



## Padrões hidrogeoquímicos na Bacia do Rio Piauí: Uma abordagem estatística multivariada

Hydrogeochemical patterns in the Piauí River Basin: A multivariate statistical approach

T. V. S. Silveira<sup>1</sup>; J. M. Silva<sup>2</sup>; N. M. S. R. Saturnino<sup>2</sup>; M. B. Santos<sup>1</sup>;  
M. E. S. Vieira<sup>1</sup>; C. A. B. Garcia<sup>2</sup>; R. D. Gonçalves<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Geologia, Universidade Federal de Sergipe, 49107-230, São Cristóvão-Sergipe, Brasil

<sup>2</sup>Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Sergipe, 49107-230, São Cristóvão-Sergipe, Brasil

\*roger.dias@academico.ufs.br

(Recebido em 30 de julho de 2025; aceito em 04 de outubro de 2025)

A Bacia Hidrográfica do Rio Piauí, localizada no estado de Sergipe, apresenta significativa dependência das águas subterrâneas para o abastecimento humano e o suporte às atividades agropecuárias. A qualidade desses recursos hídricos, contudo, é condicionada por fatores geológicos, antrópicos e sazonais, o que ressalta a importância da compreensão dos processos hidrogeoquímicos atuantes na região. Este estudo avaliou a variabilidade hidrogeoquímica das águas subterrâneas em 15 poços distribuídos nos domínios cárstico, fissural e granular da bacia, durante os períodos seco e chuvoso de 2022. Foram determinados 17 parâmetros físico-químicos e aplicada a Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA), utilizando o método de Ward, com o objetivo de identificar padrões espaciais e temporais. Os resultados indicaram que a mineralização das águas subterrâneas é fortemente influenciada pela interação entre as características litológicas dos aquíferos e os processos de recarga. Durante o período seco, observou-se aumento das concentrações de íons dissolvidos, em função da menor recarga e do maior tempo de residência da água no aquífero. No período chuvoso, os processos de recarga e lixiviação atuaram ora como agentes de diluição, ora como intensificadores da dissolução mineral, dependendo do domínio hidrogeológico. A segmentação dos poços revelou dois agrupamentos principais em cada estação: os poços localizados no domínio cárstico apresentaram maiores concentrações de cálcio, bicarbonato e condutividade elétrica, enquanto os inseridos nos domínios fissural e granular exibiram menor mineralização, sugerindo influência da recarga e da composição litológica desses ambientes. Palavras-chave: Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA), método de Ward, cluster.

The Piauí River Basin, located in the state of Sergipe, Brazil, relies significantly on groundwater for human consumption and agricultural activities. However, the quality of these water resources is influenced by geological, anthropogenic, and seasonal factors, highlighting the need to understand the hydrogeochemical processes operating in the region. This study assessed the hydrogeochemical variability of groundwater from 15 wells distributed across karst, fissured, and granular aquifer domains during the dry and rainy seasons of 2022. Seventeen physicochemical parameters were determined, and Hierarchical Cluster Analysis (HCA) using Ward's method was applied to identify spatial and temporal patterns. The results indicated that groundwater mineralization is strongly influenced by the interaction between aquifer lithology and recharge dynamics. During the dry season, increased concentrations of dissolved ions were observed due to reduced recharge and longer residence time. In the rainy season, recharge and leaching processes acted either as dilution agents or as intensifiers of mineral dissolution, depending on the hydrogeological domain. Well clustering revealed two main groups in each season: wells in the karst domain showed higher concentrations of calcium, bicarbonate, and electrical conductivity, while those in fissured and granular domains exhibited lower mineralization, reflecting differences in recharge influence and lithological composition.

Keywords: Hierarchical Cluster Analysis (HCA), Ward's method, cluster.

## 1. INTRODUÇÃO

A água subterrânea é um recurso essencial para o abastecimento global, e seu uso sustentável exige melhorias no monitoramento, com foco na obtenção de dados mais detalhados e precisos, a fim de aprimorar a compreensão dos processos hidrogeológicos e das características em subsuperfície [1]. Nesse contexto, a hidrogeoquímica emerge como uma ferramenta fundamental, permitindo a avaliação da composição química da água e a identificação de fatores naturais e antropogênicos que influenciam suas características [2, 3].

A compreensão dos processos hidrogeoquímicos contribui para o uso sustentável dos mananciais subterrâneos [4]. Dentro desse cenário, é importante ressaltar que a qualidade dessas águas pode ser influenciada por múltiplos fatores, incluindo a geologia local [5], processos naturais de dissolução e precipitação de minerais [6], além da introdução de contaminantes provenientes de atividades humanas, como uso de fertilizantes [7], disposição inadequada de resíduos [8], e atividades industriais [9]. Destarte, estudos hidrogeoquímicos são valiosos para identificar padrões e anomalias na composição da água, permitindo, inclusive, avaliar possíveis riscos ambientais à saúde pública [10].

Trabalhos recentes têm sido desenvolvidos para melhor compreensão de padrões hidrogeoquímicos em diferentes contextos hidrogeológicos, demonstrando que a variabilidade sazonal exerce influência direta sobre a dinâmica dos solutos dissolvidos [11] e destacando a relevância de integrar fatores litológicos e climáticos na aplicação de técnicas estatísticas multivariadas para a interpretação hidrogeoquímica [12]. Por exemplo, já foi combinado o uso de Análise de Componentes Principais (ACP) e Análise Hierárquica de Cluster (AHC) para analisar amostras contaminadas por flúor, observando maior degradação da qualidade no pós-moção devido à dissolução mineral e variação da recarga [13], e também por meio de Análise Multivariada de Variância (do inglês MANOVA), que a sazonalidade responde por 100% da variabilidade em parâmetros de qualidade da água subterrânea [14]. Ainda, no Ganges, Índia, a análise multivariada identificou como fatores controladores a troca iônica reversa e o domínio rocha-água, variando entre estações do ano [15].

A análise de agrupamento hierárquico de Cluster surge como uma abordagem estatística para a classificação de amostras de água subterrânea, permitindo a identificação de padrões e tendências nos dados hidrogeoquímicos [16]. A aplicação dessa técnica possibilita a separação das águas dos poços em grupos distintos, contribuindo para uma interpretação mais detalhada das interações entre os fatores ambientais e a qualidade da água [17].

A AHC tem se consolidado como uma ferramenta robusta na investigação da qualidade das águas subterrâneas, ao permitir a delimitação de unidades hidrogeoquímicas semelhantes e a identificação de padrões espaciais em áreas com distintos condicionantes geológicos e ambientais [18, 19]. Ao segmentar os aquíferos em unidades hidrogeoquímicas com características semelhantes facilita na definição de áreas prioritárias de proteção, monitoramento e compreensão dos fatores que atuam na deterioração da qualidade da água, possibilitando ações com resultados mais rápidos por parte dos gestores dos recursos hídricos [20]. Quando integrada à ACP, essa abordagem possibilita a categorização de poços com base em variações sazonais e múltiplos controles hidrogeoquímicos [21]. Tais métodos têm se mostrado particularmente eficazes na análise da influência combinada da litologia, recarga hídrica e intervenções antrópicas sobre os aquíferos, sendo aplicáveis tanto em ambientes urbanos quanto rurais.

