529\text{-}10.932$ ng/L), e que também são águas ácidas, com baixos valores de STD e extraídas a partir de nascentes ou poços rasos. O segundo grupo constitui águas com menores valores de ETR ($\sum\text{ETR}= 0,67\text{-}100$ ng/L), valores de pH de ácido a básico, intervalo amplo de valores de STD (9-277 mg/L) e diferentes formas de extração (nascentes, poços rasos ou poços mais profundos). A especiação dos ETR nas

águas, obtida por modelagem, mostrou a predominância de espécies livres e carbonáticas, em meio ácido e ambiente neutro a alcalino, respectivamente. Os padrões de distribuição dos ETR nas águas sugerem para vários casos contribuições das rochas hospedeiras, mas dados de mais amostras e maiores informações sobre a geoquímica dos litotipos encaixantes seriam necessários para estabelecer relações mais precisas de proveniência ou de mistura de fluxo das águas. Anomalias positivas de Eu e negativas de Ce foram encontradas para muitas amostras. As primeiras foram atribuídas ao intemperismo de plagioclásio das rochas hospedeiras, enquanto as últimas provavelmente resultam do desacoplamento do Ce^{4+} dos demais ETR após a sua oxidação e formação de CeO_2 ou da sorção às fases sólidas.

O estudo de águas minerais envasadas é um método alternativo e acessível de amostragem de águas subterrâneas. Isto foi confirmado com os resultados obtidos para o caso do Estado de São Paulo, exceto para o sistema aquífero Serra Geral, em que a maior parte das amostras estudadas apresentou misturas com águas de outras unidades aquíferas. No entanto, estes resultados podem ter sido influenciados pelo número reduzido de exemplares usados para esse sistema aquífero. A porção confinada do sistema aquífero Guarani não foi incluída, porque ela não é explorada para a produção de águas minerais. Em geral, a zona confinada do sistema aquífero Guarani é encontrada a profundidades que não são economicamente viáveis aos produtores de água mineral.

A representatividade das águas minerais em relação às águas subterrâneas como um todo poderia ser influenciada pelos requisitos de potabilidade e o gosto do público-alvo. Pelas informações gerais disponíveis, a maior parte das águas subterrâneas do Estado de São Paulo é adequada ao consumo humano. A tendência à regionalização do comércio de águas minerais, induzida por questões financeiras, resulta num mercado consumidor na vizinhança da produção. Dessa forma, o gosto do público pode ser determinado pela disponibilidade local ao invés do mercado procurar se adequar às preferências dos consumidores.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albarède F. 2009. *Geochemistry: An Introduction*. 2ª ed. Cambridge University Press, [s.l.], 342 pp.
- Appelo C.A.J. & Postma D. 1994. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Balkema, Rotterdam, 536 pp.
- Araújo L.M., França A.B., Potter P.E. 1995. Arcabouço hidrogeológico do aquífero gigante do Mercosul (Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai): Formações Botucatu, Piramboia, Rosário do Sul, Buena Vista, Misiones e Tacuarembó. *In: 1º Mercosul de águas subterrâneas, Anais*, p. 110-120.
- ArcGis 10.4 for Desktop. 2015. Versão 10.4.0.5524: Esri Inc.
- Aubert D., Stille P., Probst A. 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**:387-406.
- Banner J.L., Wasserburg G.J., Dobson P.F., Carpenter A.B., Moore C.H. 1989. Isotopic and trace element constraints on the origin and evolution of saline groundwaters from central Missouri. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**:383-398.
- Barison M.R. 2003. Estudo hidrogeológico da porção meridional do sistema aquífero Bauru no Estado de São Paulo. Tese de doutorado, Instituto de Geociência e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 158 p.
- Bau M. 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **123**:323-333.
- Bau M. 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**:67-77.
- Bau M., Dulski P. 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, **143**:245-255.
- Berger A., Janots E., Gnos E., Frei R., Bernier F. 2014. Rare earth element mineralogy and geochemistry in a laterite profile from Madagascar. *Applied Geochemistry*, **41**:218-228.
- Bertoldi D., Bontempo L., Larches R., Nicolin G., Voerkelius S., Lorenz G.D., Ueckermann S., Froeschl H., Baxter M.J., Hoogewerff J., Brereton P. 2011. Survey of the chemical composition of 571 european bottled mineral Waters. *Journal of Food Composition and Analysis*, **24**:376-385.
- Bertolo R.A. 2006. Reflexões sobre a classificação e as características químicas da água mineral envasada no Brasil. *In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 14, Anais*, 18 p.

Bertolo R.A., Hirata R.C.A., Fernandes A.J. 2007. Hidrogeoquímica das águas minerais envasadas do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, **37**:515-529.

Bertolo R., Bourotte C., Hirata R., Marcolan L., Sracek O. 2011. Geochemistry of natural chromium occurrence in a sandstone aquifer in Bauru Basin, São Paulo State, Brasil. *Applied Geochemistry*, **26**:1353-1363.

Birke M., Rauch U., Harazin B., Lorenz H., Glatte W. 2010. Major and trace elements in German bottled Waters, their regional distribution and accordance with national and international standards. *Journal of Geochemistry Exploration*, **107**:245-271.

Bittencourt A.V.L., Rosa-Filho E.F. da, Hindi E.C., Filho, A.C.B. 2003. A influência dos basaltos e de misturas com águas de aquíferos sotopostos nas águas subterrâneas do sistema aquífero Serra Geral na bacia do rio Piquiri, Paraná – BR. *Revista Águas Subterrâneas*, **17**:67-75.

Bocardi L.B., Rostirolla S.P., Deguchi M.G.F., Mancini F. 2008. História de soterramento e diagênese em arenitos do grupo Itararé – implicações na qualidade de reservatórios. *Revista Brasileira de Geociências*, **38**:207-216.

Bonotto, D. 2015. ^{226}Ra and ^{228}Ra in mineral water of southeast Brazil. *Environmental Earth Science*, **74**:839-853.

Bonotto D. 2016. Hydrogeochemical study of spas groundwaters from southeast Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, **169**:60-72.

BRASIL, Decreto-Lei Nº 7.841, de 8 de agosto de 1945. CÓDIGO DE ÁGUAS MINERAIS. Disponível em: http://www.dnpm-pe.gov.br/Legisla/cam_00.php. Acessado em: 25/jun/2016.

British Geological Survey. 2011. Mineral Profile: Rare Earth Elements. Disponível em: <https://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=1638>. Acessado em: 2/jul/2015.

Bulia I.L. & Enzweiler J. 2015. Elementos terras raras e urânio em águas subterrâneas sob influência de aquíferos distintos em Campinas (SP). *Revista de Águas Subterrâneas*, **29**:224-243.

Caetano-Chang M.R. 1984. Análise ambiental e estratigráfica do Subgrupo Itararé (PC) no sudoeste do Estado de São Paulo. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 324 p.

Caetano-Chang M.R. & Wu F-T. 1992. Estudo mineralógico dos arenitos das formações Piramboia e Botucatu no centro-leste do estado de São Paulo. *Revista do Instituto de Geociências*, **13**:58-68.

Campos F.F. 2014. Anomalias antrópicas de gadolínio e distribuição dos elementos terras raras nas águas do rio Atibaia e ribeirão Anhumas (SP). Tese de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 108 p.

Campos H.C.N.S. 1987. Contribuição ao estudo hidrogeoquímico do grupo Bauru no estado de São Paulo. Tese de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 176 p.

Campos H.C.N.S. 1993. Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 181 p.

Campos H.C.N.S. 2004. Águas subterrâneas na Bacia do Paraná. *Geosul*, **19**:47-65.

Campos H.C.N.S. 2013. Metodologia para estudos da qualidade das águas subterrâneas e sua aplicação para caracterização hidrogeoquímica do Aquífero Guarani. *Terrae Didática*, **9**:114-131.

Cantrell K.J. & Byrne R.H. 1987. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**:597-605.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2013. Qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo 2010-2012. São Paulo. Equipe Técnica Rosângela Pacini Modesto *et al.*

Compton J.S., White R.A., Smith M. 2003. Rare earth behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in Western Cape, South Africa. *Chemical Geology*, **201**:239-255.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 2013. Água Mineral. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Laboratorios-de-Analises-Minerais---Rede-LAMIN/Sobre/Conceitos-3517.html>. Acessado em: 2/mai/2017.

Custódio E., Llamas M.R. 1976. *Hidrologia Subterrânea*. Omega, Barcelona, 1194 pp.

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica. 1974. Estudo de águas subterrâneas – Região Administrativa 6 - Ribeirão Preto. São Paulo, DAEE.

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica. 1975. Estudo de Águas Subterrâneas – Região Administrativa 1 - Grande São Paulo. São Paulo, DAEE.

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica. 1976. Estudo de Águas Subterrâneas – Regiões Administrativas 7, 8, 9 - Bauru, São José do Rio Preto, Araçatuba. São Paulo, DAEE.

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica. 1979b. Estudo de Águas Subterrâneas – Regiões Administrativas 10 e 11 - Presidente Prudente e Marília. São Paulo, DAEE.

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica. 1981a. Estudo de Águas Subterrâneas – Região Administrativa 5 - Campinas. São Paulo, DAEE.

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica. 1981b. Estudo de Águas Subterrâneas – Região Administrativa 4 - Sorocaba. São Paulo, DAEE.

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica, IG – Instituto Geológico, IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 2005. Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo. Escala 1:1.000.000. Nota explicativa. Coordenação geral: Gerônimo Rocha, São Paulo.

Demetriades A. 2010. General ground water geochemistry of Hellas using bottled water samples. *Journal of Geochemical Exploration*, **107**:283-298.

Dia A., Gruau G., Olivie-Lauquet G., Riou C., Molénat J., Curmi P. 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**:4131-4151.

Dinelli E., Lima A., De Vivo B., Albanese S., Cicchella D., Valera P. 2010. Hydrogeochemical analysis on Italian bottled mineral Waters: Effects of geology. *Journal of Geochemical Exploration*, **107**:317-335.

Diogo A., Bertachini A.C., Campos H.C.N.S., Rosa R.B.G.S. 1981. Estudo preliminar das características hidráulicas e hidroquímicas do Grupo Tubarão no Estado de São Paulo. In: Simpósio Regional de Geologia, 3, *Atas*, v. 1, p. 359-368.

DNPM – Departamento Nacional de Pesquisa Mineral. 2015. Estudo diagnóstico das Águas minerais e potáveis de mesa do Brasil. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/documentos/estudo-diagnostico/estudo-diagnostico-das-aguas-minerias-e-potaveis-de-mesa-do-brasil.pdf/view>. Acessado em: 1/jun/2016.

Duvert C., Cendón D.I., Raiber M., Seidel J-L., Cox M.E. 2015. Seasonal and spatial variations in rare earth elements to identify inter-aquifer linkages and recharge processes in an Australian catchment. *Chemical Geology*, **396**:83-97.

EARTHREF. 2012. No Title. Disponível em: <http://earthref.org/KDD/>. Acessado em 7/out/2015.

Ezaki S. 2011. Hidrogeoquímica dos aquíferos Tubarão e Cristalino na região de Salto (SP). Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 195 p.

Feitosa F.A.C. & Manoel Filho J. 2000. *Hidrologia: conceitos e aplicações*. 2. ed. CPRM: REFO, LABHID-UFPE, Fortaleza, 812 pp.

Felipe-Sotelo M., Henshall-Bell E.R., Evans N.D.M., Read D. 2015. Comparison of the chemical composition of British and Continental European bottled waters by multivariate analysis. *Journal of Food Composition and Analysis*, **39**:33-42.

Fernandes L.A. 1992. A cobertura cretácea suprabasáltica no Paraná e Pontal do Paranapanema (SP): os grupos Bauru e Caiuá. Tese de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 188 p.

Fernandes L. A. Estratigrafia e evolução geológica da parte oriental da Bacia Bauru (Ks, Brasil). São Paulo. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 272 p.

