

Artigos

Avaliação do impacto do vazamento de água termal do Aquífero Caiuá no munícipio de presidente Epitácio/SP

Evaluation of thermal water leakeage impact in the Caiuá Aquifer in the presidente Epitácio/SP

Elias Hideo Teramoto¹; Marcus Paulus Martins Baessa²; Hung Kiang Chang³

¹ Laboratório de Estudos de Bacias (Lebac) -UNESP- Campus de Rio Claro, SP / Centro de Estudos Ambientais (CEA), UNESP UNESP- Campus de Rio Claro, SP.

² Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), Petrobras.

³ Departamento de Geologia Aplicada - UNESP- Campus de Rio Claro, SP / Laboratório de Estudos de Bacias (Lebac) - UNESP-Campus de Rio Claro, SP / Centro de Estudos Ambientais (CEA), UNESP UNESP- Campus de Rio Claro, SP

elias.hideo-teramoto@unesp.br , arcus.baessa@petrobras.com.br,chang@rc.unesp.br

	Resumo						
Palavras-chave: Isótopos estáveis. Aquífero Caiuá. SAG. Água termal.	Danos no revestimento de um poço do Sistema Aquífero Guarani, localizado no munícipio de Presidente Epitácio (SP), está liberando água quente para o Aquífero Caiuá, aflorante na área. A temperatura da água medida na boca do poço é de 70 °C, possuindo propriedades hidroquímicas e isotópicas características. Neste trabalho foram utilizados dados hidroquímicos e de isótopos estáveis, bem como modelos numéricos de fluxo e transporte para avaliar a influência da água termal no aquífero raso Caiuá. Os resultados indicam que as águas subterrâneas nas proximidades do poço d água termal são isotopica e hidroquímicamente similares à água termal do Sistema Aquífero Guarani, possuindo tem- peraturas e características físico-químicas anômalas para o Aquífero Caiuá. As simulações numéricas indicam que vazão de água quente, a partir do seu local de vazamento, é de aproximadamente 900 m3/dia. Estes resultados indi- cam a existência de fluxo de água quente do poço jorrante de água termal para o Aquífero Caiuá e que a elevação da temperatura de suas águas se restringe a cerca de uma centena de metros em torno do ponto do vazamento.						
	Abstract						
Keywords: Stable isotopes. Caiuá Aquifer. SAG. Thermal water. Revisado por pares. Recebido em: 07/01/2019. Aprovado em: 16/04/2019.	Damages in a well casing of SAG located in the municipality of Presidente Epitácio/SP is releasing hot water to the shallow Caiuá Aquifer. The measured temperature of groundwater at the well is 70°C, possessing different hydrochemical and isotopic characteristics. Due to the uncertainties of the existence of leaks that allow water flow from the well to shallow aquifers, this work aimed to use stable isotopes, hydrochemical characterization and numerical models of flow and transport in order to evaluate the influence of the thermal water in the shallow aquifer Caiuá in the area of interest. The results suggest the groundwater near the thermal water well is isotopically and hydrochemically similar to the Guarani thermal water, possessing temperatures and anomalous physical-chemical characteristics for the Caiuá Aquifer. Numerical simulations indicate the flow of hot water flow from the thermal water well to the Caiuá Aquifer and the temperature rise is restricted to a few hundred meters around the leaking point.						
	DOI: http://dx.doi.org/10.14295/ras.v33i2.29284						

1. INTRODUÇÃO

A elevação da temperatura de águas subterrâneas pode causar alteração em sua composição química, uma vez que desempenha papel importante na solubilidade de minerais, cinética de reações, oxidação da matéria orgânica, processos redox e sorção de adsorção de ânions e cátions (HOLM *et al.*, 1987; BONTE et al., 2014; BUNDSCHUH & MAITY, 2015; LIE-NEN et al., 2017). Possimiers et al. (2014) e Douglas et al. (2015) verificaram que, para variações de temperatura inferiores a 10°C, as alterações geoquímicas são negligenciáveis, embora a mistura com água termal possa alterar a qualidade da água subterrânea. Por outro lado, Griebler et al. (2016) e Lienen et al. (2017) demonstraram que elevações significatiacima de 70°C. Bonte et al. (2014), Bundschuh & Maity nar (2015), Griebler et al. (2016) e Javed & Siddique (2016) de me anater a gramma que a elevação da temperatura promove a mobilização de metais inicialmente adsorvidos no sedimento, particularmente o arsênio. De maneira similar, Holm et al. (1987) verificaram que o equilíbrio químico entre a água e a fase mineral, bem como a cinética de dissolução mineral são dependentes da temperatura; notaram ainda que o intemperismo de silicatos é intensificado em porções do aquífero com temperaturas mais elevadas, enquanto a precipitação de carbonatos é aumentada.
A temperatura pode ser empregada como um traçador para ava-

vas na temperatura da água podem promover alterações geo-

químicas e microbiológicas significativas, particularmente

liar o transporte de calor em aquíferos (KURYLYK et al., 2017). Entretanto, os isótopos estáveis são capazes de oferecer um diagnóstico mais confiável para tal fim, uma vez que reações químicas não interferem em sua assinatura original. Face à variabilidade natural observada na composição isotópica da água, a análise dos isótopos estáveis possibilita identificar a proveniência da água, bem como estimar a mistura destas águas. Como exposto por Clark & Fritz (2004), os isótopos de ¹⁸O e ²H são conservativos em processos de misturas de águas com origens distintas. Dada tal característica, o emprego de isótopos estáveis para avaliar a porcentagem de mistura entre duas águas com composições isotópicas distintas foi demonstrado em diversos trabalhos, tais como Cartwright *et al.* (2012), Chen *et al.* (2014), Binet *et al.* (2017).

