



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

BRUNO ALVES DE MESQUITA

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E ISOTÓPICAS PARA  
IDENTIFICAR OS PRINCIPAIS PROCESSOS DE  
SALINIZAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DUNAS  
E CRISTALINO (CAUCAIA-CE)

FORTALEZA

2017

**BRUNO ALVES DE MESQUITA**

**ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E ISOTÓPICAS PARA  
IDENTIFICAR OS PRINCIPAIS PROCESSOS DE  
SALINIZAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DUNAS  
E CRISTALINO (CAUCAIA-CE)**

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como requisito para obtenção do título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Marlúcia Freitas Santiago.

Coorientador: Prof. Dr. Josué Mendes Filho.

**FORTALEZA**

**2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

M543a Mesquita, Bruno Alves de.

Análises físico-químicas e isotópicas para identificar os principais processos de salinização de águas subterrâneas em dunas e cristalino (Caucaia-CE) / Bruno Alves de Mesquita. – 2017.  
124 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2017.

Orientação: Profa. Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago.

Coorientação: Prof. Dr. Josué Mendes Filho.

1. Hidrologia isotópica. 2. Águas subterrâneas. 3. Clusters. I. Título.

CDD 530

---

BRUNO ALVES DE MESQUITA

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E ISOTÓPICAS PARA IDENTIFICAR  
OS PRINCIPAIS PROCESSOS DE SALINIZAÇÃO DE ÁGUAS  
SUBTERRÂNEAS EM DUNAS E CRISTALINO (CAUCAIA-CE)

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de  
Pós-Graduação em Física da Universidade Federal  
do Ceará como requisito para obtenção do título de  
Doutor em Física. Área de Concentração: Física  
da Matéria Condensada.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Marlúcia Freitas Santiago (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dr<sup>a</sup>. Carla Maria Salgado Vidal Silva  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Alfredo Nelson Cabral Serejo  
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

---

Prof. Dr. José Ossian Gadelha de Lima  
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

---

Prof. Dr. Michel Lopes Granjeiro  
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

À professora Marlúcia e ao Professor Josué (*in memoriam*) por toda ajuda, dedicação e esforço que fizeram por mim ao longo da minha vida acadêmica, especialmente quanto à minha formação.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha existência.

À minha mulher, Germana Pazzi, por todo amor, compreensão e companherismo, por ficar ao meu lado nessa fase importante da minha vida e por ter me dado o maior presente da minha vida, minha filha, Maria Bianca.

À minha família, principalmente meus pais, pela educação, pelo apoio, pelo suporte e pelo incentivo.

Aos meus orientadores, Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago e Dr. Josué Mendes Filho, pelo acolhimento, pela disponibilidade, pela paciência e pelos preciosos ensinamentos. Em especial, dedico todo meu respeito e minha eterna gratidão ao professor Josué (*in memoriam*), por seu esforço (sobre-humano) para conclusão desse trabalho.

À professora Dra. Carla Maria Salgado Vidal Silva pelas medidas hidroquímicas.

À técnica Maria do Carmo Germano pelas medições das amostras contendo carbono-14, feitas no Laboratório de Carbono-14 da UFC.

Ao professor Horst Frischkorn pelas conversas que sempre me motivaram a realizar pesquisa.