Fernandes A.J., Perrota M.M., Salvador E.D., Azevedo S.G., Filho A.G., Paulon N. 2007. Potencial dos aquíferos fraturados no estado de São Paulo: Condicionantes geológicos. *Revista Brasileira de Águas Subterrâneas*, **21**:65-84.

Fernandes A.J., Maldaner C.H., Rouleau A. 2011. Análise das fraturas nos basaltos de Ribeirão Preto, SP: Aplicação à elaboração de modelo hidrogeológico conceitual. *Geologia USP Série Científica*, **11**:43-64.

Fernandes A. J., Maldaner C. H., Negri F., Rouleau A. 2016. Aspects of a conceptual groundwater flow modelo of the Serra Geral basalt aquifer (São Paulo, Brazil) from physical and structural geology data. *Hydrogeology Journal*, **24**:1199-1212.

Fraga C.G. 1992. Origem de fluoreto em águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 195 p.

França A.B. & Potter P.E. 1988. Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte 1). *Boletim Geociências, Petrobrás, Rio de Janeiro*, **2**:147-191.

Freeze R.A. & Cherry J.A. 1979. Groundwater. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 604 pp.

Freitas H.A. de, Torres I.S.I., Nico Júnior E.L. 2008. Água mineral: estudos de casos da fiscalização do DNPM no Estado de São Paulo. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 15, *Anais*, 13 p.

Fugedi U., Kuti L., Jordan G., Kerek B. 2010. Investigation of the hydrogeochemistry of some bottled mineral waters in Hungary. *Journal of Geochemical Exploration*, **107**:305-316.

Fúlfaro V.J., Stevaux J.C., Souza Filho E.E., Barcelos J.H. 1984. A Formação Tatuí (P) no Estado de São Paulo. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 33, *Anais*, p. 711-722.

Gaillardet J., Viers J., Dupré B. 2014. Trace Elements in River Waters. In: Drever J.I. (Ed). *Treatise on Geochemistry*. 2.ed. Elsevier, 7.7, p.: 195-235.

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.

Geyh M. 2000. *Environmental Isotopes in Hydrological Cycle – Principles and Applications, Vol. 4 – Groundwater, saturated and unsaturated zone*. UNESCO-IAEA, Paris, 117 pp.

Graphical User Interface for MODFLOW (GW_Chart), versão 1.23.1.0. 2000. Winston, R.B. U.S. Geological Survey.

Gutiérrez-Reguera F., Montoya-Mayor R., Seijo-Delgado I., Ternero-Rodríguez M. Chemical analysis and nutritional assessment of trace elements in natural mineral Waters bottled in Spain. *Afinidad LXXIII*, **547**:102-118.

Göb S., Loges A., Nolde N., Bau M., Jacob D.E., Markl G. 2013. Major and trace element compositions (including REE) of mineral, thermal, mine and surface waters in SW Germany and implications for water–rock interaction. *Applied Geochemistry*, **33**:127-152.

GW_Chart. Versão 1.23.1.0: U.S. Geological Survey, 2010.

Hedges J.I., Cowie G.L., Richey J.E., Quay P.D., Benner R., Strom M., Forsberg B.R. 1994. Origins and processing of organic matter in the Amazon indicated by carbohydrates and amino acids. *Limnology and Oceanography*, **39**:743-761.

Hem J.D. 1985. *Study and Interpretation of Chemical Characteristics of Natural Waters*. 3. ed. Publication of USGS, 272 pp.

Hirata R.C.A. & Ferreira L.M.R. 2001. Os aquíferos da bacia hidrográfica do Alto Tietê: Disponibilidade hídrica e vulnerabilidade à poluição. *Revista Brasileira de Geociências*, **31**:43-50.

Hoatson D.M., Jaireth S., Mieizitis Y. 2011. Geochemistry of rare-earth-elements: Behaviour in the geochemical cycle. In: *The major rare-earth-element deposits of Australia: geological setting, exploration and resources*. Geoscience Australia, 2, p.: 29-43.

Hounslow A.W. 1995. *Water Quality Data: Analysis and Interpretation*. Lewis Publishers, New York, 416 pp.

Hypolito R., Ezaki S.; Pérez-Aguilar A. 2010. Fluoreto nas águas subterrâneas dos aquíferos Tubarão e Cristalino, região de Salto-Indaiatuba (SP). *Revista Escola de Minas*, **63**:715-726.

Iritani M.A., Oda G.H., Kakazu M.C., Campos J.E., Ferreira L.M.R., Silveira E.L., Azevedo A.A.B. de. 2000. Zonamento das características hidrodinâmicas (transmissividade e capacidade específica) do sistema aquífero Bauru no estado de São Paulo – Brasil. In: 1st Joint World Congress on Groundwater, 1, *Anais*, 14 p.

Iritani M.A., Yoshinaga-Pereira S., Ezaki S., Oda G.H., Ferreira L.M.R. 2011. Caracterização hidroquímica das águas subterrâneas no município de Itu (SP). *Revista do Instituto Geológico*, **32**:11-26.

Iritani M.A. & Ezaki S. 2012. *As águas subterrâneas do Estado de São Paulo*. 3. ed. Secretaria do meio ambiente, Instituto Geológico, São Paulo, 106 p.

Janssen R.P.T. & Verweij W. 2003. Geochemistry of some rare earth elements in groundwaters Vierlingsbeek, The Netherlands. *Water Research*, **37**:1320-1350.

Johannesson K.H., Stetzenbach K.J., Hodge V.F., Kreamer D.K., Zhou X. 1997a. Delineation of ground-water flow systems in the southern Great Basin using aqueous rare Earth element distributions. *Ground Water*, **35**:807-819.

Johannesson K.H., Stetzenbach K.J., Hodge V.F. 1997b. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**:3605-3618.

Johannesson K.H., Farnham I.M., Guo C., Stetzenbach K.J. 1999. Rare earth element fractionation and concentration variations along a groundwater flow path within a shallow, basin-fill aquifer, southern Nevada, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**:2697-2708.

Johannesson K.H., Zhou X., Guo C., Stetzenbach K.J., Hodge V.F. 2000. Origin of rare earth element signatures in groundwater of circumneutral pH from Southern Nevada and eastern California, USA. *Chemical Geology*, **64**:239-257.

Johannesson K.H., Tang J., Daniels J.M., Bounds W.J., Burdige D.J. 2004. Rare earth element concentration and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. *Chemical Geology*, **209**:271-294.

Johannesson K.H., Cortés A., Leal J.A.R., Ramírez A.G., Durazo J. 2005. Geochemistry of Rare Earth Elements in Groundwaters from a Rhyolite Aquifer, Central México. In: Johannesson K.H. *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems*. Springer, Dordrecht, 8, p.: 187-202.

Keresztes S., Tatar E., Mihucz V.G., Virag I., Majdik C., Zaray G. 2009. Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. *Science of the Total Environment*, **407**:4731-4735.

Knappe A., Möller P., Dulski P., Pekdeger A. 2005. Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of urban area Berlin, Germany. *Chemie der Erde*, **65**:167-189.

Kulaksiz S. & Bau M. 2007. Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input to the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, **260**:361-371.

Langmuir D. 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 600 pp.

Lazzerini F.T. & Bonotto D.M. 2014. O silício em águas subterrâneas do Brasil. *Ciência e Natura*, **36**:159-168.

Lee J.H. & Byrne R. H. 1992. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**:1127-1137.

Leybourne M.I. & Johannesson K. H. 2008. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe-Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE+Y patterns in the surface environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**:2962-2983.

Leybourne M.I., Goodfellow W.D., Boyle D.R., Hall G.M. 2000. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn–Pb massive sulphide deposits. *Applied Geochemical*, **15**:695-723.

Liu H., Guo H., Xing L., Zhan Y., Li F., Shao J., Niu H., Liang X., Li C. 2016. Geochemical behaviors of rare earth elements in groundwater along a flow path in the North China Plain. *Journal of Asian Earth Sciences*, **117**:33-51.

Lourenço C., Ribeiro L., Cruz J. 2010. Classification of natural mineral and spring bottled Waters of Portugal using Principal Component Analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, **107**:362-372.

- McLennan S.M. 1989. Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks: Influence of Provenance and Sedimentary Process. *Review of Mineralogy*, **21**:169-200.
- Milani E.J., França A.B., Schneider R.L. 1994. Bacia do Paraná. *Boletim Geociências Petrobrás, Rio de Janeiro*, **8**:69-82.
- Migaszewski Z.M. & Gatuszka A. 2015. The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **45**:429-471.
- Misund A., Frengstad B., Siewers U., Reimann C. 1999. Variation of 66 elements in European bottled mineral waters. *The Science of the Total Environment*, **243/244**:21-41.
- Möller P., Dulski P., Bau M., Knappe A., Pekdeger A., Jarmersted C.S-V. 2000. Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. *Journal of Geochemical Exploration*, **69/70**:409-414.
- Möller P., Paces T., Dulski P., Morteani G. 2002. Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, and the water supply of the city of Prague, Czech Republic. *Environmental Science and Technology*, **36**:2387-2394.
- 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**:31-45.
- Morgano M.A., Schatti A.C., Enrique H.A., Mantovani D.M.B. 2002. Avaliação físico-química de águas minerais comercializadas na região de Campinas, SP. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **22**:239-243.
- Muller D.K. & Helsel D.R. 1996. Nutrients in nation's water: Too much of a good thing? U.S. Geological Survey, 31 pp.
- Nelson B.J., Wood S.A., Osiensky J.L. 2003. Partitioning of REE between solution and particulate matter in natural waters: a filtration study. *Journal of Solid State Chemistry*, **171**:51-56.
- Nesbit H.W. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, **279**:206-210.
- Noack C.W., Dzombak D.A., Karamalidis A.K. 2014. Rare Earth Element Distributions and Trends in Natural Waters with a Focus on Groundwater. *Environmental Science and Technology*, **48**:4317-4326.
- Oliva A. & Kiang C.H. 2002. Caracterização hidroquímica de águas subterrâneas no município de Rio Claro-SP. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 12, *Anais*, 21 p.
- Parisot E.H. & Rebouças A.C. 1983. Geoquímica de aquíferos do município de São Paulo. *Boletim IG, Instituto de Geociências, USP*, **14**:55-64.

Parkhurst D.L. & Appelo C.A.J. 1999. *User's guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey, Denver, 326 pp.

Paula e Silva F. de. 2003. Geologia de subsuperfície e hidroestratigrafia do grupo Bauru no Estado de São Paulo. Tese de doutorado, Instituto de Geociência e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 201 p.

Paula e Silva F. & Cavaguti N. 1994. Nova caracterização estratigráfica e tectônica do Mesozoico na cidade de Bauru, SP. *Revista Geociências Unesp*, **13**:83-99.

Peate D.W., Hawkesworth C.J., Mantovani M.S.M. 1992. Chemical stratigraphy of the Parana lavas (South America): Classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology*, **55**:119-139.

Pédrot M., Dia A., Davranche M., Gruau G. 2015. Upper soil horizons control the rare Earth elements pattern in shallow groundwater. *Geoderma*, **239/240**:84-96.

Perrotta M.M., Salvador E.D., Lopes R.C., D'Agostinho L.Z., Peruffo N., Gomes S.D., Sachs L.L.B., Meira V.T., Garcia M.G.M., Lacerda Filho J.V. 2005. Mapa geológico do Estado de São Paulo, escala 1:750.000. Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil, CPRM, São Paulo.

Piper A.M. 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *American Geophysical Union Transactions*, **25**:914-923.

Portaria Nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011 – Ministério da Saúde. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acessado em: 02/out/2016.

Pourret O., Gruau G., Dia A., Devranche M., Molénat J. 2010. Colloidal control on the distribution of rare earth elements in shallow groundwater. *Aquatic Geochemistry*, **16**:31-59.

R: A language and environment for statistical computing. 2017. Versão 3.4.0 de 21/04/2017: R Foundation for Statistical Computing, Vienna.