Os modelos numéricos de transporte de calor acoplados aos mo delos de fluxo de águas subterrâneas são ferramentas imprescindíveis para avaliar a elevação da temperatura de águas subterrâneas (KURYLYK *et al.*, 2017). Tais modelos têm sido empregados para simular uma grande gama de problemas envolvendo variações de temperatura em aquíferos rasos, como em Seibert *et al.* (2014), Nützmann *et al.* (2014), Casasso & Sethi (2015) e Zhu *et al.* (2015).

Um poço tubular profundo que extraia água termal do Sistema Aquífero Guarani está em condições precárias e a existência de vazamentos neste poço promove o ingresso de água quente no Aquífero Caiuá. Com o intuito de elaborar uma avaliação preliminar da abrangência da influência da água termal que possivelmente ingressa no Aquífero Caiuá, este trabalho apresenta uma análise integrada de dados isotópicos, hidroquímicos, e simulações numéricas de transporte de massa e de calor.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.2. Área de Estudo

O município de Presidente Epitácio se localiza no extremo noroeste do Estado de São Paulo, às margens do Rio Paraná, na divisa com o estado de Mato Grosso do Sul (Figura 1). A área de interesse situa-se a nordeste do perímetro urbano do munícipio de Presidente Epitácio, nas proximidades da desembocadura do Rio Cauazinho com o Rio Paraná. A Figura 2 apresenta o poço 2-PE-1-SP, com condições precárias de preservação e vazamentos em superfície.

Um poço estratigráfico (2-PE-1-SP) (Figura 1), localizado no município de Presidente Epitácio, Estado de São Paulo, foi perfurado pela Petrobras, entre 1957 e 1959, para prospecção de hidrocarbonetos. A perfuração atingiu a profundidade final de 3953,5 m e, uma vez constatada a inexistência de potencial petrolífero na área, o poço foi adequadamente tamponado pela empresa em 1959. Em 1987, o poço foi reaberto para produção de água quente proveniente do Sistema Aquífero Guarani (SAG), em profundidade de 1600 m a 1700 m, para uso recreacional em um parque de água termal. Em 2006, o Departamento de Produção Mineral (DNPM) interditou a fonte de água termal, lacrando a adução até o parque, devido à falta de autorização de lavra e pela água não estar em condições de consumo.

Estudos prévios haviam constatado a presença de vazamentos no poço, embora os volumes de água termal que ingressam no Aquífero Caiuá sejam ainda desconhecidos. Igualmente incertos são os impactos, adversos ou não, associados ao ingresso de água termal na qualidade da água subterrânea do Aquífero Caiuá.



Figura 1 - Localização do munícipio de Presidente Epitácio, onde se encontra a área estudada

Figura 2 - Visão de detalhe da boca do poço 2-PE-1-SP



Na área, afloram depósitos da Formação Caiuá, integrante do Grupo Bauru (K – Bacia do Paraná). A subdivisão do Grupo Bauru no estado de São Paulo é ainda objeto de controvérsias; dentre as diversas propostas apresentadas destacam-se a de Soares et *al.* (1980) e a de Paula e Silva (2005). A coluna estabelecida por Soares *et al.* (1980) subdivide a unidade em formações Cauiá, Santo Anastácio, Adamantina e Marília e a litofácies Itaqueri.

Paula e Silva (2005), com base em um grande número de perfis geofísicos, subdivide o Grupo Bauru em formações Caiuá, Pirapozinho, Santo Anastácio, Araçatuba, Adamantina e Marília. Para Paula e Silva et al. (2005), as formações Caiuá e Pirapozinho constituem os primeiros depósitos do Grupo Bauru sobre o substrato de basaltos da Formação Serra Geral, em que um sistema eólico marginal (arenitos da Formação Caiuá) interage com um sistema flúvio-lacustre (lamitos da Formação Pirapozinho), interdigitando-se. O perfil do poço 2-PE-1-SP revela espessura de 94 m da Formação Caiuá, sobrepondo espessas camadas de basalto da Formação Serra Geral. O perfil descritivo de um poço situado nas proximidades da área de estudo e apresentados por Stradioto (2016) revela uma espessura de 122 m da Formação Caiuá.

Segundo DAEE (2005), a unidade aquífera inferior do Sistema Aquífero Bauru, denominada Caiuá, é caracterizada como do tipo poroso, contínua, uniforme, livre a localmente semiconfinada, de boa permeabilidade e com elevado potencial; as vazões dos poços variam de 20 m³/h a 200 m³/h, com média de 30 m³ /h; a espessura saturada média é de 80 m.