Aos meus amigos do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

Ao Departamento de Física da UFC pela ajuda financeira durante o período de coletas das amostras.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Este trabalho trata dos processos, mais relevantes, de salinização de águas subterrâneas coletadas em poços localizados em duas áreas hidrogeologicamente distintas no município de Caucaia/CE; uma na costa, onde predomina a Formação Dunas, e outra, 20 km da linha costeira, no interior, uma área de embasamento cristalino. As amostras de 39 poços, 27 da costa e 12 do interior, foram coletadas em Março/14, Fevereiro/15 e Agosto/15 para analisar parâmetros físico-químicos e isotópicos. Usando o valor médio das três campanhas, concluiu-se que diferentes faixas de valores de condutividade elétrica separam a água subterrânea das duas áreas. O diagrama de Piper mostrou os diferentes tipos de água, Na-Cl no interior e Na-Ca-HCO<sub>3</sub>, na costa. Quanto a qualidade, concentrações de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> acima do VMP identificaram contaminação antrópica em 11 amostras na costa e 01 no interior, que tem, na maioria das amostras, águas impróprias para o consumo humano, devido ao alto teor de sal, com concentrações Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> acima do VMP. A análise estatística agrupou os poços de acordo com a salinidade, polarizando as duas áreas. O diagrama de Gibbs mostrou que há intemperismo nas duas áreas e processo de evaporação, no interior. Do diagrama Gaillardet foram identificados intemperismo de silicatos nas duas áreas, mas em diferentes intensidades; além de dissoluções de carbonatos, na costa, e de evaporitos, no interior. As razões iônicas, das amostras da costa, sugeriram alteração de plagioclásio para caolinita e leve dissoluções de calcita e biotita, os valores das transferência molares entre água e rocha foram obtidos pelo software NETPATH; no interior, sugeriram a contribuição dos aerossóis marinhos e intemperismo de minerais ferromagnesianos, produzindo alta salinidade, influenciada também pela orografia local. As relações  $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$  evidenciaram processos de evaporação, durante a recarga, nas duas áreas, por águas de chuvas; *d*-excesso mostrou que as amostras da costa sofrem um maior efeito de evaporação em relação as do interior. Medidas de  $\delta^{13}\text{C}$  mostraram a influência do solo no interior, enquanto na costa, onde a recarga é mais rápida, as águas tem uma menor interação com o solo durante a recarga. No interior, dados de pMC e correções de idades garantiram que as águas são de recargas recentes.

**Palavras-chave:** Hidrologia Isotópica; Água Subterrânea; NETPATH; Clusters.

## ABSTRACT

The main aim in this work was to find the most important groundwater salinization processes, in two hydrogeologically distinct regions (Caucaia, Ceará, NE-Brazil); one in the coast, where Dunes and Barreiras Formation predominate, and another 20 km from shoreline (inland), a crystalline basement area. Groundwater samples of 39 wells, 27 from the coast and 12 from the inland, were collected in March/14, February/15 and August/15 to analyze physicochemical and isotopes parameters. Using the average value of the three sampling campaigns, it was concluded that the different ranges of electrical conductivity values separate the groundwater from the two regions. Piper diagram reflected the different types of water, Na-Cl-type for the inland and Na-Ca-HCO<sub>3</sub> for the coast. About potable water, 11 coastal samples had the NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration above that allowed for drinking-water quality, indicating anthropogenic effects, and inland, the most samples has high salinity. Statistical analysis clustered the wells according to their salinity. Gibbs diagram showed weathering dominance in both regions, as well as the evaporation process, inland. Gaillardet diagram identified: silicate weathering in both regions, but in different level; slight carbonate weathering, in the coast; and evaporite weathering, inland. Ionic ratios suggested plagioclase alteration and calcite dissolution for the coastal samples, the molar transfer was obtained by NETPATH; marine aerosols contribution and ferromagnesian minerals alteration for the inland samples, which also presented orographic influence. The relationships  $\delta^{18}\text{O}$  -  $\delta\text{D}$  evidenced processes of evaporation, during the recharge, in the two areas, by rainwater; *d*-excess showed that coastal samples suffer a greater evaporation process. Measures of  $\delta^{13}\text{C}$  showed the influence of the soil in inland samples, while in the coast, where the recharge is faster, the waters have a less interaction with the soil during the recharge. Inland, pMC data and age corrections have ensured that the waters are from recent recharges.

**Keywords:** Isotope Hydrology; Groundwater; NETPATH; Clusters.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Poços amostrados na área na costa, no município de Caucaia-CE (Prof.: Profundidade, Alt.: Altimetria). . . . .	23
Tabela 2.2 – Poços amostrados na área no interior, no município de Caucaia-CE (Prof.: Profundidade, Alt.: Altimetria). . . . .	24
Tabela 2.3 – Pluviometria do município de Caucaia nos anos de 2013, 2014 e 2015; média pluviométrica dos últimos 10 anos; e normal pluviométrica, que refere-se a uma média de precipitação em 30 anos (1964-94), para município em estudo (Fonte: FUNCEME, 2016). . . . .	25
Tabela 4.1 – Faixa de valores das razões iônicas e suas respectivas conclusões, pro- posta por Hounslow (1995). . . . .	69
Tabela 4.2 – Solução da equação matricial . . . . .	71
Tabela 5.1 – Valores médios dos parâmetros físico-químicos das três coletas para as duas áreas, litoral e interior (ID: identificação dos poços, CE: condu- tividade elétrica). . . . .	75
Tabela 5.2 – Resultados de isótopos estáveis oxigênio-18, deutério e carbono-13 das três coletas para as duas áreas, litoral e interior (ID: identificação dos poços). . . . .	76
Tabela 5.3 – Dados de carbono-14 em pMC para amostras da área no interior, da coleta 1. . . . .	77
Tabela 5.4 – Valores máximos permitidos (VMP) para águas potáveis (MS, 2011. CONAMA, 2008). . . . .	77
Tabela 5.5 – Razões iônicas das médias de parâmetros analisados para comparação com a Tabela 4.1 . . . . .	86
Tabela 5.6 – Esquema das contribuições das fases minerais durante o intemperismo na área na costa (Inicial: coleta 1 e Final: coleta 3. Valores positi- vos representam dissolução de minerais e negativos, precipitação de minerais). . . . .	88
Tabela 5.7 – Idade aparente, em anos, de águas subterrâneas dos poços do interior e suas correções pelos métodos de Pearson e Tamers. . . . .	103