Rabiet M., Brissaud F., Seidal J.L., Pistre S., Elbaz-Poulichet F. 2009. Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environmental in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere*, **75**:1057-1064.

Reimann C. & Caritat P. 1998. *Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Springer, Berlin, 404 pp.

Reimann C. & BIRKE M. (eds). 2010. *Geochemistry of European Bottled Water*. Borntraeger Science Publishers, Stuttgart, 268 pp.

Reimann C., Birke M., Filzmoser P. 2010. Bottled drinking water: water contamination from bottle materials (glass, hard PET, soft PET), the influence of colour and acidification. *Applied Geochemistry*, **25**:1030-1046.

Reis M.M. 2011. Potencial hidromineral das águas hipertermiais do sistema aquífero Guarani no estado de São Paulo. Tese de Mestrado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 129 p.

Riccomini C. & Coimbra A.M. 1992. Geologia da Bacia Sedimentar de São Paulo. *In*: Mesa Redonda - Solos da Cidade de São Paulo. ABMS & ABEF, São Paulo, 2, p.: 37-94.

Rosa-Filho E.F. da, Hindi E.C., Mantovani L.E., Bittencourt A.V.L. 2006. A importância do sistema aquífero Serra Geral para a cultura da soja no estado do Paraná. *Revista de Águas Subterrâneas*, **20**:49-56.

Sanematsu K., Kon Y., Imai A. 2015. Influence of Phosphate on Mobility and Adsorption of REEs during Weathering of Granites in Thailand. *Journal of Asian Earth Sciences*, **111**:14-30.

Schneider R.L., Müllmann H., Tommari E., Medeiros R.A., Daemon R.F., Nogueira, A.A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. *In*: Congresso Brasileiro de Geologia, 37, *Anais*, p. 41-65.

Schijf J. & Byrne R.H. 2001. Stability constants for mono- and dioxalato-complexes of Y and the REE, potentially important species in groundwater and surface freshwaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**:1037-1046.

Schijf J. & Byrne R.H. 2004. Determination of $\text{SO}_4\beta_1$ for yttrium and the rare earth elements at $I = 0.66 \text{ m}$ and $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$: Implications for YREE solution speciation in sulfate-rich waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**:2825-2837.

Sholkovitz E.R. 1992. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters*, **114**:77-84.

Sholkovitz E.R. 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry*, **1**:1-34.

Shotyk W., Krachler M., Chen B. 2006. Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers. *Journal of Environmental Monitoring*, **8**:288-292.

Shotyk W. & Krachler M. 2007a. Contamination of bottled waters with antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) increases upon storage. *Environmental Science and Technology*, **41**:1560-1563.

Silva R.B.G. da. 1983. Estudo hidrogeoquímico e isotópico das águas subterrâneas do aquífero Botucatu no Estado de São Paulo. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 166 p.

Silveira E.G. da & Bonotto D.M. 1995. Comportamento hidrogeoquímico dos isótopos de urânio em Águas de Lindóia (SP), Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, **25**:165-172.

Simonato M.D., Campos J.E., Leitão A.C.F., Brandão D., Paula e Silva F., Paula V.F. de. 2016. Há conexão hidráulica entre os sistemas aquíferos Guarani e Bauru na “janela” de basalto, em Bauru-SP? Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 19, Anais, 20 p.

Smedley P.L. 1991. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis área, southwest England. *Geochemical et Cosmochimica Acta*, **55**:2767-2779.

Smedley P.L. 2010. A survey of the inorganic chemistry of bottled mineral waters from British Isles. *Applied Geochemistry*, **25**:1872-1888.

Soares P.C., Landim P.M.B., Fúlfaro V.J., Sobreiro Neto A.F. 1980. Ensaio de caracterização estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. *Revista Brasileira de Geociências*, **10**:177-185.

Soroush M., Ehya F., Maleki S. 2016. Major and trace elements in some bottled waters brabds from Khuzestan Province Market, SW Iran, and accordance with national and international standards. *Environmental Earth Science*, **75**:302-311.

Sracek O. & Hirata R. 2002. Geochemical and stable isotopic evolution of Guarani Aquifer System in the state of São Paulo, Brazil. *Hydrogeology Journal*, **10**:643-655.

Stradioto M.R. 2007. Hidrogeoquímica e aspectos diagenéticos do sistema aquífero Bauru na região sudoeste do Estado de São Paulo. Tese de Mestrado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 161 p.

Szikszy M. 1981. Hidrogeoquímica das fontes de águas da Prata, Estado de São Paulo – Origem, classificação e caracterização. São Paulo. Tese de Livre Docência, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 2 v.

Szikszy M. & Teissedre J-M. 1977a. Análise hidrogeoquímica preliminar das fontes dos arredores da Bacia de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, **7**:32-44.

Szikszy M. & Teissedre J-M. 1977b. Fontes da estância de Águas da Prata, Estado de São Paulo. *Boletim IG, Instituto de Geociências, USP*, **8**:83-96.

Szikszy M. & Teissedre J-M. 1978. Análise hidrogeoquímica preliminar das fontes da região de Águas de Lindóia. *Revista Brasileira de Geociências*, **8**:235-248.

Szikszy M. & Teissedre J-M. 1979. Fontes de Campos do Jordão. *Boletim IG, Instituto de Geociências, USP*, **10**:1-10.

Szikszy M. & Teissedre J-M. 1981a. Fontes da Bacia sedimentar do Paraná, Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Águas Subterrâneas*, **3**:85-102.

Szikszy M. & Teissedre J-M. 1981b. “Águas minerais” do estado de São Paulo. *Boletim IG, Instituto de Geociências, USP*, **12**:11-22.

Szikszy M., Teissedre J-M, Barner U., Matsui E. 1981. Geochemical and isotopic characteristics of spring and groundwater in the state of São Paulo, Brazil. *Journal of Hydrology*, **54**:23-32.

Takiya H. 1997. Estudo da sedimentação neogênico-quaternária no município de São Paulo: Caracterização dos depósitos e suas implicações na geologia urbana. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 175 p.

Tang J. & Johannesson K.H. 2010. Ligand extraction of rare Earth elements from aquifer sediments: Implications for rare Earth element complexation with organic matter in natural waters. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **74**:6690-6705.

Tavares T., Bertolo R., Fiúme B., Crespi A., Martins V. 2014. Ocorrências de bário em poços de abastecimento do Estado de São Paulo. In: Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste, 12, *Anais*, 10 p.

Taylor S.R. & McLennan S.M. 1985. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Scientific Publication, Carlton, 312 pp.

Todorovic M., Papic P., Cuk M., Stojkovic J. 2013. Rare earth elements in some bottled waters from Serbia. *Geološki anali Balkanskoga poluostrva*, **74**:71-81.

Tweed S.O., Weaver T.R., Cartwright I., Schaefer B. 2006. Behavior of rare earth elements in groundwater during flow and mixing in fractured rock aquifer: An example from the Dandenong Ranges, Southeast Australia. *Chemical Geology*, 234:291-307.

Udagedara D.T. & Jayawardana D.T. 2015. Assessment of chemical variability of major bottled Waters in Sri Lanka. *Environmental Earth Science*, **73**:7957-7965.

USGS – United States Geological Service. 2012. National field manual for the collection of water-quality data: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chaps. A1-A9. Alkalinity and Acid Neutralizing Capacity. Disponível em: <http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter6/section6.6/pdf/6.6.pdf>. Acessado em: 25/jul/2016.

Van der Aa N.G.F.M. 2003. Classification of mineral Waters types and comparison with drinking water standards. *Environmental Geology*, **44**:554-563.

Van Middlesworth P.E. & Wood S. A. 1998. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part 7. REE, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholith. *Applied Geochemistry*, **13**:861-884.

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**:1-21.

Vidal A.C. 2002. Estudo hidrogeológico do aquífero Tubarão na área de afloramento da porção central do estado de São Paulo. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 122 p.

Voronov A.N. 1998. Some features of mineral Waters in Russia. *Environmental Geology*, **39**:477-481.

Williams A. J., Andersen C.B., Lewis G.P. 2009. Evaluating the effects of sample processing treatments on alkalinity measurements. *Journal of Hydrology*, **377**:455-464.

Willis S.S. & Johannesson K.H. 2011. Controls on the geochemistry of rare earth elements in sediments and groundwater of the Aquia aquifer, Maryland, USA. *Chemical Geology*, **285**:32-49.

Wood S.A. 1990a. The aqueous geochemistry of rare earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data of inorganic complex and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, **82**:159-186.

Yassuda C.T., Hori K., Rocha H.C. 1992. Água do subsolo. *In*: Mesa Redonda - Solos da cidade de São Paulo. ABMS & ABEF, São Paulo, 4, p.: 111-140.

Yeghicheyan D., Bossy C., Le Coz M. B., Douchet C., Granier G., Heimbürger A., Lacan F., Lanzaova A., Rousseau T.C.C., Seidel J.-L., Tharaud M., Candaudap F., Chmieleff J., Cloquet C., Delpoux S., Labatut M., Losno R., Pradoux C., Sivry Y., Sonke J.E. 2013. A compilation of silicon, rare earth element and twenty-one other trace element concentrations in the natural river water reference material SLRS-5 (NRC-CNRC). *Geostandards and Geoanalytical Research*, **37**:449-467.

Yoshinaga S. 1990. Estudos hidrogeológicos, hidrogeoquímicos e isotópicos das águas minerais e termais de Águas de Lindoia e Lindoia, SP. Tese de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 138 p.

Yusoff Z.M., Ngwenya B.T., Parsons I. 2013. Mobility and fractionation of REEs during weathering of geochemically contrasting granites in a tropical setting, Malaysia. *Chemical Geology*, **349/350**:71-86.

Zhou Z. & Lu Z.-R. 2013. Gadolinium-based contrast agents for magnetic resonance cancer imaging. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, **5**:1-18.

**ANEXO 1 – COMPOSIÇÃO DOS PRINCIPAIS ÍONS DISSOLVIDOS E
PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA AS ÁGUAS MINERAIS
ENVASADAS NAS FASES I E II**

Valores dos principais íons dissolvidos (mg/L) e parâmetros físico-químicos para a fase I. D- duplicata, T- triplicata, CE- condutividade elétrica (μS/cm), STD- sólidos totais dissolvidos (mg/L) e LD- limite de detecção.