Estudos como o de Gadelha et al. (2023) [22] para águas subterrâneas no Estado da Paraíba utiliza da estatística multivariada para separar em grupos de poços com águas de bom padrão de qualidade, enquanto Soares et al. (2024) [23] avaliou a distribuição de metais potencialmente tóxicos a saúde humana no norte do Brasil com o auxílio de ACP e AHC para indicar as principais fontes e correlações entre os metais estudados. Já Wu et al. (2024) [20] utilizou das ferramentas estatísticas para avaliar a poluição por metais pesados em águas subterrâneas de um distrito industrial no sudoeste da China identificando como as diferentes atividades influenciam na ocorrência desses metais sendo uma informação valiosa no gerenciamento das águas subterrâneas localmente.

A aplicação da AHC empregando o método de Ward, técnica estatística que minimiza a variabilidade intragrupo, tem se consolidado como uma ferramenta robusta para a segmentação

hidrogeoquímica de poços em bacias hidrográficas [24]. Estudos recentes têm combinado a HCA com diagramas de Piper, análises fuzzy e outras abordagens multivariadas para interpretar a evolução hidroquímica de águas subterrâneas, especialmente em áreas com alta variabilidade geoambiental, reforçando sua eficácia na identificação de padrões espaciais e na classificação de tipologias hidroquímicas [25, 26].

Ainda, estudos recentes que integram sistemas de informações geográficas (SIG) com análise multivariada para avaliação da qualidade das águas subterrâneas evidenciam o potencial da combinação entre AHC, índices de qualidade da água (IQA) e ferramentas espaciais para classificação e interpretação hidroquímica [27].

Trabalhos realizados anteriormente na Bacia Hidrográfica do Rio Piauí já trazem informações acerca da qualidade da água. Amorim et al. (2010) [28] realiza um estudo sobre qualidade da água subterrânea para irrigação apresentando diferentes padrões de acordo com os parâmetros avaliados, enquanto Silva et al. (2024) [29] realiza um estudo sobre a variação dos parâmetros físico-químicos e problemas relacionados a salinização das águas subterrâneas. Portanto percebe-se que atividades relacionadas a agricultura e mecanismos naturais podem representar riscos a qualidade das águas subterrâneas, além das fontes relacionadas a disposição de efluentes não tratados bastante comuns nas áreas mais urbanizadas.

Este trabalho propõe a compreender como os diferentes tipos de aquíferos e a sazonalidade climática também podem influenciar na composição química das águas subterrâneas, na região centro-sul do estado de Sergipe, através da aplicação de estatística multivariada na identificação dos padrões hidrogeoquímicos presentes.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

A Bacia Hidrográfica do Rio Piauí (BHRP), apresentada na Figura 1, demarcada como área de estudo, situa-se na região centro-sul do Estado de Sergipe, entre as coordenadas 10°41'05" e 11°30'36" de latitude sul e os meridianos 38°01'50" e 37°11'17" de longitude oeste. A BHRP possui uma área de 4.175 km<sup>2</sup>, abrangendo predominantemente o estado de Sergipe (aproximadamente 3.953 km<sup>2</sup>, correspondendo a 19% do território estadual) e uma pequena porção na Bahia (221,6 km<sup>2</sup>, equivalente a 5,3% da área total). Esta bacia hidrográfica faz limite ao norte com a bacia do rio Vaza-Barris, a oeste com o estado da Bahia e a bacia do rio Real, ao sul novamente com a bacia do rio Real e a leste com o oceano Atlântico, onde deságua no estuário de Mangue Seco, no município de Estância/SE. O rio Piauí, curso d'água principal da bacia, possui aproximadamente 167 km de extensão e tem sua nascente na serra de Palmares, entre os municípios de Riachão do Dantas e Simão Dias [30].

Foram selecionados 15 poços tubulares distribuídos entre três domínios hidrogeológicos distintos da BHRP: granular, fissural e cárstico. Para garantir representatividade espacial, foram selecionados cinco poços em cada domínio, conforme ilustrado na Figura 1.

As amostras foram coletadas e armazenadas em frascos de polietileno de 2L previamente limpos e desinfetados, após a coleta foram determinados os parâmetros de temperatura, pH e condutividade elétrica através de sonda multiparamétrica Lovibond Senso Direct 150, na sequência foram refrigeradas em caixas térmicas com temperatura entre 2 e 5 °C, sendo posteriormente refrigeradas em freezer até análise dos demais parâmetros. Em laboratório seguiu-se as metodologias propostas pelo Standard Methods [31] com análises em triplicata e equipamentos previamente calibrados conforme recomendações dos fabricantes.

As análises abrangeram os seguintes parâmetros físico-químicos: temperatura, condutividade elétrica, pH, sólidos totais dissolvidos, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, dureza total, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e resíduo total.

Esse vasto número de parâmetros tem a finalidade de responder o mais fielmente possível os padrões hidrogeoquímicos apontados pela análise estatística. Os poços monitorados são majoritariamente utilizados para abastecimento doméstico e público, exceto o poço 4, cuja água é destinada à irrigação em propriedade privada.