2.3. Caraterização Hidroquímica

Para promover a caracterizar as águas do Aquífero Caiuá e identificar as possíveis interferências da água termal nas proximidades da área de interesse, foram coletadas seis amostras de água subterrânea do Aquífero Caiuá, uma amostra de nascente e uma amostra de água termal. Do conjunto de amostras, quatro foram coletadas com distâncias superiores a 5 km do poço 2-PE-1-SP (P1, P2 e P3) e três foram coletadas nas proximidades do poço de água termal do SAG, com distâncias de aproximadamente 350 m (P4), 537 m (P5) e 84 m (P6) de distância. A Figura 3 ilustra a distribuição dos poços onde foram coletadas amostras de água do Aquífero Caiuá para análise hidroquímica. Complementarmente, foram utilizadas três amostras do Aquífero Caiuá no munícipio de Presidente Epitácio, apresentadas por Stradioto (2016).

Durante a aostragem foram medidas variáveis físico-químicas da água, cmo temperatura, condutividade elétrica, alcalinidade, oxigênio dissolvido, pH e potencial de oxirredução (Eh), utilizandose a sonda multiparâmetro YSI professional. As amostras destinadas à análise de cátions e ânions maiores foram filtradas em campo com membrana de 0,45 µm e preservadas em caixas de isopor a 4°C, até seu encaminhamento para o laboratório. A alcalinidade foi determinada em laboratório utilizando-se o método de titulação potenciométrica. Os ânions maiores foram determinados por cromatografia iônica (IC), enquanto os cátions maiores foram determinados por emissão óptica de espectrometria com plasma de argônio indutivo (ICP-OES).



2.4. Análise Isotópica

Para a caracterização isotópica do Aquífero Caiuá e do poço de água termal, foram utilizadas as mesmas amostras de água para caracterização hidroquímica (Figura 3). Para complementar o conjunto amostral, os resultados da análise isotópica do Aquífero Caiuá no município de Presidente Epitácio/SP, apresentados por Stradioto (2016), foram incluídos na caraterização promovida neste trabalho.

A composição isotópica da água é expressa em comparação com a composição isotópica média da água do oceano, um padrão internacional denominado *Standard Mean Ocean Water* (SMOW) e, atualmente, *Viena Standard Mean Ocean Water* (VSMOW) (CRAIG, 1961). A diferença entre a razão isotópica da água e este padrão é expressa em partes por mil (‰). A razão de ¹⁸O em relação ao ¹⁶O é representada por δ^{18} O, e a de deutério em relação ao H é representada por δ^{2} H.

Água com menos deutério que VSMOW tem δ ²H negativo, enquanto a água com mais deutério que VSMOW possui δ ²H positivo. A relação é empregada para o cálculo de δ ¹⁸O, isto é, águas com mais e menos ¹⁸O são, respectivamente, positivos e negativos. Craig (1961), empregando dados isotópicos em todo o mundo, verificou que as águas meteóricas apresentam uma relação positiva linear entre δ ²H e δ ¹⁸O, conhecida por Linha Meteórica Global (LMG), descrita na Equação 1.

$$\delta^2 H = 8\delta^{18} O + 10 \tag{1}$$

As análises dos isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio foram realizadas por espectroscopia isotópica de absorção laser em cavidade ressonante. Essa técnica, tipo *ringdown* (CRDS, *cavity ring-down spectroscopy*), se baseia na absorção de radiação laser na faixa do infravermelho próximo (0,7 µm a 2,5 µm) por substâncias no estado gasoso, como água, gás carbônico e metano. O instrumento utilizado para análise isotópica foi *Liquid Water Isotope Analyzer* da Los Gatos Research Inc (LWIA-24d). As análises isotópicas (δ^{18} O e de δ^{2} H) foram efetuadas no laboratório de Hidroquímica do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), *Campus* Rio Claro,SP.

Com o intuito de se obter uma referência da composição isotópica natural da água do Aquífero Caiuá, foram realizadas amostragens de água subterrânea em poços distantes do poço termal.

2.5. Simulação de Transporte de Calor

2.5.1. Abordagem numérica do transporte de calor

Quando abrange intervalos de variação muito amplo, a temperatura pode impactar significativamente nas velocidades de escoamento de água no meio poroso, uma vez que a condutividade hidráulica é função da viscosidade e densidade do fluido (THORNE *et al.*, 2006). Para exemplificar a magnitude da variação da condutividade hidráulica em função da temperatura, considerando-se um meio poroso com permeabilidade de 4,63 darcys, a condutividade hidráulica será respectivamente de 5,0 x 10^{-5} m/s e 1,03 x 10^{-4} m/s para temperaturas de 25 °C e 70 °C.

Para simular o transporte de calor no Aquífero Caiuá a partir do vazamento do poço 2-PE-1-SP foi empregado o aplicativo SEAWAT, originalmente desenvolvido por Thorne *et al.* (2006) e, posteriormente, aprimorado por Langevin *et al.* (2007). O SEAWAT simula o fluxo de água subterrânea com densidade variável, possibilitando a representação de alterações nos valores de condutividade hidráulica decorrentes de variações de densidade e viscosidade associadas à mudanças da temperatura da água.