Tabela A.1 – Medidas dos parâmetros físico-químicos para as duas áreas, litoral e interior, coletados em Março de 2014 (ID: identificação dos poços, CE: condutividade elétrica). . . . .	106
Tabela A.2 – Medidas dos parâmetros físico-químicos para as duas áreas, litoral e interior, coletados em Fevereiro de 2015 (ID: identificação dos poços, CE: condutividade elétrica). . . . .	107
Tabela A.3 – Medidas dos parâmetros físico-químicos para as duas áreas, litoral e interior, coletados em Agosto de 2015 (ID: identificação dos poços, CE: condutividade elétrica). . . . .	108

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Mapa de localização dos poços amostrados na área de pesquisa, em duas áreas geologicamente diferentes (costa e interior), na cidade de Caucaia - Ceará; e geologia regional (modificado por Santiago <i>et al.</i> (2007) e baseado no mapa da CPRM (2003)). . . . .	22
Figura 2.2 – Histograma da pluviometria no município de Caucaia, no período de janeiro de 2013 a fevereiro de 2016 (Fonte: Funceme, 2016). . . . .	26
Figura 3.1 – Ilustração da Carta de nuclídeos, com Z de 1 a 19 e N de 0 a 29. Os elementos estáveis seguem a relação $Z/N \approx 1$ ; quando há uma desvantagem de neutrons em relação a prótons ocorre um aumento da repulsão coulombiana dentro do núcleo que passa a competir com a interação nuclear atrativa. Essa competição é responsável em grande parte pela instabilidade nuclear (Modificado de Sprawls, 1995) . . . .	28
Figura 3.2 – Energia potencial versus distância interatômica para isótopos estáveis de uma molécula, que com composição isotópica mais pesada ( $E_P$ ) apresenta uma maior energia de dissociação, tornando-se mais estável e menos propensa ao fracionamento isotópico; enquanto que a molécula com isótopos mais leves ( $E_L$ ) sofre mais facilmente fracionamento isotópico (Modificado de Clark e Fritz (1997)). . . . .	29
Figura 3.3 – Efeito de Latitude. Os trópicos (regiões quentes) apresentam valores maiores de $\delta^{18}O$ e $\delta D$ e as regiões polares (mais frias), valores menores de $\delta^{18}O$ e $\delta D$ (Modificado de Ferreira, 2008). . . . .	34
Figura 3.4 – Fracionamento isotópico progressivo da água de chuva pelo Efeito Continental (dados baseados em Hoefs, 1997 e Coplen <i>et al.</i> , 1983). . .	35
Figura 3.5 – Valore médios de carbono-13 na natureza. (Adaptado de Rodrigues e Fauth (2013)). . . . .	37
Figura 3.6 – Ciclo de carbono-14. (Adaptado MOOK, 2000). . . . .	38
Figura 4.1 – a) Ilustração da técnica CRDS na cavidade sem amostra; b) decaimento exponencial da intensidade do sinal em função do tempo, na cavidade sem amostra. . . . .	48