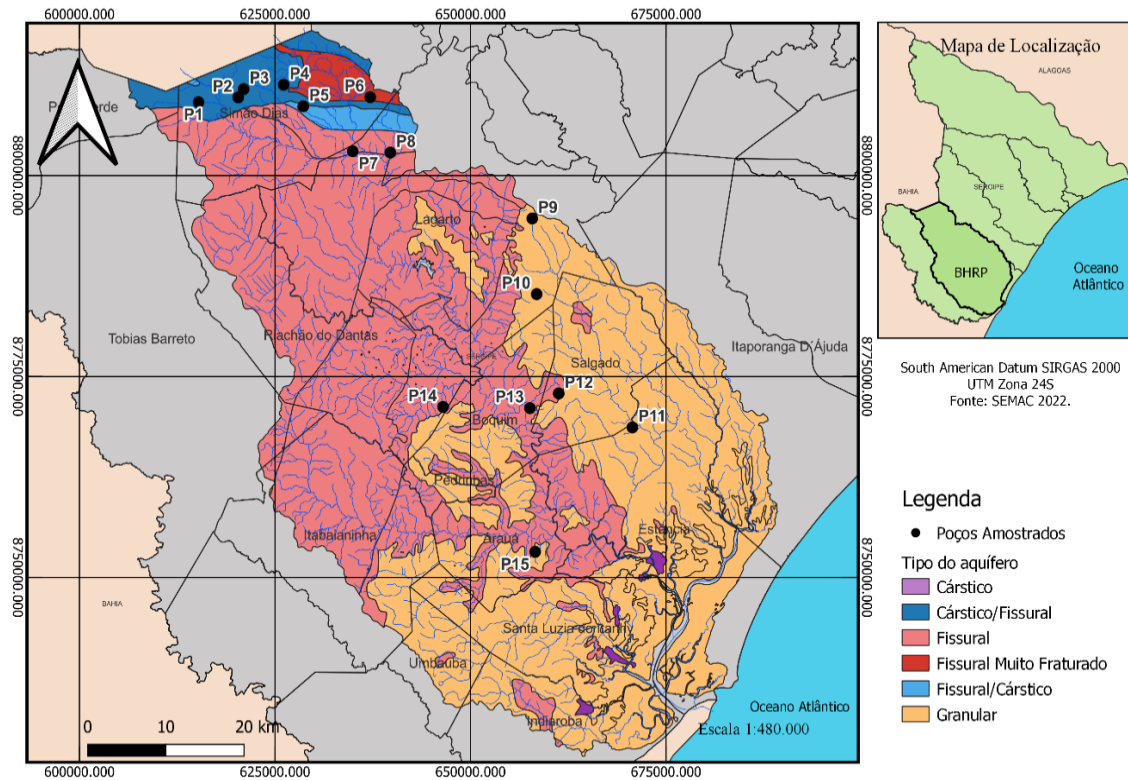


Figura 1: Mapa da Bacia Hidrográfica do Rio Piauí, indicando a localização dos 15 poços monitorados e os domínios hidrogeológicos, foco na porção presente no estado de Sergipe.

As campanhas de amostragem ocorreram em dois períodos distintos do ano, o período seco (setembro a fevereiro), com coleta realizada em janeiro de 2022; e o período chuvoso (março a agosto), com coleta realizada em julho de 2022. O volume das precipitações varia de acordo com a região climática dentro da bacia, de 1355 mm/ano na porção de clima Litoral Úmido, de 800 a 1000 mm/ano no Agreste, enquanto na porção Semiárida varia entre 500 a 700 mm/ano [32].

Para identificar padrões espaciais e temporais na composição da água subterrânea, aplicou-se a Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA). Utilizou-se o método de Ward [33], com base na matriz de distância euclidiana, visando à minimização da variância interna dos grupos formados, garantindo *clusters* homogêneos e bem definidos. As análises estatísticas foram realizadas no ambiente R (versão 4.x), por meio dos pacotes *stats* e *cluster*. Essa abordagem é reconhecida por sua eficácia na identificação de padrões em dados hidrogeoquímicos, favorecendo interpretações consistentes sobre os processos atuantes nos diferentes aquíferos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises hidroquímicas realizadas nos 15 poços durante os períodos seco e chuvoso de 2022, apresentados nas Tabelas 1 e 2, foram adotados os valores médios de cada triplicata realizada, incluíram 17 parâmetros: temperatura, condutividade elétrica, pH, sólidos totais dissolvidos, cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), fluoreto ( $\text{F}^-$ ), dureza total, fósforo ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e resíduo total.

Tabela 1: Parâmetros aferidos para os poços estudados na BHRP no período seco.

Poço	T	C.E.	pH	STD	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Dur. <sub>t</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	R <sub>t</sub>
1	28,0	5930,0	6,9	3795,2	356,9	79,8	640,8	0,9	1821,1	141,2	591,3	<LD	99,4	0,8	1392,0	<LD	4,3
2	27,0	4256,7	7,4	2724,3	161,2	89,3	626,2	2,8	1043,4	270,4	956,5	<LD	30,6	0,4	790,0	<LD	3,1
3	25,5	4100,0	7,6	2624	151	96,7	606,7	2,0	955,5	252,4	943,2	<LD	45,5	0,4	732,0	<LD	2,8
4	26,0	2366,7	7,7	1514,7	143,4	33,5	383,8	2,2	509,6	143,7	756,5	<LD	52,5	0,4	412,0	0,01	1,5
5	30,0	1849,3	7,8	1183,5	154,7	54,7	151,8	5,6	356,4	64,9	683,5	43,48	80,6	0,4	526,0	<LD	2,5
6	29,0	2736,7	7,2	1751,5	123,0	62,9	398,1	2,8	698,6	126,8	813,1	<LD	17,8	0,2	568,0	<LD	2,4
7	29,0	350,7	6,9	224,4	20,8	6,0	60,2	3,1	66,3	3,4	126,1	<LD	27,7	0,3	50,0	0,14	0,3
8	24,0	832,0	7,3	532,5	52,8	14,8	114,2	2,9	199,5	2,7	173,9	<LD	52,1	0,2	146,0	0,09	0,5
9	27,0	403,3	4,4	258,1	3,9	11,3	62	2,6	66,9	2,9	182,6	<LD	118,7	0,1	46,0	<LD	0,4
10	29,5	204,0	4,8	130,6	2,0	4,7	31,9	1,0	33,8	0,7	4,3	<LD	73,1	0,1	20,0	<LD	0,1
11	28,0	115,3	5,4	73,8	1,7	2,1	16,1	0,4	25,1	3,1	52,2	<LD	2,3	0,1	10,0	<LD	0,1
12	25,0	695,7	6,7	445,2	1,2	1,8	15,9	0,4	24,5	3,1	17,4	<LD	2,2	0,1	132,0	<LD	0,4
13	27,0	297,0	6,3	190,1	5,5	10,7	44,4	3,5	68,9	0,8	213,0	<LD	15,4	0,1	38,0	<LD	0,2
14	25,0	810,3	7,4	518,6	23,3	27,8	102,0	7,4	215,2	1,9	67,4	<LD	23,9	0,2	134,0	0,04	0,9
15	27,0	217,3	7,9	139,1	10,9	6,0	31,6	5,4	33,9	2,0	95,7	<LD	16,1	0,1	38,0	0,03	0,3

Legenda: LD – Limite de Detecção do método; LD (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) = 0,01 mg L<sup>-1</sup>; LD (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) = 0,01 mg L<sup>-1</sup>; T - Temperatura (°C); C.E. – Condutividade Elétrica (μs cm<sup>-1</sup>); pH – Potencial Hidrogeniônico; STD - Sólidos Totais Dissolvidos (mg L<sup>-1</sup>); Ca<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>); Mg<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>); Na<sup>+</sup> (mg L<sup>-1</sup>); K<sup>+</sup> (mg L<sup>-1</sup>); Cl<sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>); SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg L<sup>-1</sup>); CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (mg L<sup>-1</sup>); HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>); NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>); F<sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>); Dur.<sub>t</sub> – Dureza Total (mg L<sup>-1</sup>); PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (mg L<sup>-1</sup>); R<sub>t</sub> - Resíduo total (mg L<sup>-1</sup>).

Tabela 2: Parâmetros aferidos para os poços estudados na BHRP no período chuvoso.