Adotando-se a simplista premissa de que as variações de densidade da água são exclusivamente controladas por variações na temperatura, a expressão de Langevin et al. (2007), para descrever variações na densidade da água, pode ser reduzida para a Equação 2.

$$\rho = \rho_0 + \frac{\partial \rho}{\partial T} (T - T_0) \tag{2}$$

As variações de temperatura modificam a viscosidade da água mais efetivamente que a densidade. Nas simulações realizadas, a variação da viscosidade (μ) foi definida como função da temperatura em Kelvins, a partir da expressão de Voss (1984) e modificada por Langevin *et al.* (2007) (Equação 3).

$$\mu(T) = 239.4 \times 10^{-7} \cdot 10^{\left(\frac{248.37}{T+133.15}\right)}$$
(3)

A Equação Governante de transporte de calor é apresentada pela Equação 4. Ressalta-se a similaridade com a Equação Governante do transporte de solutos, descrita por Thorne *et al.* (2006).

$$\left(1 + \frac{1 - \emptyset}{\vartheta} \frac{\rho_s}{\rho} \frac{c_{Ps \circ lido}}{c_{Pf luido}}\right) \frac{\partial(\emptyset T)}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\theta \left(\frac{k_{T_s massa}}{\theta \rho c_{Pf luido}} + \alpha \frac{q}{\theta}\right) \cdot \nabla T\right] - \nabla \cdot$$

$$(qT) - q'_s T_s$$

$$(4)$$

Onde ρ_s é a densidade do sólido (massa do sólido dividido pelo volume do sólido) [ML⁻³], $c_{Psólido}$ é a capacidade calorífica específica do sólido [L² T⁻² K⁻¹], $c_{Pfluido}$ é a capacidade calorífica específica do fluido [L² T⁻² K⁻¹], k_{T_massa} é a condutividade térmica global do material do aquífero [ML³ T⁻² K⁻¹], e T_s é a temperatura na fonte [K].

Em modelos de transporte, o parâmetro coeficiente de distribuição (K_d) controla o retardamento do soluto transportado, fazendo com que as espécies em solução se movam mais lentamente que a água. Em modelos de transporte de calor, o termo análogo ao K_d é o coeficiente de distribuição termal (K_{d_temp}). O K_{d_temp} faz com que um fluxo de calor se mova mais lentamente do que a velocidade de fluxo linear média, similar ao retardamento de solutos. O equilíbrio térmico entre o fluido e o sólido pode ser determinado a partir da Equação 5 (LANGEVIN et al., 2007).

$$K_{d_temp} = \frac{c_{Ps6lido}}{\rho c_{Pfluido}}$$
(5)

O transporte de soluto por difusão molecular é matematicamente similar ao transporte de calor de condução térmica e, em ambos os casos, o movimento de massa ou energia ocorre em resposta à existência de um gradiente (Lei de Fick, para difusão molecular, e Lei de Fourier, para condução de calor). No SEA-WAT, o termo de condução termal (D_{m_temp}), análogo ao coeficiente de difusão molecular de solutos, pode ser expresso pela Equação 6 (LANGEVIN et al., 2007).

$$D_{m_temp} = \frac{k_{T_massa}}{\theta \rho c_{Pfluido}}$$
(6)

2.5.2. Configuração do modelo

De acordo com os perfis geológicos da área de estudo, o aquífero é integralmente composto por sedimentos arenosos da Formação Caiuá e, por esta razão, foi adotado um modelo homogêneo em relação aos valores de condutividade hidráulica. O contato com o basalto da Formação Serra Geral, situado a 94 m de profundidade, foi assumido como a base impermeável do modelo. O modelo foi discretizado com 500 colunas, 500 linhas e 3 camadas. O poço 2-PE-1-SP foi simulado como um poço de injeção para reproduzir o vazamento de água termal, enquanto a cacimba à jusante do poço termal foi representada por um poço de observação. As condições de contorno adotadas foram a de primeiro tipo no contorno sudoeste do modelo, enquanto uma condição de terceiro tipo (rio) foi imposta no contorno nordeste da área. Nos limites noroeste e sudeste foram impostas condições de não-fluxo, representando linhas de fluxo locais. A Figura 4 apresenta os limites do modelo e as condições de contorno adotadas.





Os critérios de calibração do modelo de transporte e calor foram, respectivamente, a temperatura e a concentração de Cl- no ponto de observação, representado pela cacimba correspondente ao ponto P6 (vide Figura 2). A calibração do modelo se deu

por sucessivos ajustes dos valores de vazão de injeção. A parametrização do modelo de fluxo de transporte de calor é apresentada na Tabela 1.

Parâmetro	Valor
Condutividade hidráulica	4,32 m/dia
Porosidade	0,22
Capacidade calorífera da água	1 Kg.m ² .s ⁻²
Densidade da fração sólida do aquífero	2650 Kg/m ³
Coeficiente de partição (calor)	2,1 x 10 ⁻⁴ m ³ /Kg
Dispersividade longitudinal	1,0 m
Dispersividade transversal	0,2 m
Dispersividade vertical	0,01 m
Difusividade termal	1,86 x 10 ⁻⁶ m ² /s

Tabela 1 - Parâmetros de fluxo e transporte empregados nos	modelos de fluxo e transporte
--	-------------------------------

No ponto correspondente ao poço 2-PE-1-SP foi imposta uma condição de contorno de concentração constante de CI-, com temperatura constante de 368,15 K (equivalente a 70°C). Tendo em vista que o CI- é uma espécie química conservativa, este pode servir como um excelente traçador do movimento de solutos no meio poroso. Por esta razão, foi atribuída uma concentração de CI- igual a 54 mg/L na condição de contorno de concentração constante. Nas condições de contorno de carga especificada (Figura 4), foi estabelecida condição de contorno com concentração de CI- de 1 mg/L e temperatura de 299,15 K (26°C) para representar um influxo constante com estas concentrações. O período simulado foi de 915 dias, tempo superior ao necessário para o modelo adquirir um comportamento pseudo-permanente. A temperatura inicial estabelecida para

todo o modelo foi de 299,15 K e a concentração do Cl $\,$ de 1 mg/L.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização Hidroquímica

Os resultados dos parâmetros físico-químicos medidos em campo, as concentrações de cátions maiores determinados por ICP, ânions maiores determinados por cromatografia iônica e alcalinidade total por titulação potenciométrica são apresentados na Tabela 2. A Figura 5 apresenta o diagrama de Piper para as amostras de água do Aquífero Caiuá e da água termal do SAG apresentadas na Tabela 2.