	pH	CE	STD	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻ -S	Br ⁻	NO ₃ ⁻ -N	PO ₄ ³⁻ -P	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Prata	6,9	112	73	0,18	0,70	1,35	<LD	0,32	0,27	57,0	-	2,64	3,19	4,36	9,46
Platina	7,4	84	54	0,10	0,55	0,13	<LD	0,11	0,06	49,3	-	11,8	2,55	0,30	4,27
Shangri-lá	6,8	79	51	0,27	1,52	0,48	<LD	0,58	0,03	37,8	-	6,96	4,34	0,47	6,60
Pilar	5,6	36	23	0,03	2,89	0,28	<LD	0,62	<LD	13,5	-	2,93	1,17	0,85	1,60
Inno Vitta	5,5	38	25	0,03	2,93	0,42	<LD	0,69	<LD	12,9	-	3,08	1,24	0,99	1,69
Lumière	6,4	131	85	0,11	1,48	0,18	<LD	0,44	0,05	77,9	-	6,50	3,39	5,61	10,7
Lumière (D)	6,6	131	85	0,11	1,48	0,18	<LD	0,45	0,05	77,8	-	6,49	3,38	5,65	10,7
Rocha Branca	6,8	143	93	0,75	2,18	3,00	<LD	<LD	0,08	74,6	-	14,4	3,10	2,26	15,2
Rocha Branca (D)	7,0	146	95	0,75	2,19	3,01	<LD	<LD	0,08	74,9	-	14,4	3,12	2,26	15,1
Klarina	6,3	34	22	0,05	1,96	0,02	<LD	1,39	0,03	9,0	-	3,11	1,65	0,88	1,23
Klarina (D)	6,0	34	22	0,05	1,95	0,02	<LD	1,38	0,03	9,4	-	3,11	1,65	0,86	1,18
Minabella	6,0	24	15	0,04	1,58	0,20	<LD	0,15	<LD	8,80	-	2,19	1,93	0,28	1,17
Selica	7,1	104	68	0,44	0,67	0,79	<LD	0,08	0,04	60,8	-	9,83	2,31	2,00	10,8
Petra	6,8	148	96	0,15	0,76	0,26	<LD	0,85	0,08	82,6	-	9,10	3,05	2,87	14,8
Bem Leve	7,2	111	72	0,37	0,58	0,38	<LD	1,10	0,18	54,6	-	9,09	1,86	0,85	12,5
São Roque	7,1	207	134	0,23	2,04	1,11	<LD	0,43	0,06	121	-	12,7	2,21	3,61	29,4
Viva Leve	5,9	64	42	0,06	0,98	0,37	<LD	1,16	<LD	30,5	-	6,67	3,21	1,24	3,27
Daflora	6,8	87	57	0,15	1,08	0,10	<LD	2,10	0,18	41,9	-	4,91	3,39	2,94	6,49
Itágua	5,3	166	108	0,08	19,1	1,03	0,11	8,98	0,03	9,08	-	18,6	4,21	1,90	6,78
Poá	5,9	104	68	0,04	10,4	0,79	<LD	5,54	<LD	12,1	-	10,1	2,78	1,92	4,88
Minalyza	7,0	131	85	0,14	0,89	0,29	<LD	0,36	0,1	84,5	-	7,52	2,94	4,28	13,2
Água Fria	7,4	141	92	0,05	0,61	0,53	<LD	0,17	0,03	83,5	-	8,07	2,29	4,45	11,5
Minalba	7,5	181	118	0,02	0,12	0,01	<LD	0,12	<LD	110	-	1,14	1,26	10,2	17,2
L. Orig. 27/5/15	7,4	286	186	0,07	2,58	1,37	<LD	0,74	0,06	159	-	17,6	4,01	6,98	26,7
L. Orig. 5/9/15	6,8	233	151	0,10	1,98	1,12	<LD	0,67	0,04	115	-	15,3	3,88	5,63	24,3
Bioleve	7,2	96	62	0,22	0,40	0,02	<LD	0,53	0,11	54,8	-	3,31	1,90	4,04	8,08
Acquíssima	7,1	204	132	0,04	0,92	2,47	<LD	<LD	0,05	109	-	16,30	3,43	2,70	18,6
Atibaia	7,0	99	64	0,09	0,50	0,17	<LD	0,51	0,05	60,2	-	2,93	2,20	3,84	11,0
Atibaia (D)	7,0	100	65	0,09	0,50	0,17	<LD	0,52	0,04	60,3	-	2,91	2,20	3,81	11,0
Baronesa	8,1	219	142	0,20	2,10	2,09	<LD	0,29	0,04	120	-	22,3	3,54	4,04	20,1
Baronesa (D)	8,0	203	132	0,20	2,11	2,09	<LD	0,29	0,04	118	-	22,3	3,54	4,04	20,2
Baronesa (T)	7,6	200	130	0,20	2,11	2,09	<LD	0,29	0,03	119	-	22,4	3,55	4,07	20,3
C. del Rey	6,3	48	31	0,05	1,87	0,34	<LD	0,13	0,05	22,3	-	4,53	2,15	1,44	2,22
C. Vida	6,9	110	71	0,26	2,11	2,22	<LD	0,03	0,06	55,8	-	12,1	3,01	1,95	8,47
S. Cafezal	7,0	118	77	0,22	2,45	3,40	<LD	<LD	0,02	56,8	-	11,5	3,02	2,49	10,4
S. Cafezal (D)	7,1	121	79	0,22	2,45	3,39	<LD	<LD	0,02	57,0	-	11,5	3,01	2,53	10,5

(Continuação)

	pH	CE	STD	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻ -S	Br ⁻	NO ₃ ⁻ -N	PO ₄ ³⁻ -P	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Mata Atlântica	6,5	20	13	0,04	1,59	0,12	<LD	0,28	0,04	6,55	-	1,77	1,20	0,35	0,61
P. Vital (SP)	7,1	317	206	<LD	8,35	0,35	<LD	0,71	<LD	168	-	2,79	3,77	16,0	30,5
Bonafont	6,7	96	62	0,05	0,16	0,11	<LD	0,34	0,11	56,4	-	5,82	2,24	3,14	7,15
Frescca	7,5	187	122	0,14	2,31	0,72	<LD	0,15	0,20	102	-	10,3	3,75	3,31	19,4
Attiva	7,3	177	115	0,14	1,12	1,89	<LD	<LD	0,04	106	-	6,34	3,44	5,10	26,6
Crystal (MC) (Yguaba)	7,6	213	138	0,87	1,18	0,34	<LD	0,07	0,30	124	-	41,4	2,47	1,05	4,33
Crystal (MC) (Ycuara)	6,9	171	111	1,0	0,85	0,57	<LD	0,06	0,26	114	-	37,9	2,91	0,98	3,38
P. Paulista	6,0	117	76	0,06	22,7	0,16	<LD	3,39	<LD	13,3	-	15,6	3,2	1,66	2,74
P. Paulista (D)	6,0	117	76	0,06	22,7	0,16	<LD	3,38	<LD	13,1	-	15,6	3,08	1,64	2,73
Cristalina	6,9	175	114	0,12	20,5	0,95	<LD	2,44	0,04	59,4	-	21,5	4,26	3,70	7,88
Schin (Sta Paula)	7,3	321	209	0,03	16,0	3,07	<LD	2,94	0,15	134	-	23,5	2,15	10,4	22,8
Schin (N ^a Sra Ap)	7,4	401	260	0,08	13,6	4,22	<LD	3,98	0,12	164	-	25,9	2,05	12,8	36,1
Americana	5,6	55	36	<LD	6,11	0,06	0,06	3,11	<LD	3,69	-	9,86	0,56	0,08**	0,2**
Colina Azul	7,5	254	142	0,08	4,63	5,08	<LD	0,02	<LD	115	-	36,3	0,60	0,18	14,1
Levíssima	7,6	311	202	0,41	18,9	16,4	<LD	0,02	0,02	82,1	-	48,4	0,83	0,19	18,9
Fonte Kátia	6,9	324	210	0,34	20,7	17,6	<LD	0,04	<LD	89,2	-	50,2	0,76	0,26	19,5
Fontelli	7,2	303	197	0,13	3,76	3,55	<LD	0,05	0,05	192	-	51,5	1,44	3,13	24,8
Jorabel	5,5*	11	7	0,01	0,93	0,01	<LD	0,43	0,02	3,40	-	0,94	0,94	0,10	0,52
Aquaplus	5,5	46	30	0,03	2,81	0,22	<LD	3,34	0,02	-	-	0,67	2,14	2,38	1,00
Villa Fonte	6,5	23	15	0,02	0,49	0,01	<LD	0,67	0,03	8,10	-	1,24	3,31	0,50	0,35
Ubá	6,5	16	10	0,02	0,16	<LD	<LD	0,11	0,01	7,65	-	0,35	1,66	0,57	0,57
Himalaia	6,0	19	12	0,02	0,27	<LD	<LD	0,38	0,02	8,75	-	0,98	2,49	0,45	0,72
Minalice	7,7	116	76	<LD	0,05	0,05	<LD	0,04	<LD	71,4	-	19,3	0,98	0,95	5,28
Crystal (Bauru)	7,9	131	85	0,06	0,09	0,04	<LD	<LD	<LD	76,4	-	20,3	1,89	0,34	8,59
P. Vital (ASB)	7,4	146	95	0,06	0,20	0,02	<LD	0,01	<LD	81,8	-	10,0	2,80	0,10	19,4
Minajen (P. 213)	9,9	461	300	0,27	0,37	2,37	<LD	<LD	<LD	36,7	114	109	0,17	0,002**	0,74
Ibirá (Ibirá)	9,6	511	332	0,31	3,42	14,0	<LD	<LD	<LD	30,6	82,6	99,5	0,34	0,001**	0,96
Ibirá (Ibirá 4)	9,8	436	284	0,45	3,32	13,8	<LD	<LD	<LD	16,8	89,4	98,4	0,35	0,003**	0,78
Ananda	9,7	400	260	1,23	2,77	4,20	<LD	<LD	<LD	35,1	90,9	95,7	0,29	0,04**	0,94
Palmares	9,0	118	77	0,11	0,10	<LD	<LD	0,01	<LD	37,0	18,4	24,8	0,37	0,26	3,84
Palmares (D)	9,1	118	77	0,11	0,10	<LD	<LD	0,01	<LD	38,0	18,9	25,0	0,35	0,24	3,74
Sta Inês (Água do Castelo)	7,8	275	179	0,20	1,85	0,10	<LD	0,14	0,04	191	-	64,7	0,87	2,17	9,89
Levity	8,6	159	103	0,14	0,30	0,41	<LD	0,06	0,02	55,2	13,9	26,4	1,02	1,05	6,50

Obs.: * valor obtido para a amostra análoga da fase II. ** valores obtidos por ICP-MS (os valores obtidos para os mesmos elementos por CI estavam abaixo do limite de detecção da técnica).

(Continuação)

	pH	CE	STD	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻ -S	Br ⁻	NO ₃ ⁻ -N	PO ₄ ³⁻ -P	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Yanni	7,1	201	131	0,13	0,39	<LD	<LD	0,15	0,05	126	-	5,58	2,67	8,73	23,5
Vanágua	7,0	188	122	0,07	0,66	<LD	<LD	0,74	0,04	114	-	3,53	3,82	8,49	21,4
Aragua (S. José)	7,3	162	105	0,03	0,08	0,06	<LD	0,25	0,13	102	-	6,50	2,75	6,51	17,5
Soft	6,8	97	63	0,12	2,51	<LD	<LD	1,21	0,31	49,7	-	5,89	5,56	2,98	8,43
Leve	6,5	100	65	0,10	2,51	0,06	<LD	1,09	0,32	48,6	-	5,46	5,15	2,77	7,96
Minajen (Santa Rita)	5,3	52	34	0,02	0,84	<LD	<LD	1,69	<LD	21,1	-	1,62	2,60	1,57	3,75
Meribá	6,4	45	29	0,09	0,49	<LD	<LD	0,74	0,20	20,7	-	2,25	2,99	0,85	3,60
Acqua Vita	5,6	24	15	0,02	0,72	<LD	<LD	0,68	<LD	7,98	-	1,56	0,93	0,57	0,86
Aragua (Rodrigo Florêncio)	5,4	16	11	<LD	0,29	<LD	<LD	0,62	<LD	3,78	-	1,29	0,91	0,22	0,22
Sta Inês (Sta Inês)	6,3	32	21	<LD	1,63	0,19	<LD	1,16	<LD	8,96	-	1,43	4,39	0,66	0,64
LD	-	-	-	0,001	0,015	0,010	0,005	0,003	0,015	-	-	0,02	0,05	0,03	0,05

Valores dos principais íons dissolvidos (mg/L) e parâmetros físico-químicos para a fase II. D- duplicata, CE- condutividade elétrica (μS/cm), STD- sólidos totais dissolvidos (mg/L) e LD- limite de detecção.