Poço	T	C.E.	pH	STD	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Dur. <sub>t</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	R <sub>t</sub>
1	27,5	5290,0	6,5	3385,6	476,8	94,0	608,5	5,5	1454,5	137,7	517,4	<LD	101,4	1,2	990,0	0,06	4,3
2	27	4030,0	6,7	2579,2	269,1	99,9	708,4	8,9	1076,4	248,9	739,2	<LD	35,0	0,7	636,0	0,05	3,1
3	27,5	4010,0	7,2	2566,4	398,8	200,6	1232,1	6,2	1804,9	466,6	808,7	<LD	82,8	1,1	638,0	0,05	2,9
4	27	2430,0	6,7	1555,2	177,1	36,3	408,9	5,0	487,1	132,6	717,4	<LD	51,1	0,6	260,0	0,02	1,5
5	26	3850,0	7,6	2464	272,7	124,9	537,9	8,9	1123,9	111,9	352,2	30,44	23,0	0,8	640,0	<LD	2,5
6	26,5	2750,0	6,8	1760	371,3	138,6	892,9	9,8	1450,5	243,2	704,4	<LD	37,8	0,9	460,0	0,98	2,1
7	26	408,0	6,6	261,12	22,5	6,9	76,4	3,6	77,5	6,4	169,6	<LD	7,5	0,4	54,0	0,18	0,2
8	25,5	855,0	6,6	547,2	71,2	15,9	125,4	3,3	198,7	5,1	165,2	<LD	49,1	0,3	148,0	0,1	0,7
9	25,5	420,0	4,6	268,8	6,6	11,2	68,9	2,8	62,1	3,5	4,3	<LD	<LD	0,1	38,0	0,01	0,3
10	26	168,8	5,7	108,032	3,2	4,9	34,7	1,1	29,2	1,3	4,3	<LD	<LD	0,1	14,0	0,02	0,1
11	29,5	110,6	6,3	70,784	3,8	2,5	21,3	0,9	24,8	3,9	47,8	<LD	3,3	0,1	16,0	0,01	0,1
12	29	602,0	6,3	385,28	31,7	28,3	79,1	4,0	131,4	7,8	191,3	<LD	7,1	0,1	116,0	0,01	0,5
13	27	296,0	6,5	189,44	6,1	9,3	52,5	3,2	70,1	1,7	73,9	<LD	12,8	0,1	32,0	0,01	0,2
14	26	834,0	6,3	533,76	37,1	35,2	110,4	7,4	217,4	2,8	126,1	<LD	20,8	0,1	144,0	0,01	0,6
15	26,5	218,0	6,1	139,52	15,1	28,0	189,4	24,3	166,3	9,8	86,9	<LD	68,6	0,2	28,0	<LD	0,2

Legenda: LD – Limite de Detecção do método; LD (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) = 0,01 mg L<sup>-1</sup>; LD (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) = 0,01 mg L<sup>-1</sup>; T - Temperatura (°C); C.E. – Condutividade Elétrica (μs cm<sup>-1</sup>); pH – Potencial Hidrogeniônico; STD - Sólidos Totais Dissolvidos (mg L<sup>-1</sup>); Ca<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>); Mg<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>); Na<sup>+</sup> (mg L<sup>-1</sup>); K<sup>+</sup> (mg L<sup>-1</sup>); Cl<sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>); SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg L<sup>-1</sup>); CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (mg L<sup>-1</sup>); HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>); NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>); F<sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>); Dur.<sub>t</sub> – Dureza Total (mg L<sup>-1</sup>); PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (mg L<sup>-1</sup>); R<sub>t</sub> - Resíduo total (mg L<sup>-1</sup>).

A análise dos dendrogramas obtidos para o período seco (Figura 2) e chuvoso (Figura 3) evidenciou diferenças marcantes na composição hidroquímica das águas subterrâneas ao longo do tempo. A aplicação do método de Ward revelou padrões distintos de similaridade entre os poços monitorados, indicando a influência da sazonalidade na dinâmica dos aquíferos da bacia.

Os dendrogramas mostram que, em cada período (seco e chuvoso), os poços se agruparam de maneira diferente. No período seco, por exemplo, os poços foram agrupados em dois grandes grupos (Grupo 1 e Grupo 2), sendo que o Grupo 1 (poços 1, 2, 3, 4 e 6) se distinguiu do Grupo 2 (poços 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 e 15). Esses padrões distintos refletem as diferenças na composição hidroquímica entre as amostras de cada poço, a influência do domínio hidrogeológico em que cada poço está inserido, assim como a variação de acordo com a estação do ano, evidenciada pela formação de grupos diferentes para o período chuvoso, com dois grupos, mas organizado de maneira que o Grupo 1 (poços 1, 2, 3, 4, 5 e 6) se distinguiu do Grupo 2 (poços 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 e 15). De modo geral, os poços relacionados ao domínio cárstico (1, 2, 3, 4 e 5) apresentaram comportamento distinto dos poços relacionados ao domínio granular (7, 8, 9, 10 e 11) e do domínio fissural (6, 12, 13, 14 e 15), estes dois últimos com comportamentos semelhantes entre si.

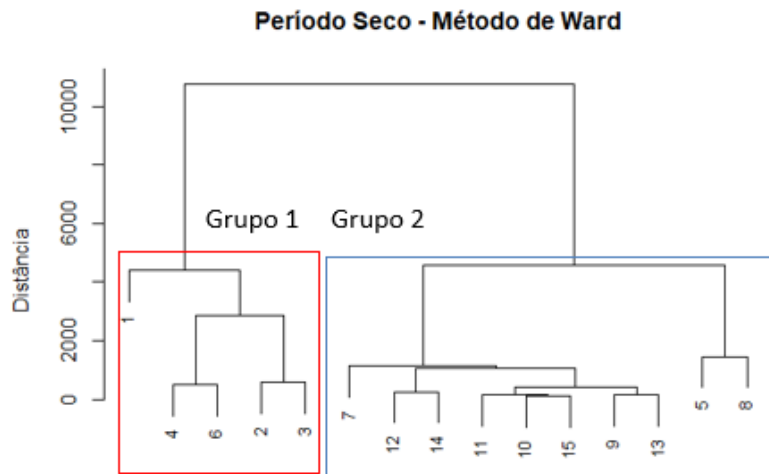


Figura 2: Dendrograma dos 15 poços analisados no período seco, obtido por Análise de Agrupamento Hierárquico utilizando o método de Ward.

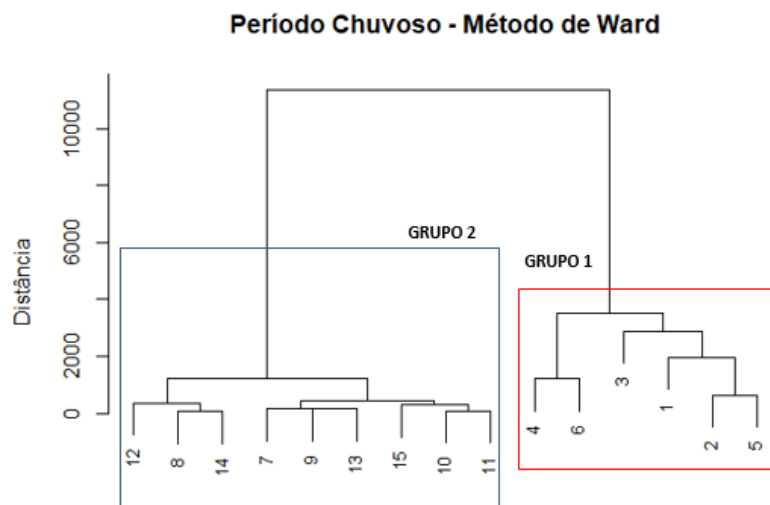


Figura 3: Dendrograma dos 15 poços analisados no período chuvoso, obtido por Análise de Agrupamento Hierárquico utilizando o método de Ward.