Amostra	Nível d'á- gua (m)	T (°C)	OD (mg/L)	CE (mS/cm)	рH	Alcalinidade total (mg/L)	F⁻ (mg/L)	Cŀ (mg/L)	NO3 ⁻ (mg/L)	SO4 ²⁻ (mg/L)	Na+ (mg/L)	K+ (mg/L)	Ca²+ (mg/L)	Mg²+ (mg/L)	δ 2Η (‰)	δ 180 (‰)
*S1	-	26,9		45,9	6,3	17,4	0,12	2,77	3,39	<0,020	2,46	2,36	4,43	0,85	-35,4	-5,81
*S2	-	27,6		32,8	6,5	10,7	0,06	2,72	3,32	0,04	1,57	4,48	0,42	1,32	-38,6	-6,30
*S3	-	26,7		35,2	5,8	9,8	0,06	4,53	1,41	0,06	2,90	4,20	0,32	0,97	-37,7	-6,09
P1	12,3	25,4	5,6	84,0	6,3	8,55	0,053	3,57	1,49	0,066	3,35	3,62	0,19	0,58	-40,2	-6,6
P2	58,8	26,2	6,2	30,0	5,8	9,37	0,054	5,30	1,74	0,11	2,60	4,66	0,44	1,09	-37,2	-6,2
P3	55,4	26,0	4,7	36,0	6,1	12,0	0,042	4,23	1,32	0,090	2,57	3,82	0,27	1,13	-38,4	-6,6
P5	42,0	25,7	5,5	32,0	6,2	30,8	0,21	31,4	112	16,5	19,3	17,3	29,5	8,89	-39,2	-6,5
P4	9,4	26,1	6,4	235,0	6,8	33,6	0,18	3,70	4,79	0,51	6,24	4,86	5,66	1,55	-35,6	-5,7
P6	5,7	36,6	2,8	1055,0	7,5	301,6	6,54	61,8	11,2	<0,020	156	15,3	8,74	1,92	-46,8	-6,8
Poço ter- mal	-	70,2	0,2	1187,0	9,2	272,4	6,03	53,5	<0,040	94,0	170	1,66	1,87	0,031	-47,7	-6,7
Nascente 1	-	26,2	4,1	104,0	6,3	57,8	0,21	1,64	0,23	0,86	3,51	1,87	11,8	3,50	-35,5	-6,3

Tabela 2 - Nível d'água, parâmetros físico-químicos medidos em campo, concentração de cátions e cátions maiores e resultados da análise isotópica.

*Amostras retiradas de Stradioto (2016)

O diagrama de Piper mostra que a água termal do SAG é do tipo bicarbonatada sódica. Na Tabela 2 é possível notar que a água do SAG se distingue de amostras do Aquífero Caiuá por seus valores elevados de condutividade elétrica e concentrações elevadas de F-, SO4²⁻ e Cl-, que caracterizam o SAG nesta região, como apresentado por Gastmans *et al.* (2010).

A maior parte das amostras do Aquífero Caiuá varia entre os tipos hidroquímicos bicarbonatada sódica e bicarbonatada cálcica, com valores reduzidos de condutividade elétrica e força iônica, em concordância com a caracterização hidroquímica realizada por Stradioto (2016). As amostras P5 e P6 apresentam composições químicas contrastantes com aquelas observadas nas demais amostras do Aquífero Caiuá. No caso da amostra P5 é notória a ocorrência de elevadas concentrações de NO₃°, Cl-, Na⁺, K⁺, características que sugerem contaminação por esgoto doméstico. No caso da amostra P6, é perceptível sua similaridade à amostra de água termal do SAG, apresentando, contudo, concentrações mais elevadas de Ca²⁺, K⁺ e alcalinidade. Por outro lado, as concentrações inferiores de SO₄²⁻ na amostra P6 estão abaixo do limite de detecção, enquanto na água termal este valor é de 94 mg/L.

3.2. Caracterização Isotópica

A Figura 6 exibe os resultados das análises isotópicas das seis amostras de água subterrânea coletadas, incluindo as três amostras de Stradioto (2016).





Cinco das seis amostras coletadas estão dentro da faixa de variação descrita por Stradioto (2016) no Aquífero Caiuá, que descreve o predomínio de valores entre -7,0‰ a -5,5‰ para δ^{18} O, com média de -6,2‰, e entre -42‰ e -32‰ para δ^{2} H, com média de -38,7‰. A amostra P6, entretanto, apresenta valores distintos daqueles esperados para o Aquífero Caiuá, possuindo assinaturas similares à da água termal do SAG. Este resultado reforça o verificado na caracterização hidroquímica, que indica que o P6 é integralmente composto por água proveniente do vazamento pelo revestimento do poço de água termal próximo da superfície.