	pH	CE	STD	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻ -S	Br ⁻	NO ₃ ⁻ -N	PO ₄ ³⁻ -P	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Na ⁺	K ⁺ *	Mg ²⁺ *	Ca ²⁺ *
Platina	6,9	74	48	0,13	0,49	0,18	<LD	0,05	<LD	49,0	-	10,6	3,32	0,44	6,41
Minabella	5,6	24	15	0,03	1,70	0,20	<LD	0,15	<LD	9,53	-	2,12	1,88	0,30	1,42
Viva Leve	5,9	60	39	0,05	1,23	0,38	<LD	1,29	0,03	29,5	-	6,91	3,69	1,13	3,19
Itagua	5,2	156	102	0,05	19,5	1,86	0,17	8,50	<LD	12,4	-	16,4	4,02	2,01	8,35
Poá	5,4	101	66	0,05	11,2	0,57	<LD	6,28	<LD	9,23	-	10,8	2,84	1,74	4,19
Poá (D)	5,4	102	66	0,05	11,2	0,58	<LD	6,31	<LD	9,52	-	10,8	2,87	1,86	4,39
Minalba	7,6	158	102	0,04	0,10	0,03	<LD	0,14	<LD	110	-	1,13	1,51	9,63	19,8
L. Orig.	6,9	248	161	0,10	2,76	1,58	<LD	0,75	0,03	163	-	17,7	4,04	6,24	28,8
L. Orig. (D)	7,0	248	161	0,11	2,77	1,58	<LD	0,76	0,03	163	-	17,8	4,13	6,31	28,9
Atibaia	7,1	92	60	0,08	0,69	0,16	<LD	0,65	0,03	56,8	-	2,74	2,56	3,72	11,8
Americana	5,5	56	36	<LD	6,96	0,09	0,08	3,30	<LD	5,30	-	10,7	0,81	0,09	0,55
Levíssima	7,4	244	159	0,34	13,7	12,2	<LD	0,03	0,03	93,7	-	43,7	1,01	0,26	15,7
Jorabel	5,5	11	7	0,04	0,27	0,05	<LD	0,38	<LD	3,07	-	0,86	0,33	0,07	0,61
Aquaplus	5,2	43	28	<LD	2,73	0,34	<LD	3,35	<LD	-	-	0,70	1,99	2,11	1,30
Himalaia	5,6	14	9	<LD	0,20	<LD	<LD	0,10	<LD	7,77	-	0,37	2,77	0,32	0,49
Ibirá (Ibirá 4)	10,0	426	277	0,47	3,65	14,9	<LD	0,03	<LD	27,1	84,5	101	0,42	<LD	0,65
Ananda	9,6	390	254	1,34	3,06	4,64	<LD	<LD	<LD	60,0	82,2	98,0	0,41	0,03	0,89
Aragua (S. José)	6,8	156	102	0,03	0,08	<LD	<LD	0,26	0,14	110	-	6,62	3,10	5,93	20,1
Minajen (Sta Rita)	5,9	51	33	0,02	0,85	<LD	<LD	1,71	<LD	23,0	-	1,63	2,99	1,83	4,82
Aragua (Rodrigo Florêncio)	5,6	15	10	0,02	0,25	<LD	<LD	0,56	<LD	4,77	-	1,19	1,03	0,23	0,31
LD	-	-	-	0,001	0,02	0,010	0,005	0,003	0,015	-	-	0,02	0,05	0,03	0,05

Obs.: * valores obtidos por ICP-MS. Os dados da amostra Crystal (MC) (Ycuara) encontram-se na tabela dos dados da fase I.

**ANEXO 2 – COMPOSIÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO PARA AS
ÁGUAS MINERAIS ENVASADAS NAS FASES I E II**

Valores dos elementos-traços ($\mu\text{g/L}$, exceto o Si em mg/L) e da média (Obt) mais duas vezes o desvio-padrão dos MRC comparados aos valores certificados e/ou publicados (Cert) e incertezas expandidas (U) para a fase I. D- duplicata, T- triplicata e LD- limite de detecção. Os valores de referência publicados estão entre parênteses e foram retirados de Yeghicheyan *et al.* (2013).

	Prata	Platina	Shangri-lá	Pilar	Inno Vitta	Lumière	Lumière (D)	R. Branca	R. Branca (D)	Klarina	Klarina (D)	Minabella	Selica	Petra	Bem Leve
Al	<LD	37,9	<LD	14,0	9,65	<LD	<LD	<LD	<LD	35,3	36,4	30,9	0,59	<LD	<LD
As	0,52	0,07	0,02	0,06	0,10	0,39	0,36	0,16	0,16	<LD	0,02	0,02	0,10	0,05	0,18
B	<LD	<LD	<LD	4,78	4,83	<LD	<LD	4,76	4,76	<LD	<LD	4,32	2,58	<LD	<LD
Ba	47,2	6,15	63,2	37,3	40,5	67,2	67,3	3,74	3,79	63,7	65,1	21,9	16,9	13,4	6,79
Be	0,01	0,02	0,31	0,10	0,11	<LD	<LD	0,02	0,02	0,09	0,09	0,38	0,02	<LD	0,01
Co	0,02	0,01	0,01	0,13	0,11	0,03	0,04	0,05	0,05	0,20	0,21	0,05	0,03	0,02	0,04
Cr	0,96	1,4	0,04	0,13	0,13	0,41	0,50	<LD	<LD	0,59	0,57	<LD	<LD	0,84	<LD
Cs	0,07	0,40	0,02	0,31	0,27	0,004	0,004	0,07	0,07	0,25	0,25	0,45	0,11	0,002	0,003
Cu	0,18	0,10	3,9	0,16	0,18	3,5	1,5	<LD	<LD	0,05	<LD	0,18	0,07	<LD	3,1
Fe	<LD	10,9	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ge	0,02	0,005	0,03	0,007	0,009	0,03	0,03	0,17	0,14	0,01	0,01	0,004	0,03	0,02	0,03
Li	0,65	0,24	6,90	1,35	1,36	2,31	2,36	12,8	12,8	0,86	0,90	2,68	4,92	9,96	3,80
Mn	0,07	0,48	1,56	69,3	74,1	4,23	4,26	0,17	0,17	78,6	78,8	5,16	0,11	0,91	0,33
Mo	4,52	0,14	0,27	<LD	<LD	0,47	0,48	2,55	2,60	<LD	<LD	0,02	0,54	0,10	0,10
Ni	0,28	0,14	0,05	0,08	<LD	1,2	0,94	0,14	0,13	0,21	0,21	<LD	0,26	0,04	0,15
Pb	<LD	0,02	0,02	0,004	0,005	0,76	0,06	<LD	<LD	0,003	0,004	0,03	0,004	<LD	0,02
Rb	7,56	6,56	2,06	9,03	9,07	0,92	0,58	1,51	1,32	6,54	7,27	5,21	2,36	0,99	1,86
Sb	0,16	0,17	0,01	0,29	0,27	0,14	0,24	0,32	0,54	0,19	0,22	0,14	0,002	0,14	0,18
Si	11,8	21,1	17,6	6,54	6,29	25,9	26,4	28,4	28,8	6,40	6,41	7,04	18,3	24,3	22,6
Sr	99,4	276	46,2	15,7	16,9	73,0	73,0	81,8	82,6	31,4	32,2	10,2	118	131	102
Ti	0,19	0,97	<LD	0,24	0,29	0,33	0,31	2,0	1,9	<LD	<LD	0,25	0,85	<LD	0,45
Tl	0,003	0,001	0,001	0,04	0,04	0,001	0,0004	<LD	<LD	0,07	0,07	0,05	0,007	0,002	0,005
V	1,55	2,63	0,15	0,14	0,12	1,77	1,77	0,35	0,34	0,19	0,20	0,05	0,33	2,69	1,12
U	0,03	0,06	1,15	0,011	0,010	0,04	0,03	1,85	1,85	0,01	0,01	0,22	0,27	0,07	0,43
W	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,07	0,01
Y	<LD	0,02	0,01	0,20	0,17	0,01	<LD	<LD	<LD	0,11	0,11	0,42	0,01	<LD	<LD
Zn	0,89	0,71	2,49	1,26	0,90	5,87	4,08	0,35	0,29	1,94	1,97	1,30	17,7	1,27	4,77

(Continuação)

	São Roque	Viva Leve	Daflora	Itágua	Poá	Minalyza	Água Fria	Minalba	L. Orig. 27/5/15	L. Orig. 5/9/15	Bioleve	Acquíssima	Atibaia	Atibaia (D)
Al	2,09	77,1	<LD	240	6,46	<LD	1,98	<LD	<LD	0,59	<LD	<LD	0,50	<LD
As	0,34	<LD	0,06	0,10	0,10	0,13	0,03	0,03	0,09	0,07	0,02	0,72	0,03	0,02
B	1,79	1,76	<LD	4,52	5,97	<LD	<LD	<LD	<LD	2,36	<LD	<LD	<LD	<LD
Ba	32,1	29,2	71,2	163	95,6	30,3	13,3	22,3	6,22	10,6	51,7	15,7	15,4	15,3
Be	0,10	0,28	0,03	1,8	0,34	<LD	0,07	0,07	<LD	0,02	0,01	0,03	<LD	<LD
Co	0,09	0,03	0,01	1,6	0,28	0,07	0,02	0,01	0,03	0,07	0,01	0,01	0,04	0,04
Cr	0,04	0,60	3,0	0,27	0,06	0,10	0,55	0,35	0,23	0,32	4,0	0,07	0,74	0,85
Cs	0,23	0,004	0,001	3,2	1,5	0,002	0,03	0,17	0,02	0,02	0,08	0,04	<LD	<LD
Cu	0,08	0,06	0,67	0,06	0,84	4,7	3,6	<LD	0,25	0,23	1,5	0,06	0,05	<LD
Fe	<LD	11,4	<LD	1,69	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ge	0,03	0,04	0,02	0,02	0,009	0,008	0,03	0,03	0,06	0,05	0,01	0,13	0,04	0,03
Li	4,96	3,33	2,71	8,09	3,39	2,37	10,0	1,70	32,8	27,3	1,08	9,15	0,72	0,70
Mn	0,13	0,30	0,13	785	40,1	0,99	1,29	<LD	<LD	0,33	0,04	0,77	0,11	0,11
Mo	0,16	0,10	0,16	0,01	0,004	0,07	15,8	0,04	1,72	1,49	0,06	1,59	0,06	0,05
Ni	0,27	0,20	0,11	0,19	0,17	0,76	0,35	<LD	0,07	0,23	0,29	0,43	0,18	0,15
Pb	0,003	0,04	0,05	0,02	0,01	0,03	0,02	<LD	0,006	0,01	0,11	<LD	0,01	0,01
Rb	4,76	2,37	0,92	16,6	26,5	1,46	1,11	5,75	1,55	1,38	2,18	4,51	0,42	0,29
Sb	0,03	0,01	0,12	0,09	0,005	0,25	0,17	0,32	0,16	0,13	0,19	0,33	0,15	0,16
Si	24,4	26,2	26,2	8,44	5,53	23,8	21,2	12,2	22,7	21,3	15,2	17,5	21,6	21,4
Sr	458	35,3	39,6	50,6	34,2	86,5	58,2	17,5	95,8	96,6	42,8	137	71,4	71,1
Ti	1,0	0,99	<LD	0,88	0,56	0,21	<LD	<LD	0,35	1,1	<LD	0,34	0,33	0,39
Tl	0,02	0,008	0,001	0,41	0,15	0,001	0,008	0,02	0,004	0,006	0,004	0,02	0,0004	0,0003
V	2,83	1,03	3,03	0,18	0,27	2,24	0,79	0,21	2,44	2,13	2,31	0,07	6,53	6,34
U	4,07	0,15	0,01	0,51	0,08	0,02	1,43	0,27	98,5	76,6	0,21	1,30	0,01	0,01
W	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,09	0,009	0,22	0,15	0,26	0,10	0,01	0,01
Y	0,09	0,09	<LD	18,9	2,28	<LD	0,03	0,06	0,02	0,03	0,05	<LD	<LD	<LD
Zn	1,85	4,53	0,67	4,11	3,45	3,13	0,90	0,58	0,74	0,45	0,97	0,55	5,40	5,41

(Continuação)