A separação dos grupos obtidos por AHC nesta pesquisa remete a padrões observados em aquíferos cársticos e de rocha cristalina, nos quais poços apresentaram maiores concentrações de íons dissolvidos, em especial o cálcio, sódio, cloreto, sulfato, magnésio e bicarbonato, durante as duas estações, conforme dados das Tabelas 1 e 2, resultado de uma maior interação água-rocha e da redução na taxa de recarga. Esse comportamento foi associado a tempos de residência mais elevados [34].

Similarmente, tal comportamento é observado nas amostras localizadas no domínio cárstico e encontram-se reunidas no Grupo 1. Em contrapartida, os poços localizados em domínios fissurais e granulares mostraram padrões de mineralização reduzida, possivelmente relacionados à recarga mais ativa e à maior conectividade hidráulica, reunidos no Grupo 2.

### 3.1 Padrões hidrogeoquímicos no período seco

Durante o período seco, observou-se uma notável variabilidade na composição química das águas subterrâneas, refletindo a intensificação dos processos hidrogeoquímicos associados à baixa taxa de recarga. A redução do volume de infiltração favorece o acúmulo de solutos dissolvidos, elevando os valores de condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos. Esse comportamento pode ser potencializado por processos de evapotranspiração atuantes antes da recarga. Semelhante ao observado por Gad et al. (2024) [35] ao estudar uma região semiárida no Egito, apresenta clusters com maiores concentrações associadas a zonas de menor recarga e com maior influência de evapotranspiração, outros estudos como o de Gadelha et al. (2023) [22] ao estudar águas subterrâneas em Sousa-PB demonstra diferentes padrões sazonalmente com maiores valores de STD e CE no período seco além de influência de processos evaporativos, enquanto Irigoyen-Campuzano et al. (2024) [36] ao estudar a região central do México, relaciona os clusters formados à interação água-rocha, evaporação e recarga reduzida, observou que os clusters de maior CE, sódio e cloreto são associados a menor recarga efetiva.

A análise do dendrograma do período seco (Figura 2) revelou dois agrupamentos principais de poços. O Grupo 1 é composto por P1, P2, P3, P4 e P6, subdividido em dois subgrupos (P4 e P6; P2 e P3), enquanto o poço P1 se manteve isolado. Este grupo apresentou as maiores concentrações de cálcio, magnésio e bicarbonato, indicando intensa dissolução de minerais carbonáticos. Tais características sugerem águas com maior tempo de residência no aquífero, sob condições mais restritas de fluxo, típicas de domínios cársticos, Trabalhos como o de Gadelha et al. (2023) [22] e Maas et al. (2019) [37] corroboram com os resultados encontrados, uma vez que demonstram através de análises químicas associadas a AHC e razões iônicas que tais assinaturas provêm da dissolução de carbonatos, assim como as amostras avaliadas neste estudo.

O Grupo 2 incluiu os demais poços (P5, P7, P8, P9, P10, P11, P12, P13, P14 e P15), organizados em subgrupos com variações internas. As águas desse grupo exibiram menores concentrações de solutos, embora ainda com contribuições de íons como cálcio e magnésio. Essa composição sugere menor tempo de residência, maior influência de zonas fraturadas e possível recarga mais ativa, associada aos domínios fissural e granular [38, 39]. A menor variação interna observada em alguns subgrupos pode indicar resposta mais gradual às condições sazonais e menor conectividade hidráulica entre os sistemas aquíferos locais [40].

### 3.2 Padrões hidrogeoquímicos no período chuvoso

Durante o período chuvoso, os efeitos da recarga subterrânea tornaram-se mais evidentes, promovendo maior dispersão hidroquímica nas águas subterrâneas. Em geral, a infiltração das chuvas atuou como agente de diluição dos solutos dissolvidos; entretanto, em alguns domínios, o aumento da interação água-rocha também intensificou processos de dissolução mineral. Considerando a variação no pH, observa-se que os poços do domínio cárstico variam de 6,5 a 7,6, esse predomínio de neutro a levemente alcalino é um forte indício da dissolução de carbonatos, enquanto no fissural a dispersão foi entre 6,1 e 6,8 tendendo a um equilíbrio semelhante a da região carbonática e no domínio granular foram observados menores valores de

4,6 a 6,6 coerentes com infiltrações rápidas de água da chuva ricas em  $\text{CO}_2$  e pouca dissolução mineral [41, 42].

A análise do dendrograma para o período chuvoso (Figura 3) evidenciou uma nova organização dos agrupamentos. O Grupo 2 incluiu os poços P7, P8, P9, P10, P11, P12, P13, P14 e P15, subdivididos em subgrupos com composições químicas distintas. Este grupo apresentou concentrações elevadas de cálcio, magnésio e bicarbonato, refletindo a intensificação da dissolução de minerais carbonáticos, além de valores elevados de condutividade elétrica, conforme podem ser observados nas Tabelas 1 e 2. Notou-se também que os poços P7, P9 e P13 apresentaram maiores teores de sulfatos e cloretos, enquanto P15, P10 e P11 se destacaram por concentrações predominantes de bicarbonato e cálcio, indicando variações no grau e tipo de interação água-rocha.

O Grupo 1, formado pelos poços P1, P2, P3, P4, P5 e P6, apresentou um comportamento diferenciado, com valores mais elevados de sódio e potássio, sobretudo nos poços P4, P5 e P6, pertencentes ao domínio cárstico. Esses resultados sugerem forte influência da lixiviação de minerais silicatados, como os feldspatos, mobilizados durante o escoamento e a recarga. A rápida infiltração em zonas cársticas pode ter intensificado a mineralização em curto prazo, contribuindo para o aumento de sais dissolvidos, mesmo em condições de maior aporte hídrico. Assim como observado por Gao et al. (2023) [43] ao demonstrar que em sistemas carbonáticos, o intemperismo de silicatos contribui diretamente para aumento nas concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , e que eventos de recarga rápidos podem modificar a composição da água subterrânea no curto prazo pela alta solubilidade dos carbonatos. Enquanto Gugulothu et al. (2022) [44] identifica o intemperismo de silicatos como a principal fonte de sódio em diferentes aquíferos, atribuindo as maiores concentrações de sódio, cálcio e potássio a feldspatos.