3.3. Simulação Numérica de Fluxo e Transporte

Baseando-se em evidências hidroquímica e isotópica, é possível constatar que a amostra de água do P6, situada 84 m à jusante do poço 2-PE-1-SP, é proveniente do vazamento desta. Face a este cenário, foram realizadas simulações de fluxo e transporte de calor e de solutos para reproduzir esta condição. A partir de sucessivos ajustes, a calibração do modelo foi obtida a partir da imposição de uma vazão de injeção de 900 m³/dia na porção superior do aquífero. A temperatura simulada no ponto de observação, correspondente ao P6, foi de 309,97 K (36,82°C) e a concentração de Cl- foi de 54 mg/L, equivalente aos valores impostos no poço de injeção. A Figura 7 apresenta os resultados da simulação na primeira camada, com a distribuição de carga hidráulica, temperatura e Cl-.



4. DISCUSSÃO

O influxo de volume significativo de água do poço para o Aquífero Caiuá, aflorante na área de estudo, a partir da ruptura do revestimento do poço de água termal, de natureza jorrante, já havia sido detectada anteriormente. Contudo, nenhum trabalho havia determinado, de maneira sistemática, a magnitude da influência deste vazamento no Aquífero Caiuá. A água do poço termal provém de profundidades superiores a 4000 m; sua temperatura (70 °C) reflete o gradiente geotérmico local.

Como é possível observar na Figura 6, as amostras de água do Aquífero Caiuá e do SAG possuem assinaturas isotópicas dissimilares. A maior parte das amostras do Aquífero Caiuá apresenta um deslocamento positivo em relação à linha meteórica global, relevando como característica local um leve excesso de deutério. Tais resultados estão em concordância com os resultados da análise isotópica do Aquífero Cauiá conduzidas por Stradioto (2016), que verificou que os intervalos de δ^{18} O deste aquífero se situam entre -7,0‰ a -5,5‰ e os intervalos de δ^2 H se situam entre -42‰ e -32‰. Por outro lado, a amostra de água termal possui uma forte deficiência em deutério em relação à linha meteórica global, sugerindo a atuação de um processo evaporativo nesta amostra. É provável que a vaporização da água durante o processo de ascensão da água no poço promova a remoção das moléculas isotopicamente mais leves a partir do processo de destilação Rayleigh, tornando a água termal isotopicamente mais pesada. Este fato pode revelar a falta de representatividade da assinatura isotópica de amostras de águas coletadas de aquíferos profundos e com elevadas temperaturas.

A amostra P6, situada a 84 m de distância do poço termal, apresentou temperaturas anômalas, características hidroquímicas e assinatura isotópica próximas da amostra de água termal, indicando que 100% da água desta cacimba é proveniente da água termal que ingressa no aquífero por vazamentos no revestimento do poço jorrante. Este resultado fornece indicativos diretos da influência da água termal na porção superior do Aquífero Caiuá.

A tipologia hidroquímica típica do Aquífero Caiuá varia de tipos bicarbonatados sódicos a cálcicos, se caracterizando por baixa condutividade elétrica e força iônica, uma vez que provêm de recarga e, consequentemente, baixo grau de interação como aquífero. A água termal do SAG, por outro lado, é pertencente ao tipo hidroquímico bicarbonatado sódico, caracterizando-se por valores elevados de condutividade elétrica e força iônica. Outro fator a ser destacado são as elevadas concentrações de Cl⁻, SO₄²⁻ e F das águas do SAG. Estas espécies químicas provavelmente decorrem da mistura com águas dos aquíferos permianos marinhos subjacentes ao SAG, como demonstrado por Gastmans et *al.* (2010) e Marimon *et al.* (2013). Em razão da forte discrepância esperada entre a composição química e isotópica desses dois aquíferos, a influência do poço termal sobre o Aquífero Caiuá é passível de identificação.

A amostra P5 apresenta composição química bastante distinta das demais amostras do Aquífero Caiuá e da água termal do

SAG, tendo sido coletada em uma cacimba situada a 574 m do poço 2-PE-1-SP. As elevadas concentrações de nitrato, sulfato e sódio indicam a contaminação por fossas sépticas ou vazamentos da rede de esgoto. Cabe destacar que as concentrações de nitrato desta amostra são bastante superiores aos valores orientadores estabelecidos pela Resolução CONAMA 396 (2008), isto é, 10 mg/L N como NO₃-, o que equivale a 44 mg/L de NO₃-. Por conta destas características, esta amostra não deve ser considerada como representativa do Aquífero Caiuá.

A amostra P6 apresentou temperatura de 36,6°C e CE igual a 1086 mS/cm, valores considerados anômalos para o Aquífero Caiuá. Similarmente aos resultados da análise isotópica, a caracterização hidroquímica indica que a amostra P6 é inteiramente proveniente do influxo de água termal do poço para o aquífero. Este resultado indica, de maneira inequívoca, que o vazamento pelo revestimento na porção superior do poço 2-PE-1-SP interfere significativamente no Aquífero Caiuá.