	Baronesa	Baronesa (D)	Baronesa (T)	C. del Rey	C. Vida	S. Cafezal	S. Cafezal (D)	M. Atlântica	P. Vital (SP)	Bonafont	Frescca	Attiva
Al	<LD	<LD	0,65	<LD	<LD	<LD	<LD	28,8	<LD	<LD	<LD	0,70
As	0,07	0,07	0,06	0,05	0,35	1,30	1,29	<LD	1,86	0,02	0,04	3,98
B	7,61	7,82	7,31	3,58	3,72	3,63	3,60	2,44	<LD	<LD	1,21	4,88
Ba	10,4	10,5	10,5	16,2	1,74	5,25	5,19	17,9	49,4	44,1	55,4	5,58
Be	0,05	0,07	0,07	0,12	0,01	<LD	0,01	0,10	0,01	<LD	0,02	<LD
Co	0,06	0,06	0,06	0,03	0,02	0,25	0,25	0,09	0,02	0,01	0,04	0,08
Cr	0,28	0,29	0,29	0,18	0,02	<LD	<LD	0,18	0,89	0,80	0,43	<LD
Cs	0,42	0,43	0,43	0,18	0,45	0,60	0,60	0,643	0,51	0,01	0,007	0,16
Cu	0,37	0,23	0,23	0,11	0,05	<LD	<LD	0,08	<LD	4,82	0,07	<LD
Fe	110	110	107	<LD	1,89	166	179	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ge	0,33	0,35	0,30	0,04	0,17	0,08	0,09	0,01	0,08	0,02	0,05	0,18
Li	8,68	8,73	8,57	4,79	13,8	8,99	9,03	1,43	6,75	1,92	11,4	3,48
Mn	2,06	2,00	1,79	3,81	0,42	145	145	6,54	<LD	0,24	4,26	0,08
Mo	0,83	0,84	0,85	0,05	0,82	0,05	0,04	0,03	0,05	0,11	0,10	0,67
Ni	0,18	0,16	0,19	0,14	0,13	0,85	0,85	0,05	0,06	0,20	0,15	0,22
Pb	0,02	0,009	0,01	<LD	0,005	0,003	0,002	0,005	<LD	0,005	<LD	0,004
Rb	2,31	2,34	2,32	2,83	1,80	2,67	2,77	5,06	9,92	1,23	1,34	2,08
Sb	0,003	0,002	0,004	0,03	0,004	0,17	0,18	<LD	0,44	0,18	0,13	0,26
Si	24,1	24,6	25,0	11,1	27,7	22,4	22,5	6,84	20,8	18,7	23,5	17,8
Sr	153	155	156	22,7	75,7	87,7	86,7	6,83	20,9	109	224	93,6
Ti	1,7	1,6	1,5	0,31	1,4	2,3	2,2	0,21	0,20	<LD	0,17	1,7
Tl	0,002	0,001	0,001	0,01	0,003	0,003	0,003	0,05	0,05	0,002	0,001	0,002
V	0,52	0,54	0,52	0,32	0,19	0,04	0,04	0,34	3,39	0,84	1,53	0,17
U	1,13	1,14	1,12	0,13	0,24	0,03	0,02	0,05	0,34	0,07	0,73	1,38
W	0,435	0,438	0,436	0,002	1,57	0,038	0,039	<LD	<LD	0,005	0,04	0,18
Y	0,01	0,01	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	0,30	0,02	<LD	<LD	<LD
Zn	2,39	2,30	3,21	8,32	51,6	0,27	0,30	2,23	0,50	0,87	0,44	0,27

(Continuação)

	Crystal (MC) (Yguaba)	Crystal (MC) (Ycuara)	P. Paulista	P. Paulista (D)	Cristalina	Schin (Sta Paula)	Schin (N Sra Ap)	Americana	Colina Azul	Levíssima	Fonte Kátia	Fontelli	Jorabel
Al	<LD	<LD	8,56	8,21	3,53	<LD	2,13	25,6	2,34	2,25	3,42	<LD	17,1
As	3,47	4,60	0,01	0,03	0,81	1,26	2,19	0,01	0,48	1,39	0,25	3,73	<LD
B	34,5	38,6	7,17	7,21	21,1	1,60	6,65	<LD	6,32	19,7	16,6	11,8	<LD
Ba	115	128	230	231	324	124	253	17,2	301	62,9	139	127	10,0
Be	<LD	<LD	0,38	0,38	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02
Co	<LD	<LD	2,1	2,1	0,04	0,02	0,13	0,31	0,06	0,07	0,06	0,08	0,09
Cr	0,02	0,07	0,31	0,31	0,34	0,19	0,30	0,12	0,09	0,43	0,43	0,03	0,05
Cs	0,03	0,020	0,41	0,42	0,02	0,11	0,19	0,17	0,33	0,36	0,30	0,27	0,15
Cu	<LD	0,09	0,51	0,48	0,13	<LD	0,24	0,21	0,20	0,09	<LD	1,0	9,1
Fe	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,38	2,42	<LD	<LD
Ge	0,58	0,58	0,24	0,24	0,21	0,07	0,09	0,01	0,23	0,25	0,28	0,12	0,002
Li	0,60	0,68	6,61	6,59	3,70	8,68	10,9	0,47	11,8	13,8	15,4	23,4	0,74
Mn	0,05	0,07	14,8	15,2	0,53	1,37	2,29	3,15	2,98	1,20	1,62	0,12	4,52
Mo	3,77	3,76	0,04	0,03	0,57	5,19	5,63	0,01	3,06	2,24	1,15	2,87	0,01
Ni	<LD	<LD	3,5	3,6	<LD	0,11	0,42	0,26	0,15	0,20	0,22	0,50	0,33
Pb	<LD	0,003	0,01	0,008	0,008	<LD	0,02	0,20	0,02	0,02	0,02	0,22	0,66
Rb	2,84	3,65	19,7	19,8	16,0	0,51	1,30	1,16	1,83	1,77	1,39	1,73	0,99
Sb	0,23	0,18	0,095	0,097	0,004	0,26	0,43	0,07	0,05	0,11	0,04	0,47	0,97
Si	20,4	22,1	8,73	8,93	22,0	17,1	19,6	7,03	13,4	14,8	15,7	16,7	4,65
Sr	40,2	42,1	45,5	45,5	98,8	271	698	1,82	433	381	565	805	3,0
Ti	<LD	0,48	0,20	0,22	0,64	0,42	3,3	0,43	3,6	10,6	10,7	2,6	<LD
Tl	0,001	0,001	0,18	0,18	0,010	0,002	0,003	0,04	0,001	0,02	0,002	0,001	0,02
V	0,04	0,06	0,21	0,22	4,50	0,83	1,51	0,12	0,08	0,56	0,28	0,28	0,06
U	0,02	0,01	0,06	0,05	3,81	0,24	3,37	0,02	<LD	0,05	0,005	0,05	0,05
W	0,03	0,02	0,06	0,06	0,005	0,05	0,04	<LD	0,51	2,03	1,87	0,53	<LD
Y	<LD	<LD	0,074	0,073	<LD	<LD	0,02	0,08	0,02	0,02	0,02	0,03	0,10
Zn	0,72	<LD	13,2	13,4	1,65	0,61	1,66	0,75	0,27	2,56	10,5	5,03	2,10

(Continuação)

	Aquapplus	Villa Fonte	Ubá	Himalaia	Minalice	Crystal (Bauru)	P. Vital (ASB)	Minajen (P. 213)	Ibirá (Ibirá)	Ibirá (Ibirá 4)	Ananda	Palmares	Palmares (D)	Sta Inês (Água do Castelo)	Levity
Al	103	4,03	0,55	10,1	6,88	4,63	1,14	35,7	11,9	16,8	6,18	8,76	9,87	2,07	22,3
As	0,02	0,01	<LD	0,06	0,40	<LD	0,20	1,36	1,13	1,20	1,76	0,18	0,14	0,07	0,18
B	5,14	<LD	<LD	<LD	1,99	3,15	2,04	50,1	36,8	41,1	126	<LD	<LD	8,87	8,60
Ba	253	54,4	63,8	68,7	15,4	1,07	8,91	0,49	0,34	0,35	3,47	6,89	6,72	92,1	30,5
Be	0,26	0,05	0,06	0,19	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Co	2,3	0,34	0,32	0,24	0,01	0,03	0,05	0,01	<LD	<LD	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
Cr	1,0	1,2	0,68	2,6	1,5	4,8	2,9	0,11	0,17	0,13	0,25	38	38	9,5	25
Cs	0,14	0,22	0,13	0,02	0,02	0,01	0,01	<LD	0,004	0,003	0,005	0,001	<LD	0,002	0,001
Cu	1,0	1,3	0,62	0,23	0,08	0,06	<LD	<LD	0,26	1,5	0,22	<LD	0,24	0,17	<LD
Fe	<LD	<LD	<LD	2,38	<LD	<LD	<LD	<LD	57,8	2,18	12,0	35,2	28,9	<LD	<LD
Ge	0,01	0,02	0,01	0,01	0,26	0,23	0,22	0,30	0,47	0,56	0,92	0,14	0,15	0,07	0,26
Li	0,89	0,59	0,42	0,61	3,09	6,04	2,61	0,28	1,11	1,16	6,38	0,92	0,95	6,60	1,48
Mn	130	4,46	3,35	8,31	0,12	<LD	<LD	0,05	0,56	0,18	0,42	0,35	0,42	0,03	<LD
Mo	<LD	<LD	<LD	0,06	0,22	0,02	0,02	0,60	4,56	5,35	1,66	0,04	0,03	0,24	0,13
Ni	1,3	0,55	0,54	0,53	0,05	0,07	0,16	<LD	<LD	<LD	0,13	0,05	0,06	0,10	0,11
Pb	0,12	0,02	0,03	0,08	0,009	0,006	0,003	0,009	0,01	0,005	0,03	<LD	<LD	0,003	0,006
Rb	4,04	6,12	3,65	4,44	2,14	1,19	1,78	1,59	0,34	0,45	1,65	1,06	0,73	1,01	1,05
Sb	0,16	0,14	0,31	0,42	0,10	0,23	0,55	0,05	0,25	0,39	0,18	0,14	0,15	0,11	0,24
Si	6,53	12,4	10,0	11,5	8,99	9,49	19,5	23,7	20,2	25,0	27,0	14,7	15,1	25,6	12,2
Sr	28,3	7,7	10,7	12,8	139	383	78,1	3,08	23,7	30,1	8,54	240	245	457	276
Ti	0,21	0,09	<LD	0,13	<LD	0,18	0,27	1,7	2,3	8,8	2,4	0,09	<LD	0,23	0,44
Tl	0,05	0,03	0,05	0,03	0,002	0,001	0,0008	0,0003	0,0004	0,001	0,002	<LD	<LD	0,003	0,002
V	0,09	0,29	0,29	0,45	8,69	0,92	3,66	133	67,5	80,9	0,29	21,2	21,1	11,5	96,1
U	0,19	0,02	0,03	0,04	0,03	0,74	0,08	1,23	0,25	0,21	0,003	0,12	0,12	0,42	0,20
W	<LD	<LD	<LD	0,02	0,03	<LD	<LD	0,02	0,06	0,04	0,25	<LD	<LD	<LD	<LD
Y	3,60	0,02	0,01	0,03	0,05	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	0,06	0,02
Zn	5,45	2,02	1,38	1,33	1,66	0,29	0,24	0,10	0,50	0,42	<LD	0,62	0,35	0,16	0,67

(Continuação)