As diferenças observadas entre os períodos seco e chuvoso estão em concordância com padrões hidroquímicos já documentados em contextos climáticos semelhantes, nos quais a recarga intensa durante o período de monções provocou reorganizações marcantes nos agrupamentos hidroquímicos [45]. Nessas situações, a infiltração acelerada resultou tanto em diluição quanto em intensificação da dissolução mineral em poços com diferentes características geológicas, especialmente em terrenos graníticos e gnáissicos. Comportamentos semelhantes foram identificados na presente pesquisa, como pode ser observado para a maioria dos parâmetros nas Tabelas 1 e 2, e também nos subgrupos formados pela AHC, tomando como exemplo as concentrações de sódio e potássio para o período chuvoso, verificou-se uma maior dispersão química associada à recarga intensa e heterogênea, são observados valores de  $\text{Na}^+$  de 52,5 a 892,9  $\text{mg L}^{-1}$  e para  $\text{K}^+$  entre 3,2 e 9,8  $\text{mg L}^{-1}$ , enquanto no período seco o  $\text{Na}^+$  variou entre 15,9 a 383,8  $\text{mg L}^{-1}$  e  $\text{K}^+$  de 0,4 a 2,2  $\text{mg L}^{-1}$ .

Além da influência natural dos domínios litológicos, a ação antrópica também deve ser considerada. A aplicação de fertilizantes e o manejo inadequado de águas residuárias podem provocar o aumento de nitrato e potássio em regiões agrícolas, com reflexos diretos sobre a qualidade da água subterrânea, como já observado na Nigéria [46]. A presença desses íons em poços no domínio cárstico podem estar associadas a processos semelhantes de lixiviação em áreas de uso agrícola, especialmente na época das chuvas sob ação do escoamento superficial e posterior infiltração. Corroborando com o que foi observado nas campanhas de amostragem, a porção mais a noroeste da Bacia, correspondendo ao município de Simão Dias, dentro do domínio cárstico, foi onde mais se observou usos relativos a agricultura e pastagem que podem contribuir diretamente no aporte desses elementos.

### 3.3 Considerações integradas e implicações hidrogeológicas

De forma geral, os principais agrupamentos são formados em função do contexto hidrogeológico, os poços do domínio cárstico 1, 2, 3, 4 e 5 tendem a formar um grupo separado dos poços do domínio granular 7, 8, 9, 10 e 11 e do fissural 12, 13, 14, 15 e 6\* (cujo comportamento se aproxima dos poços do domínio cárstico com o qual faz contato) que se organizaram em outro grupo. Os resultados também apontam para uma reorganização sazonal clara dos grupos hidroquímicos, explicitado através da transição de poços entre os grupos



principais, a exemplo do poço 5 presente no grupo 2 no período seco que desloca para o Grupo 1 no período chuvoso, assim como os subgrupos formados em cada período variam conforme o período de amostragem, essas transições são influenciadas por uma complexa interação entre a litologia dos domínios aquíferos, os processos de recarga e o tempo de residência da água subterrânea.

No período seco, a menor disponibilidade hídrica e a intensificação da evapotranspiração favoreceram o acúmulo de íons dissolvidos, especialmente naqueles poços inseridos na zona climática do semiárido e agreste. Por outro lado, no período chuvoso, a maior recarga promoveu a diluição em alguns setores, enquanto em outros intensificou a dissolução de minerais, refletindo o papel ativo da geologia local, em aquíferos porosos e fissurais o efeito de diluição costuma ser sentido de maneira mais rápida, enquanto no domínio cárstico uma entrada de água pode significar maior dissolução dos carbonatos e desse modo apresentar um efeito de concentração dos íons mesmo no período mais chuvoso do ano [47, 48].

A heterogeneidade espacial observada reforça a importância da compartimentação geológica na dinâmica hidroquímica da bacia, especialmente na distinção entre sistemas cársticos, fissurais e granulares. A aplicação da análise de agrupamento hierárquico demonstrou ser uma ferramenta eficiente para segmentar os poços com base em seus perfis hidroquímicos, permitindo a identificação de padrões recorrentes e variações sazonais significativas.

Esses resultados evidenciam a necessidade de um monitoramento contínuo e detalhado da qualidade das águas subterrâneas, especialmente em regiões onde diferentes domínios hidrogeológicos coexistem. Tal monitoramento é fundamental para subsidiar estratégias de manejo sustentável e assegurar a segurança hídrica da população dependente desses sistemas.

A reorganização sazonal dos grupos hidroquímicos observada nesta pesquisa é compatível com resultados obtidos por meio de modelagem numérica, que simularam os efeitos da variação climática na recarga de sistemas cársticos e pelíticos [49]. Verificou-se que até mesmo pequenas alterações no regime de precipitação provocaram mudanças significativas nos agrupamentos hidroquímicos, evidenciando a alta sensibilidade desses aquíferos às condições climáticas extremas. Há também estudos que evidenciam mudanças espaço-temporais nos clusters hidroquímicos ao longo dos anos (e.g. [50]), destacando a importância do monitoramento contínuo para captar a evolução dos sistemas subterrâneos.

De modo similar, a partir da combinação de AHC e ACP em uma bacia árida da Argélia, [51] identificaram agrupamentos de águas subterrâneas dominadas por processos geogênicos associados ao intemperismo de carbonatos e antrópicos relacionados com lixiviação de sais por práticas agrícolas. Os autores destacaram que a combinação entre análise estatística multivariada e índices de qualidade da água permite discriminar fontes distintas de contaminação e avaliar riscos à saúde pública. Esses resultados contribuem para reforçar a relevância das técnicas aplicadas, especialmente no que se refere à separação de domínios cárstico, fissural e granular com distintas influências hidrogeoquímicas, uma vez que é possível discriminar os efeitos sobre a qualidade das águas subterrâneas e potenciais contaminações que podem impactar diretamente nos usos múltiplos desses recursos hídricos.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo demonstram que a composição hidroquímica das águas subterrâneas da Bacia Hidrográfica do Rio Piauí é fortemente influenciada pela litologia dos aquíferos e pela sazonalidade. A reorganização dos grupos hidroquímicos entre os períodos seco e chuvoso reflete a interação entre processos de recarga, tempo de residência da água subterrânea e dissolução mineral. Enquanto a baixa recarga favorece a concentração de íons dissolvidos, o aumento da recarga no período chuvoso tende a atuar como fator diluidor, embora, em certos contextos, a infiltração rápida possa intensificar a mineralização.

As características geológicas dos domínios cárstico, fissural e granular influenciaram significativamente a composição das águas, refletindo a natureza dos processos de interação água-rocha. A aplicação da Análise de Agrupamento Hierárquico mostrou-se eficaz na identificação de padrões espaciais e sazonais, permitindo segmentar os poços conforme suas

assinaturas químicas. A abordagem multivariada adotada contribuiu para uma compreensão mais aprofundada da dinâmica hidroquímica regional e evidenciou a importância do monitoramento contínuo e sistemático da qualidade das águas subterrâneas. Tais informações são essenciais para embasar estratégias de gestão sustentável e garantir a segurança hídrica da população atendida por esses recursos.