Para inferir o volume de água que vaza pelo poço 2-PE-1-SP e ingressa na porção superior do Aquífero Caiuá foi realizada a simulação numérica de fluxo e transporte. Tendo em vista que análises isotópicas e hidroquímicas indicaram que a amostra P6 é composta por água proveniente do vazamento do poço 2-PE-1-SP, deve ser condição necessária para a calibração do modelo de transporte que as concentrações de Cl- no primeiro sejam similares ao segundo. Para verificar se 100% da água do poço de observação, representando o ponto P6, é proveniente do poço 2-PE-1-SP, foi empregado o Cl- como um traçador na simulação de transporte. A constatação que a concentração de Cl- no ponto correspondente à cacimba é similar ao poço de injeção, sem quaisquer misturas com a água original do Aquífero Caiuá, indica que os parâmetros empregados no modelo possuem representatividade. O critério mais importante para verificar a adequabilidade do modelo, entretanto, foi a temperatura. Tendo em vista que a temperatura calculada pelo modelo (36,82°C) é similar àquela mensurada em campo (36,6°C), é possível afirmar que o modelo foi capaz de simular adequadamente a perda de calor da água ao longo do fluxo por transferência para a fração sólida do aquífero. Os resultados indicaram que para uma estimativa de volume de ingresso de água quente de 900 m³ por dia, a elevação da temperatura do Aquífero Caiuá se restringe a poucas centenas de metros em torno do poço 2-PE-1-SP.

Diante da similaridade química e isotópica entre as amostras de água do poço P6 e do poço termal (Tabela 2), é possível verificar que 100% da água do poço P6 provém do poço termal. Entretanto, a diferença nas concentrações de algumas espécies químicas é proeminente, tais como concentrações mais elevadas de Ca²⁺, K⁺ e alcalinidade. A espécie química com maior dissimilaridade entre as duas amostras é o SO4²⁻, 94 mg/L na água termal e abaixo do limite de detecção na amostra P6. Um possível mecanismo para o incremento de Ca²⁺ e alcalinidade está relacionado à dissolução do carbonato presente na matriz do Aquífero Caiuá, com a precipitação de gipsita/anidrita. Entretanto, a liberação de Ca²⁺ para a água em razão da dissolução da calcita, eleva o log(SI) da gipsita de -3,59 para um valor máximo de - 1,78, a uma temperatura de 70°C. Desse modo, a precipitação da gipsita não pode explicar a redução do sulfato na água. Assim, presume-se que o mecanismo mais provável para a redução do sulfato é a redução do sulfato a partir do metabolismo microbiano, intensificada pelas elevadas temperaturas da água.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos reforçam que a temperatura é um excelente traçador para avaliar a mistura de dois aquíferos distintos a partir do vazamento dos poços de abastecimento. Os parâmetros de transporte de calor calibrados neste trabalho são similares aos anteriormente reportados na literatura e indicam que estes são suficientemente representativos para descrever variações de temperatura em aquíferos predominantemente arenosos.

O emprego de análises isotópicas, hidroquímicas e simulações numéricas de fluxo e transporte de calor permitiram estimativas iniciais da influência da água termal do SAG no Aquífero Caiuá. Nas proximidades do poço de água termal, a água subterrânea é integralmente representada pela água de vazamentos de rupturas no revestimento do poço termal, estimado em 900 m³/dia. A elevação da temperatura no aquífero se restringe a pouco menos de 100 m em torno do poço 2-PE-1-SP, indicando que o seu potencial efeito adverso, ainda não investigado em detalhes, se estende por uma área limitada do aquífero. Verifica-se a necessidade de investigações adicionais para circunscrever a abrangência da influência da água termal e seus efeitos no Aquífero Caiuá.

Os resultados aqui apresentados apontam a necessidade de se investigar os possíveis vazamentos de água termal em outros poços profundos que extraem água termal do SAG, uma vez que os possíveis impactos em aquíferos rasos não perfeitamente compreendidos.

REFERÊNCIAS

BINET, Stéphane et al. Water exchange, mixing and transient storage between a saturated karstic conduit and the surrounding aquifer: groundwater flow modeling and inputs from stable water isotopes. *Journal of Hydrology*, v. 544, p. 278-289, 2017.

BONTE, Matthijs; STUYFZAND, Pieter J.; BREUKELEN, Boris M. van. Reactive transport modeling of thermal column experiments to investigate the impacts of aquifer thermal energy storage on groundwater quality. *Environmental science & technology*, v. 48, n. 20, p. 12099-12107, 2014.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 396 de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 7 de abril de 2008. 2008.

BUNDSCHUH, Jochen; MAITY, Jyoti Prakash. Geothermal arsenic: occurrence, mobility and environmental implications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 1214-1222, 2015.

CARTWRIGHT, Ian et al. Constraining groundwater flow, residence times, inter-aquifer mixing, and aquifer properties using environmental isotopes in the southeast Murray Basin, Australia. *Applied geochemistry*, v. 27, n. 9, p. 1698-1709, 2012.

CASASSO, Alessandro; SETHI, Rajandrea. Modelling thermal recycling occurring in groundwater heat pumps (GWHPs). *Renewable Energy*, v. 77, p. 86-93, 2015.

CHEN, Luwang et al. Calculating groundwater mixing ratios in groundwater-inrushing aquifers based on environmental stable isotopes (D, 18 O) and hydrogeochemistry. *Natural hazards,* v. 71, n. 1, p. 937-953, 2014.

CRAIG, H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, v. 133, p. 1702-1703. 1961.