	Yanni	Vanágua	Aragua (S. José)	Soft	Leve	Minajen (Sta Rita)	Meribá	Acqua Vita	Aragua (R. Florêncio)	Sta Inês (Sta Inês)	Obt±2s	Cert±U	LD
Al	<LD	<LD	<LD	1,57	<LD	35,8	<LD	6,99	8,54	1,91	45,8±5,8	49,5±5	0,4
As	0,21	0,23	0,20	0,07	0,09	0,05	0,08	0,05	0,01	<LD	0,435±0,14	0,413±0,039	0,005
B	<LD	<LD	4,63	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	11,6	5,2±2,4	(6,56±0,91)	1,2
Ba	87,9	193	67,5	98,4	93,2	112	61,9	41,6	26,8	61,7	14±0,8	14±0,5	0,009
Be	0,03	0,02	<LD	0,07	0,09	0,10	0,13	0,09	0,05	0,13	0,010±0,007	0,005	0,007
Co	0,13	0,12	0,10	0,15	0,16	0,18	0,05	0,21	0,48	0,74	0,096±0,085	0,05	0,006
Cr	73	30	2,0	18	22	6,7	17	2,3	1,2	8,8	0,233±0,057	0,208±0,023	0,20
Cs	0,008	0,007	0,003	0,07	0,05	0,01	0,01	0,09	0,37	0,02	0,0040±0,0010	(0,0049±0,0019)	0,0005
Cu	0,25	0,34	0,95	0,31	0,36	<LD	0,22	1,61	0,82	0,62	17,6±2,2	17,4±1,3	0,05
Fe	39,4	<LD	66,2	<LD	38,4	14,7	<LD	<LD	<LD	<LD	91,8±7,8	91,2±5,8	1,6
Ge	0,10	0,09	0,11	0,10	0,10	0,03	0,04	<LD	0,004	0,01	0,0059±0,0057	(0,015±0,014)	0,001
Li	5,12	2,52	1,57	1,55	1,75	0,94	1,16	1,02	0,79	1,24	0,45±0,04	(0,45±0,09)	0,01
Mn	0,46	0,31	0,21	1,20	1,74	2,41	0,42	3,23	21,9	4,33	4,12±0,57	4,33±0,18	0,03
Mo	<LD	0,01	<LD	0,01	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,20±0,02	0,27±0,04	0,004
Ni	0,72	0,71	0,28	1,12	1,00	1,73	0,77	1,65	0,46	0,67	0,503±0,154	0,476±0,064	0,04
Pb	0,004	0,01	0,007	<LD	0,003	0,007	0,004	0,09	0,03	0,02	0,071±0,017	0,081±0,006	0,002
Rb	6,14	7,13	6,28	8,33	12,5	10,5	8,74	3,07	3,05	9,41	1,77±1,08	(1,24±0,37)	0,01
Sb	0,24	0,34	0,03	0,23	0,48	0,008	0,002	0,12	0,05	0,16	0,32±0,04	0,3	0,001
Si	32,0	26,8	35,3	28,9	25,6	9,08	14,7	8,86	8,87	12,2	1,96±0,48	(1,92±0,17)	0,91
Sr	281	175	137	92,1	87,2	41,0	30,0	19,0	3,35	17,3	53,0±4,2	53,6±1,3	0,009
Ti	0,13	<LD	0,09	0,25	0,17	4,0	<LD	1,4	<LD	0,23	2,8±1,1	(1,86±0,34)	0,08
Tl	0,003	0,005	0,001	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,05	0,01	0,0053±0,0036	(0,0039±0,0024)	0,0003
V	5,43	7,93	19,6	3,53	3,46	0,29	1,21	0,25	0,09	0,20	0,341±0,087	0,317±0,033	0,003
U	0,17	0,09	0,009	0,01	0,01	0,004	<LD	0,007	0,02	0,02	0,094±0,015	0,093±0,006	0,002
W	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	< LD	(0,014±0,018)	0,001
Y	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,19	<LD	0,02	0,27	0,010	0,133±0,027	(0,112±0,009)	0,005
Zn	0,46	0,40	<LD	1,22	1,98	0,74	0,59	1,14	0,28	0,92	0,81±0,68	0,845±0,095	0,10

Valores dos elementos-traços ($\mu\text{g/L}$, exceto o Si em mg/L) e do MRC (Obt) comparados aos valores certificados e/ou publicados (Cert) e incertezas expandidas (U) para a fase II. D- duplicata e LD- limite de detecção. Os valores de referência publicados estão entre parênteses e foram retirados de Yeghicheyan *et al.* (2013).

	Platina	Minabella	Viva Leve	Itágua	Poá	Poá (D)	Minalba	L. Orig.	L. Orig. (D)	Atibaia	Americana	Levíssima	Jorabel	Aquapplus	Himalaia
Al	21,8	36,5	13,1	143	67,1	67,4	<LD	<LD	<LD	<LD	25,8	1,14	30,9	67,0	0,78
As	0,04	0,02	0,02	0,13	0,03	0,04	0,02	0,12	0,10	0,03	0,02	1,3	<LD	0,006	0,02
B	<LD	4,39	1,47	4,69	5,66	5,61	1,27	4,17	4,04	<LD	<LD	15,6	<LD	5,40	<LD
Ba	7,85	22,7	25,7	135	92,2	93,1	24,0	7,02	6,99	12,2	24,4	71,5	10,8	233	55,0
Be	0,03	0,37	0,28	1,41	0,41	0,40	0,08	0,01	<LD	<LD	0,04	<LD	0,02	0,22	0,20
Co	0,01	0,05	0,02	1,56	0,25	0,25	0,03	0,05	0,05	0,02	0,33	0,02	0,07	1,98	0,08
Cr	2,16	0,06	0,64	0,08	0,23	0,23	0,42	0,27	0,30	1,02	0,07	0,11	0,08	1,23	3,87
Cs	0,43	0,51	0,003	2,9	1,4	1,5	0,21	0,022	0,023	<LD	0,20	0,26	0,10	0,13	0,02
Cu	0,08	0,17	0,11	1,38	1,35	1,48	<LD	0,34	0,74	0,20	0,74	0,21	0,37	0,82	0,11
Fe	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ge	0,010	0,013	0,031	0,031	0,014	0,012	0,022	0,068	0,076	0,034	0,028	0,222	0,019	0,023	0,027
Li	0,38	2,58	3,25	7,03	3,22	3,21	1,76	35,7	35,3	0,65	0,74	11,0	0,65	0,78	0,46
Mn	0,32	4,11	0,14	699	33,7	33,9	<LD	<LD	<LD	0,09	2,84	3,41	2,68	91,4	0,89
Mo	0,115	0,010	0,067	<LD	<LD	<LD	0,045	1,93	1,95	0,045	0,097	1,727	<LD	<LD	<LD
Ni	0,42	<LD	<LD	0,05	0,07	0,09	<LD	0,17	0,17	<LD	0,13	<LD	<LD	1,27	0,26
Pb	0,008	0,03	0,02	0,03	0,14	0,17	<LD	0,01	0,01	0,02	0,31	0,02	0,34	0,11	0,04
Rb	7,49	9,80	2,84	24,6	20,2	20,6	6,63	1,48	1,45	0,26	2,52	1,90	1,10	5,94	7,78
Sb	0,23	0,12	0,002	0,02	0,18	0,22	0,24	0,13	0,21	0,15	0,15	0,12	<LD	0,34	0,32
Si	20,7	7,66	23,5	8,25	4,90	5,09	13,5	22,7	23,2	21,1	7,75	13,8	4,78	6,12	10,7
Sr	296	10,9	30,3	46,8	31,3	31,9	20,8	123	125	62,9	8,81	250	2,94	28,0	8,98
Ti	0,57	0,15	0,49	0,97	0,31	0,25	0,22	0,91	0,96	0,28	0,26	5,52	0,31	0,29	0,12
Tl	0,001	0,05	0,007	0,37	0,138	0,137	0,02	0,004	0,004	<LD	0,04	0,01	0,02	0,04	0,04
V	1,88	0,04	0,87	0,13	0,21	0,23	0,23	2,73	2,80	5,67	0,07	0,36	0,09	0,07	0,40
U	0,04	0,20	0,12	0,47	0,089	0,087	0,25	83,0	82,3	0,009	0,02	0,05	0,04	0,13	0,03
W	<LD	<LD	0,004	<LD	<LD	<LD	0,006	0,247	0,246	0,033	<LD	1,588	<LD	<LD	<LD
Y	0,018	0,43	0,018	15,0	3,11	3,15	0,064	0,021	0,021	<LD	0,113	0,008	0,18	2,92	0,014
Zn	0,60	1,60	3,24	4,80	3,82	3,83	0,12	0,17	0,27	9,53	0,97	8,35	2,39	5,06	0,48

(Continuação)

	Ibirá (Ibirá 4)	Ananda	Aragua (S. José)	Minajen (Sta Rita)	Aragua (R. Florêncio)	Obt.	Cert±U	LD
Al	14,3	14,0	<LD	3,41	10,9	47,5	49,5±5	0,4
As	1,4	1,8	0,01	0,009	<LD	0,42	0,413±0,039	0,005
B	42	126	4,9	<LD	<LD	6,6	(6,56±0,91)	1,2
Ba	0,20	3,95	66,8	115	25,8	14,8	14±0,5	0,009
Be	<LD	0,01	<LD	0,06	0,05	<LD	0,005	0,007
Co	<LD	0,01	0,02	0,08	0,48	0,07	0,05	0,006
Cr	0,19	0,37	1,80	6,47	0,99	0,28	0,208±0,023	0,20
Cs	0,002	0,008	0,003	0,01	0,40	0,004	(0,0049±0,0019)	0,0005
Cu	0,10	0,26	0,10	0,25	0,75	19,1	17,4±1,3	0,05
Fe	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	89,7	91,2±5,8	1,6
Ge	0,58	0,92	0,11	0,02	0,03	0,008	(0,015±0,014)	0,001
Li	1,16	6,07	1,37	0,77	0,70	0,48	(0,45±0,09)	0,01
Mn	0,13	0,20	<LD	1,20	15,6	3,58	4,33±0,18	0,03
Mo	5,31	1,76	<LD	<LD	<LD	0,21	0,27±0,04	0,004
Ni	<LD	<LD	<LD	1,94	0,40	0,57	0,476±0,064	0,04
Pb	0,003	0,040	0,010	0,013	0,029	0,09	0,081±0,006	0,002
Rb	0,26	0,54	5,43	6,91	3,80	1,34	(1,24±0,37)	0,01
Sb	0,24	0,28	0,18	0,01	0,16	0,34	0,3	0,001
Si	22,8	32,6	37,2	9,91	10,3	2,14	(1,92±0,17)	0,91
Sr	31,0	9,43	129	41,5	3,25	53,7	53,6±1,3	0,009
Ti	6,50	2,76	0,29	0,45	0,20	2,98	(1,86±0,34)	0,08
Tl	<LD	0,001	<LD	0,016	0,044	0,004	(0,0039±0,0024)	0,0003
V	80,7	0,32	19,7	0,24	0,03	0,33	0,317±0,033	0,003
U	0,18	0,005	0,008	0,002	0,02	0,09	0,093±0,006	0,002
W	0,07	0,29	<LD	<LD	<LD	<LD	(0,014±0,018)	0,001
Y	<LD	<LD	<LD	0,17	0,24	0,117	(0,112±0,009)	0,005
Zn	<LD	0,11	0,41	0,70	0,69	1,25	0,845±0,095	0,10

Obs.: Os dados da amostra Crystal (MC) (Ycuara) encontram-se na tabela dos dados da fase I.