## 5. AGRADECIMENTOS

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) e à Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC), pela bolsa concedida à autora, Processo 019203.05002/2023-6.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. .Rau GC, Cuthbert MO, Post VEA, Schweizer D, Acworth RI, Andersen MS, et al. Future-proofing hydrogeology by revising groundwater monitoring practice. *Hydrogeol J.* 2020;28(8):2963-9. doi: 10.1007/s10040-020-02222-1
2. Gautam A, Rai SC, Rai SP, Ram K, Sanny. Impact of anthropogenic and geological factors on groundwater hydrochemistry in the unconfined aquifers of Indo-Gangetic plain. *Phys Chem Earth.* 2022;126:103109. doi: 10.1016/j.pce.2022.103109
3. Khan MYA, ElKashouty M, Abdellatif A, Egbueri JC, Taha AI, Al Deep M, et al. Influence of natural and anthropogenic factors on the hydrogeology and hydrogeochemistry of Wadi Itwad Aquifer, Saudi Arabia: Assessment using multivariate statistics and PMWIN simulation. *Ecol Indic.* 2023;151:110287. doi: 10.1016/j.ecolind.2023.110287
4. Krishnamoorthy L, Lakshmanan VR. Hydrogeochemical evaluation and multivariate statistical analysis of groundwater for sustainable groundwater quality management in the industrial corridor of Ranipet District, Tamil Nadu, India. *Water Air Soil Pollut.* 2024;235(10):1-26. doi: 10.1007/s11270-024-07443-4
5. Yan J, Chen J, Zhang W. Study on the groundwater quality and its influencing factor in Songyuan City, Northeast China, using integrated hydrogeochemical method. *Sci Total Environ.* 2021;773:144958. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.144958
6. Sharma MK, Kumar M, Malik DS, Singh S, Patre AK, Prasad B, et al. Assessment of groundwater quality and its controlling processes in Bemetara District of Chhattisgarh State, India. *Appl Water Sci.* 2022;12(5):1-20. doi: 10.1007/s13201-022-01608-4
7. Bijay-Singh, Craswell E. Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water: an increasingly pervasive global problem. *SN Appl Sci.* 2021;3(4):1-24. doi: 10.1007/s42452-021-04521-8
8. Najafi Saleh H, Valipoor S, Zarei A, Yousefi M, Baghal Asghari F, Mohammadi AA, et al. Assessment of groundwater quality around municipal solid waste landfill by using Water Quality Index for groundwater resources and multivariate statistical technique: a case study of the landfill site, Qaem Shahr City, Iran. *Environ Geochem Health.* 2020;42(5):1305-19. doi: 10.1007/s10653-019-00417-0
9. Xiao J, Wang L, Chai N, Liu T, Jin Z, Rinklebe J. Groundwater hydrochemistry, source identification and pollution assessment in intensive industrial areas, eastern Chinese loess plateau. *Environ Pollut.* 2021;278:116930. doi: 10.1016/j.envpol.2021.116930
10. Egbueri JC, Abu M, Agbasi JC. An integrated appraisal of the hydrogeochemistry and the potential public health risks of groundwater nitrate and fluoride in eastern Ghana. *Groundw Sustain Dev.* 2024;26:101264. doi: 10.1016/j.gsd.2024.101264
11. Bhering AP, Lacerda GJ, Barbosa MJ, Gonçalves RD. Hydrogeology of karst and metapelitic domains of the semi-arid Vieira River watershed. *Water.* 2023;15(11):2066. doi: 10.3390/w15112066
12. De Araújo KV, Freire GSS, Cavalcante IN, De Oliveira RM, Freire DFG, Gomes MCR, et al. Estatística multivariada aplicada à identificação de parâmetros de controle composicional de águas subterrâneas. *Anu Inst Geociênc.* 2024;47:1-11.
13. Sahu P, Kisku G, Singh P, Kumar V, Kumar P, Shukla N. Multivariate statistical interpretation on seasonal variations of fluoride-contaminated groundwater quality of Lalganj Tehsil, Raebareli District (UP), India. *Environ Earth Sci.* 2018;77:1-11. doi: 10.1007/s12665-018-7658-1
14. Izinyon O, Meindinyo L, Ilaboya I. Evaluating the impact of seasonal variability on groundwater quality using multivariate analysis of variance. *Chem Mater Res.* 2019;11(10):1-14. doi: 10.7176/cm/11-10-05

15. Sulaiman M, Zafar M, Prabhakar R, Kumar R, Sinha R, Kumari A. A multivariate statistical approach to evaluate the hydro-geochemistry of groundwater quality in the middle Ganga river basin, Patna, India. *Acta Geophys.* 2023;72:1-14. doi: 10.1007/s11600-023-01071-y
16. Chai Y, Xiao C, Li M, Liang X. Hydrogeochemical characteristics and groundwater quality evaluation based on multivariate statistical. *Water.* 2022;14(12):1965. doi: 10.3390/w14121965
17. Yang J, Ye M, Tang Z, Jiao T, Song X, Pei Y, et al. Using cluster analysis for understanding spatial and temporal patterns and controlling factors of groundwater geochemistry in a regional aquifer. *J Hydrol.* 2020;583:124594. doi: 10.1016/j.jhydrol.2020.124594
18. Zhang X, Zhao R, Wu X, Mu W. Hydrogeochemistry, identification of hydrogeochemical evolution mechanisms, and assessment of groundwater quality in the southwestern Ordos Basin, China. *Environ Sci Pollut Res.* 2022;29(1):901-21. doi: 10.1007/s11356-021-15513-0
19. Patel PS, Pandya DM, Shah M. A holistic review on the assessment of groundwater quality using multivariate statistical techniques. *Environ Sci Pollut Res.* 2023;30(36):85046-70. doi: 10.1007/s11356-023-28087-1
20. Wu H, Wang X, Ren H, Gao M, Cai J, Cheng J. Groundwater heavy metal pollution characteristics and health risk assessment in typical industrial parks in Southwest China. *Water.* 2024;16(23):3435. doi: 10.3390/w16233435
21. Xavier LA, Santos DM, Almeida JP. Hydrogeochemical patterns in the Lençóis Basin using HCA and PCA. *Environ Monit Assess.* 2018;190(11):1-16. doi: 10.1007/s10661-018-6987-7
22. Gadelha AJF, Da Rocha CO, Veras Neto JG, Gomes MA. Multivariate statistical analysis of physicochemical parameters of groundwater quality using PCA and HCA techniques. *Eclética Quím.* 2023;48(4):37-47. doi: 10.26850/1678-4618eqj.v48.4.2023.p37-47
23. Soares RCDO, De Deus RJA, Silva M, Faial KRF, Medeiros AC, Mendes RDA. Comprehensive assessment of the relationship between metal contamination distribution and human health risk: Case Study of groundwater in Marituba Landfill, Pará, Brazil. *Water.* 2024;16(15):2146. doi: 10.3390/w16152146
24. Zhang W, Liu C, Yang X, Zhao Y. Hydrogeochemical characteristics of groundwater in the Songnen Plain, China. *Water.* 2020;12(10):2792. doi: 10.3390/w12102792
25. Bao C, Sun Y, Hu B, Yao S, Xu J, Luo Y, et al. Hydrochemical characteristics and quality assessment of groundwater in Bayan-Uul, China: implications for human health risks. *Water.* 2023;15(24):4234. doi: 10.3390/w15244234
26. Xie Y, Li F, Liu H, Chen W. Comparative study on hierarchical clustering methods for hydrochemical classification of groundwater. *Int J Environ Res Public Health.* 2020;17(24):9515. doi: 10.3390/ijerph17249515
27. Sabino H, Menezes J. Assessment of hydrogeochemistry and GIS-based evolution of groundwater quality in a coastal aquifer in southern Brazil. *Revista AIDIS.* 2023;16(2):632-55.
28. Amorim JR, Cruz MA, Resende RS. Qualidade da água subterrânea para irrigação na bacia hidrográfica do Rio Piauí, em Sergipe. *Rev Bras Enga Agr Amb.* 2010;14:804-11. doi: 10.1590/S1415-43662010000800003
29. Silva JM, Rocha PE, Da Cruz Santos D, Batista de Jesus J, Borges Garcia CA, Lopes da Costa SS. Avaliação e espacialização de parâmetros físico-químicos em águas subterrâneas na bacia hidrográfica do rio Piauí nordeste, Brasil. *Sci Plena.* 2024;20(9):097201. doi: 10.14808/sci.plena.2024.097201
30. Sergipe. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos (SEMARH), Superintendência dos Recursos Hídricos (SRH). *Elaboração dos Planos de Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Japarutuba, Piauí e Sergipe. Relatório Final – Bacia Hidrográfica do Rio Piauí. Aracaju (SE): SEMARH; 2015.*
31. American Public Health Association (APHA). *Standard methods for the examination of water and wastewater.* 23rd ed. Washington (US): APHA; 2017.
32. Santos EFN, Sousa IFD, Leite IV. Regiões homogêneas em Sergipe agrupadas através dos Índices Climáticos. *Reva Bras Meteorol.* 2022;37(4):477-89. doi: 10.1590/0102-77863740053
33. Ward JH. Hierarchical grouping to optimize an objective function. *J Am Stat Assoc.* 1963;58(301):236-44. doi: 10.1080/01621459.1963.10500845
34. Shankar K, Thampi SG, Joseph S, Narayanan R. Multivariate analysis and geochemical characterization of groundwater in hard rock and karstic aquifers of Western Ghats, India. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2024;31(25):37429-45. doi: 10.1002/tqem.21953
35. Gad M, Gaagai A, Agrama AA, El-Fiqy WF, Eid MH, Szücs P, Ibrahim H. Comprehensive evaluation and prediction of groundwater quality and risk indices using quantitative approaches, multivariate analysis, and machine learning models: An exploratory study. *Heliyon.* 2024;10(17):1-25. doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e36606