DAEE. Departamento de Águas e Energia Elétrica. Síntese dos Planos de Bacia. *Plano Estadual de Recursos Hídricos, 2004-2007.* São Paulo: DAEE/ Consórcio JMR-ENGECORPS (Relatório nº 1/2005). 2005.

DOUGLAS, G. B. et al. Potential biogeochemical impacts of heat rejection in the Mullaloo aquifer, Western Australia. *Geothermics*, v. 53, p. 429-445, 2015.

FERNANDES L. A. A cobertura cretácea suprabasáltica no Paraná e Pontal do Paranapanema (SP): os grupos Bauru e Caiuá. 1992. 129f. Dissertação de Mestrado -Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. 1992.

FERNANDES, L.A. Estratigrafia e evolução geológica da parte oriental da Bacia Bauru (Ks, Brasil). 215 f. Tese (Doutorado)- Programa de Pós-Graduação em Geologia Sedimentar. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. 1998.

GASTMANS, D.; CHANG, H. K.; HUTCHEON, I. Groundwater Geochemical Evolution in the Northern Portion of the Guarani Aquifer System (Brazil) and its relationship to diagenetic features. *Applied Geochemistry*. v,25, p. 16-33. 2010.

GRIEBLER, Christian et al. Potential impacts of geothermal energy use and storage of heat on groundwater quality, biodiversity, and ecosystem processes. *Environmental Earth Sciences*, v. 75, n. 20, p. 1391, 2016.

HOLM, Thomas R. et al. Groundwater geochemistry of short-term aquifer thermal energy storage test cycles. *Water Resources Re search*, v. 23, n. 6, p. 1005-1019, 1987.

JAVED, Muhammad Babar; SIDDIQUE, Tariq. Thermally Released Arsenic in Porewater from Sediments in the Cold Lake Area of

Alberta, Canada. *Environmental science & technology,* v. 50, n. 5, p. 2191-2199, 2016.

KURYLYK, Barret L. et al. Heat as a groundwater tracer in shallow and deep heterogeneous media: Analytical solution, spreadsheet tool, and field applications. *Hydrological Processes*, v. 31, n. 14, p. 2648-2661, 2017.

LANGEVIN, C.D.; THORNE, D.T.; DAUSMAN, A.M.; SUKOP, M.C.; GUO, W. SEAWAT Version 4: A Computer Program for Simulation of Multi-Species Solute and Heat Transport. U.S. Geological Survey Techniques and Methods. Book 6, Chapter A22, 39 p. 2007.

LIENEN, Tobias et al. Effects of thermal energy storage on shallow aerobic aquifer systems: temporary increase in abundance and activity of sulfate-reducing and sulfur-oxidizing bacteria. *Environmental Earth Sciences*, v. 76, n. 6, p. 261, 2017.

MARIMON, Maria Paula C. et al. Hydrogeochemistry and statistical analysis applied to understand fluoride provenance in the Guarani Aquifer System, Southern Brazil. *Environmental geochemistry and health*, v. 35, n. 3, p. 391-403, 2013.

NÜTZMANN, Gunnar; LEVERS, Christian; LEWANDOWSKI, Jörg. Coupled groundwater flow and heat transport simulation for estimating transient aquifer–stream exchange at the lowland River Spree (Germany). *Hydrological processes*, v. 28, n. 13, p. 4078-4090, 2014.

PAULA E SILVA, F.; KIANG, C. H.; CHANG, M. R. C. Estratigrafia de subsuperfície do Grupo Bauru (K) no estado de São Paulo. *Brazilian Journal of Geology*, v. 35, n. 1, p. 77-88, 2005.

POSSEMIERS, Mathias; HUYSMANS, Marijke; BATELAAN, Okke. Influence of Aquifer Thermal Energy Storage on groundwater quality: A review illustrated by seven case studies from Bel gium. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, v. 2, p. 20-34, 2014.

ROCK, Gerard; KUPFERSBERGER, Hans. 3D modeling of groundwater heat transport in the shallow Westliches Leibnitzer Feld aquifer, Austria. *Journal of Hydrology*, 2017.

SEIBERT, Smone et al. Heat and mass transport during a groundwater replenishment trial in a highly heterogeneous aquifer. *Water Resources Research*, v. 50, n. 12, p. 9463-9483, 2014.

SOARES, Palo et al. Ensaio de caracterização estratigráfica do cretáceo no Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências,* São Paulo: SBG, 1980, p. 177-185.

STRADIOTO, Marcia Regina. *Caracterização hidrogeoquímica, isotópica e diagenética do sistema aquífero Bauru no Estado de São Paulo*. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Geociências e Meio Ambiente. 238 f. 2016.

THORNE, D.T.; LANGEVIN, C.D.; SUKOP, M.C. Addition of simultaneous heat and solute transport and variable fluid viscosity to SEAWAT. *Computer and Geosciences,* v. 32, p. 1758-1768. 2006.

VOSS, C.I. A finite-element simulation model for saturated-unsaturated, fluid-density-dependent ground-water flow with energy transport or chemically-reactive single-species solute transport. U.S. Geological Survey WaterResources Investigations Report 84-4369, 409 p. 1984.

ZHU, Ke et al. Groundwater temperature evolution in the subsurface urban heat island of Cologne, Germany. *Hydrological Pro*cesses, v. 29, n. 6, p. 965-978, 2015.