**ANEXO 3 – RELAÇÕES IÔNICAS (HOUNSLOW 1995): VALORES
INDICATIVOS E OS CALCULADOS PARA AS ÁGUAS MINERAIS
ENVASADAS NA FASE I**

Valores indicativos para as interpretações de rocha-fonte derivadas das relações iônicas de Hounslow (1995)

Relação	Valor	Conclusão
$\frac{HCO_3^-}{SiO_2}$	> 10	Intemperismo de carbonato
	5-10	Ambíguo
	< 5	Intemperismo de silicato
$\frac{SiO_2}{Na^+ + K^+ - Cl^-}$	< 1	Troca catiônica
	1-2	Intemperismo de albita
	> 2	Minerais ferromagnesianos
$\frac{Na^+ + K^+ - Cl^-}{Na^+ + K^+ - Cl^- + Ca^{2+}}$	0,2-0,8	Intemperismo de plagioclásio possível
	< 0,2 ou > 0,8	Intemperismo de plagioclásio não provável
$\frac{Na^+}{Na^+ + Cl^-}$	> 0,5	Fonte de sódio outra que não halita, como a albita ou a troca iônica
	= 0	Dissolução de halita
	< 0,5 e STD > 500	Enriquecimento em sais, água do mar
	< 0,5 e STD 50-500	Erro de análise
	< 0,5 e STD < 50	Água da chuva
$\frac{Mg^{2+}}{Mg^{2+} + Ca^{2+}}$	= 0,5 e $\frac{HCO_3^-}{SiO_2} > 10$	Intemperismo de dolomita
	< 0,5 e $\frac{HCO_3^-}{SiO_2} > 10$	Intemperismo de dolomita e calcário
	> 0,5 e $\frac{HCO_3^-}{SiO_2} > 10$	Dissolução de dolomita, precipitação de calcita ou água do mar
	> 0,5 e $\frac{HCO_3^-}{SiO_2} < 5$	Minerais ferromagnesianos
	< 0,5 e $\frac{HCO_3^-}{SiO_2} < 5$	Intemperismo de granito
$\frac{Ca^{2+}}{Ca^{2+} + SO_4^{2-}}$	= 0,5	Dissolução de gipso
	< 0,5 e pH < 5,5	Oxidação de pirita
	< 0,5 e pH = 7,0	Remoção de cálcio, por troca iônica ou precipitação de calcita
	> 0,5	Fonte de cálcio outra que não gipsita, como carbonatos e silicatos
$\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{SO_4^{2-}}$	0,8-1,2	Dedolomitização
$\frac{Cl^-}{\sum anions}$	> 0,8 e STD > 500	Água do mar, salmoura ou evaporitos
	> 0,8 e STD < 100	Água da chuva
	< 0,8	Intemperismo de rocha
$\frac{HCO_3^-}{\sum anions}$	> 0,8	Intemperismo de carbonato ou silicato
	< 0,8 e sulfato alto	Dissolução de gipso
	< 0,8 e sulfato baixo	Água do mar ou salmoura

Razões iônicas calculadas a partir das concentrações em meq/L. D- duplicata e T- triplicata.

	HCO_3^-	SiO_2	$Na^+ + K^+ - Cl^-$	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	$Ca^{2+} + Mg^{2+}$	Cl^-	HCO_3^-
	SiO_2	$Na^+ + K^+ - Cl^-$	$Na^+ + K^+ - Cl^- + Ca^{2+}$	$Na^+ + Cl^-$	$Mg^{2+} + Ca^{2+}$	$Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	SO_4^{2-}	$\Sigma \text{ânions}$	$\Sigma \text{ânions}$
Prata	2,23	2,38	0,27	0,85	0,43	0,85	9,87	0,02	0,85
Platina	1,08	1,34	0,73	0,97	0,10	0,96	29,3	0,02	0,95
Shangri-lá	0,99	1,69	0,53	0,88	0,11	0,92	12,2	0,06	0,82
Pilar	0,95	3,07	0,49	0,61	0,47	0,82	8,58	0,22	0,60
Inno Vitta	0,94	2,70	0,50	0,62	0,49	0,76	6,33	0,22	0,57
Lumière	1,39	2,81	0,38	0,87	0,46	0,98	88,7	0,03	0,93
Lumière (D)	1,36	2,88	0,38	0,87	0,47	0,98	89,0	0,03	0,93
R. Branca	1,21	1,57	0,46	0,91	0,20	0,80	5,03	0,04	0,81
R. Branca (D)	1,19	1,59	0,46	0,91	0,20	0,80	5,02	0,04	0,81
Klarina	0,65	1,86	0,67	0,71	0,54	0,98	93,2	0,18	0,48
Klarina (D)	0,68	1,87	0,67	0,71	0,54	0,97	84,0	0,17	0,49
Minabella	0,58	2,50	0,63	0,68	0,28	0,82	6,43	0,21	0,67
Selica	1,53	1,39	0,47	0,96	0,23	0,92	14,2	0,02	0,91
Petra	1,56	1,91	0,38	0,95	0,24	0,98	60,1	0,01	0,92
Bem Leve	1,11	1,89	0,41	0,96	0,10	0,96	29,5	0,02	0,85
São Roque	2,29	1,58	0,27	0,91	0,17	0,95	25,5	0,03	0,92
Viva Leve	0,54	2,71	0,68	0,91	0,38	0,88	11,5	0,04	0,78
Daflora	0,74	3,45	0,45	0,88	0,43	0,98	90,7	0,03	0,76
Itágua	0,49	0,79	0,53	0,60	0,32	0,84	7,67	0,38	0,11
Poá	1,01	0,91	0,47	0,60	0,39	0,83	8,15	0,31	0,21
Minalyza	1,63	2,25	0,36	0,93	0,35	0,97	55,9	0,02	0,94
Água Fria	1,82	1,92	0,41	0,95	0,39	0,95	28,4	0,01	0,95
Minalba	4,16	5,53	0,08	0,94	0,49	1,00	2721	0,002	0,99
L. Orig. 27/5/15	3,23	1,01	0,37	0,91	0,30	0,94	22,3	0,03	0,92
L. Orig. 5/9/15	2,49	1,07	0,37	0,92	0,28	0,95	24,1	0,03	0,91
Bioleve	1,66	2,98	0,31	0,93	0,45	1,00	786	0,01	0,93
Acquíssima	2,86	0,81	0,45	0,96	0,19	0,86	7,47	0,01	0,91
Atibaia	1,28	4,54	0,24	0,90	0,37	0,98	81,6	0,01	0,93
Atibaia (D)	1,29	4,52	0,24	0,90	0,36	0,98	81,3	0,01	0,93
Baronesa	2,29	0,86	0,50	0,94	0,25	0,89	10,3	0,03	0,90
Baronesa (D)	2,21	0,88	0,50	0,94	0,25	0,89	10,2	0,03	0,90
Baronesa (T)	2,19	0,89	0,50	0,94	0,25	0,89	10,3	0,03	0,90
C. del Rey	0,92	1,99	0,64	0,79	0,52	0,84	10,7	0,12	0,80
C. Vida	0,93	1,82	0,56	0,90	0,27	0,75	4,21	0,05	0,81

(Continuação)

	HCO_3^-	SiO_2	$Na^+ + K^+ - Cl^-$	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	$Ca^{2+} + Mg^{2+}$	Cl^-	HCO_3^-
	SiO_2	$Na^+ + K^+ - Cl^-$	$Na^+ + K^+ - Cl^- + Ca^{2+}$	$Na^+ + Cl^-$	$Mg^{2+} + Ca^{2+}$	$Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	SO_4^{2-}	$\Sigma \text{ânions}$	$\Sigma \text{ânions}$
S. Cafezal	1,17	1,57	0,49	0,88	0,28	0,71	3,43	0,06	0,76
S. Cafezal (D)	1,16	1,58	0,49	0,88	0,28	0,71	3,47	0,06	0,76
Mata Atlântica	0,44	3,88	0,67	0,63	0,48	0,81	8,22	0,24	0,58
P. Vital (SP)	3,71	-42	-0,01	0,34	0,46	0,99	130	0,08	0,90
Bonafont	1,39	2,17	0,46	0,98	0,42	0,98	89,6	0,005	0,95
Frescca	2,00	1,75	0,33	0,87	0,22	0,96	27,6	0,04	0,92
Attiva	2,76	1,90	0,20	0,90	0,24	0,92	14,8	0,02	0,92
Crystal (MC) (Yguaba)	2,80	0,40	0,89	0,98	0,29	0,91	14,3	0,02	0,94
Crystal (MC) (Ycuara)	2,37	0,46	0,91	0,99	0,32	0,83	7,01	0,01	0,93
P. Paulista	0,70	2,59	0,47	0,51	0,50	0,93	27,4	0,57	0,20
P. Paulista (D)	0,68	2,72	0,46	0,51	0,50	0,93	27,2	0,58	0,19
Cristalina	1,25	1,68	0,54	0,62	0,44	0,87	11,8	0,32	0,54
Schin (Sta Paula)	3,59	0,98	0,35	0,69	0,43	0,86	10,4	0,15	0,72
Schin (N ^a Sra Ap)	3,86	0,88	0,31	0,75	0,37	0,87	10,8	0,11	0,74
Americana	0,24	0,92	0,96	0,71	0,39	0,73	4,35	0,37	0,13
Colina Azul	3,96	0,33	0,68	0,92	0,02	0,69	2,27	0,06	0,81
Levíssima	2,56	0,33	0,63	0,80	0,02	0,48	0,94	0,18	0,46
Fonte Kátia	2,62	0,34	0,62	0,79	0,02	0,47	0,91	0,18	0,46
Fontelli	5,29	0,27	0,64	0,95	0,17	0,85	6,75	0,03	0,90
Jorabel	0,34	4,30	0,60	0,61	0,25	0,97	39,4	0,23	0,48
Aquaplus	0	48	0,09	0,27	0,80	0,79	17,9	0,24	0
Villa Fonte	0,30	3,54	0,88	0,80	0,70	0,96	84,1	0,07	0,67
Ubá	0,35	6,68	0,65	0,78	0,62	0,99	240	0,03	0,90
Himalaia	0,35	4,16	0,73	0,85	0,51	0,99	233	0,04	0,79
Minalice	3,66	0,37	0,77	1,00	0,23	0,99	110	0,001	0,99
Crystal (Bauru)	3,71	0,36	0,68	1,00	0,06	0,99	179	0,002	0,99
P. Vital (ASB)	1,93	1,38	0,34	0,99	0,01	1,00	977	0,004	0,99
Minajén (Pço 213)	5,22	0,18	0,99	1,00	0,004	0,20	0,25	0,002	0,96
Ibirá (Ibirá)	4,52	0,17	0,99	0,98	0,003	0,05	0,05	0,02	0,77
Ibirá (Ibirá 4)	3,66	0,21	0,99	0,98	0,01	0,04	0,05	0,02	0,77
Ananda	3,75	0,24	0,99	0,98	0,06	0,15	0,19	0,02	0,90
Palmares	2,33	0,48	0,85	1,00	0,10	1,00	683	0,002	0,99
Palmares (D)	2,33	0,49	0,85	1,00	0,10	1,00	662	0,002	0,99
Sta Inês (Água do Castelo)	3,43	0,33	0,85	0,98	0,27	0,99	103	0,02	0,97

(Continuação)

	HCO_3^-	SiO_2	$Na^+ + K^+ - Cl^-$	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	$Ca^{2+} + Mg^{2+}$	Cl^-	HCO_3^-
	SiO_2	$Na^+ + K^+ - Cl^-$	$Na^+ + K^+ - Cl^- + Ca^{2+}$	$Na^+ + Cl^-$	$Mg^{2+} + Ca^{2+}$	$Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	SO_4^{2-}	$\Sigma \text{ânions}$	$\Sigma \text{ânions}$
Levity	3,14	0,37	0,78	0,99	0,21	0,93	16,1	0,01	0,97
Yanni	1,81	3,80	0,20	0,96	0,38	1,00	6063	0,01	0,98
Vanágua	1,95	4,10	0,18	0,89	0,40	1,00	5663	0,01	0,96
Aragua (S. José)	1,32	3,58	0,29	0,99	0,38	1,00	376	0,001	0,98
Soft	0,79	3,14	0,44	0,78	0,37	1,00	2136	0,07	0,81
Leve	0,88	3,05	0,43	0,77	0,36	0,99	167	0,07	0,81
Minajen (Sta Rita)	1,07	2,85	0,38	0,75	0,41	1,00	1014	0,05	0,70
Meribá	0,65	3,27	0,47	0,88	0,28	1,00	800	0,03	0,79
Acqua Vita	0,41	4,41	0,63	0,77	0,52	0,99	287	0,10	0,65
Aragua (R. Florêncio)	0,20	4,44	0,87	0,87	0,62	0,97	93,2	0,07	0,54
Sta Inês (Sta Inês)	0,34	3,37	0,80	0,57	0,63	0,73	7,28	0,16	0,51