36. Irigoyen-Campuzano JR, Barraza-Barraza D, Gutiérrez M, Torres-Castañón LA, Reynoso-Cuevas L, Alarcón-Herrera MT. Hydrogeochemical characterization of an intermontane aquifer contaminated with arsenic and fluoride via clustering analysis. *Hydrology*. 2024;11(6):76. doi: 10.3390/hydrology11060076
37. Maas B, Peterson EW, Honings J, Oberhelman A, Oware P, Rusthoven I, et al. Differentiation of surface water and groundwater in a karst system using anthropogenic signatures. *Geosciences*. 2019;9(4):148. doi: 10.3390/geosciences9040148
38. Pradhan RM, Behera AK, Kumar S, Kumar P, Biswal TK. Recharge and geochemical evolution of groundwater in fractured basement aquifers (NW India): Insights from environmental isotopes ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ , and  $^3\text{H}$ ) and hydrogeochemical studies. *Water*. 2022;14(3):315. doi: 10.3390/w14030315
39. Proteau-Bedard F, Baudron P, Benoit N, Nastev M, Post R, Masse-Dufresne J. Investigating multilayer aquifer dynamics by combining geochemistry, isotopes and hydrogeological context analysis. *Hydrology*. 2023;10(11):211. doi: 10.3390/hydrology10110211
40. Chen K, Liu Q, Yang T, Ju Q, Feng Y. Statistical analyses of hydrochemistry in multi-aquifers of the Pansan coalmine, Huainan coalfield, China: implications for water-rock interaction and hydraulic connection. *Heliyon*. 2022;8(9):1-24. doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e10690
41. Yanes JL, Moral F. Spatial variability of hydrochemistry and environmental controls in karst aquifers of the southern Iberian Peninsula: Implications for climate change impact assessment. *Sci Total Environ*. 2024;907:168141. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.168141
42. Xu L, Ni Z, Huang W, Tu S, Jiang S, Zhuang Z, Yang H. Groundwater geochemistry in the karst-fissure aquifer system of the Qinglian River Basin, China. *Hydrology*. 2024;11(11):184. doi: 10.3390/hydrology11110184
43. Gao S, Li C, Liu Y, Sun B, Zhao Z, Lv M, et al. Hydrogeochemical characteristics and evolution processes of karst groundwater affected by multiple influencing factors in a Karst Spring Basin, Eastern China. *Water*. 2023;15(22):3899. doi: 10.3390/w15223899
44. Gugulothu S, Subbarao N, Das R, Dhakate R. Geochemical evaluation of groundwater and suitability of groundwater quality for irrigation purpose in an agricultural region of South India. *Appl Water Sci*. 2022;12(6):142. doi: 10.1007/s13201-022-01583-w
45. Singh R, Kumar P, Das S, Prasad PK. Spatial variation and hydrogeochemical characterization of groundwater in Vallanadu region, India. *Sustain Water Resour Manag*. 2025;11(1):1-28. doi: 10.1007/s40899-024-01071-9
46. Rao KS, Okonkwo R, Adewusi O, Eze C. Groundwater hydrogeochemistry and potential health risks in agricultural areas of Nigeria. *Sci Rep*. 2024;14:2742. doi: 10.1038/s41598-024-58270-y
47. Nimmo JR, Perkins KS, Plampin MR, Walvoord MA, Ebel BA, Mirus BB. Rapid-response unsaturated zone hydrology: Small-scale data, small-scale theory, big problems. *Frontiers Earth Sci*. 2021;9:613564. doi: 10.3389/feart.2021.613564
48. Wilske C, Suckow A, Mallast U, Meier C, Merchel S, Merkel B, et al. A multi-environmental tracer study to determine groundwater residence times and recharge in a structurally complex multi-aquifer system. *Hydr Earth Syst Sci*. 2020;24(1):249-267. doi: 10.5194/hess-24-249-2020
49. Bhering AP, Antunes IMHR, Catão GN, Marques EAG, De Paula RS, Andrade IB, et al. Groundwater model for karst and pelitic aquifer systems from a semi-arid region under climate change scenarios: A case study in the Vieira River Watershed, Brazil. *Water*. 2024;16(21):3140. doi: 10.3390/w16213140
50. Nagy Á, Tóth M, Hegedűs P, Varga D, Bakacsi Z, Ádám L. Tracking the spatiotemporal evolution of groundwater chemistry in the Quaternary aquifer of Debrecen, Hungary. *Environ Sci Pollut Res*. 2025;32:1-20. doi: 10.1007/s11356-024-29583-9
51. El Hachimi M, Abderrahmane H, Hafid A, Boumediane M. Multivariate statistical assessment of groundwater in arid environments: A case from northeastern Algeria. *Appl Water Sci*. 2024;14:33. doi: 10.1007/s13201-024-02061-2