Figura 4.2 – a) Ilustração da técnica CRDS para cavidade com amostra; b) decaimento exponencial da intensidade do sinal em função do tempo, para cavidade com amostra. . . . .	50
Figura 4.3 – Intensidade do sinal captado pelo fotodetector, quando o laser é desligado em dois momentos distintos, primeiro quando a cavidade está vazia e depois quando a cavidade está preenchida pela amostra na forma de gás (Adaptado de Crosson, 2008). . . . .	52
Figura 4.4 – Ilustração dos espectros de absorção das moléculas isotópicas de água associadas à diferentes valores de frequências (Retirado de Winkler e Peters, 2007) . . . . .	53
Figura 4.5 – Esquema ilustrativo do Espectrômetro de Cavidade Ressonante da Picarro (Modificado de Crosson, 2008). . . . .	53
Figura 4.6 – Esquema de funcionamento do IRMS para análises de carbono-13 (Fonte: LAIS, UnB). . . . .	55
Figura 4.7 – Linha de preparação de amostra. B <sub>1</sub> : balão para amostra, B <sub>2</sub> : balão para ácido clorídrico, B <sub>3</sub> : balão para água velha, b <sub>1</sub> e b <sub>2</sub> : balões para CO <sub>2</sub> e C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , A <sub>1</sub> e A <sub>2</sub> : armadilhas para vapor de água, A <sub>3</sub> e A <sub>4</sub> : armadilhas para CO <sub>2</sub> e C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , F: forno, M <sub>1</sub> e M <sub>2</sub> : manômetros, P: medidor Pirani, BM: bomba mecânica e BT: bomba turbomolecular. . . . .	58
Figura 4.8 – Dois detectores concêntricos inseridos em um castelo de chumbo. . . . .	61
Figura 4.9 – Detector interno. . . . .	63
Figura 4.10 – Sistema de detecção. DE: detector externo, DI: detector interno, PAE e PAI: pré-amplificadores do externo e do interno, AE e AI: amplificadores para o detector externo e o interno, dE e dI: discriminadores externo e interno, AC: anticoincidência, AV: alta voltagem e R: registrador. . . . .	65
Figura 4.11 – Pulsos do amplificador e pulsos depois do discriminador. . . . .	66
Figura 4.12 – Formulação matricial da equação do balanço de massa para duas diferentes condições de entrada, final e inicial Garrels and Mackenzie (1967). (Plag = Plagioclásio, Bi = Biotita, Ksp = K-feldspato, Cc = Calcita, Cau = Caulinita, Sme = Esmeclita). . . . .	70

Figura 5.1 – Valores médios da condutividade elétrica das três coletas para as duas áreas, costa e interior. . . . .	78
Figura 5.2 – Valores médios dos íons cloreto, sódio e magnésio, e sílica para as duas áreas, costa e interior. . . . .	79
Figura 5.3 – Diagrama de Piper dos poços amostrados nas duas áreas, costa e interior.	80
Figura 5.4 – Análise de Agrupamento dos valores médios dos parâmetros físico-químicos para as duas áreas, costa e interior . . . . .	81
Figura 5.5 – Diagrama de Gibbs a) para cátions e b) para ânions de águas das duas áreas. Os gráficos foram feitos usando as concentrações iônicas em meq L <sup>-1</sup> . . . . .	83
Figura 5.6 – Diagrama de Gaillardet identificando os possíveis tipos de intemperismos: a) Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup> versus Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup> ; b) HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup> versus Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup> .	85
Figura 5.7 – a) Relação entre Na <sup>+</sup> e Cl <sup>-</sup> e b) Altitude versus condutividade elétrica para amostras da área no interior. . . . .	90
Figura 5.8 – δ <sup>18</sup> O versus CE dos poços amostrados em: (a) coleta 1 - Mar/14, (b) coleta 2 - Fev/15 e (c) coleta 3 - Ago/15 . . . . .	92
Figura 5.9 – δ <sup>18</sup> O versus δD dos poços amostrados em Março de 2014, para as duas áreas, costa e interior. . . . .	94
Figura 5.10 – δ <sup>18</sup> O versus δD dos poços amostrados em Fevereiro de 2015, para as duas áreas, costa e interior. . . . .	95
Figura 5.11 – δ <sup>18</sup> O versus δD dos poços amostrados em Agosto de 2015, para as duas áreas, costa e interior. . . . .	96
Figura 5.12 – δ <sup>18</sup> O e δD versus profundidade dos poços amostrados em todas as coletas, para as duas áreas, costa e interior. . . . .	97
Figura 5.13 – Excesso de deutério dos poços amostrados em todas as coletas, para as duas áreas, costa e interior. As retas vermelha e azul representam as médias de <i>d</i> para as áreas da costa e do interior, respectivamente. . . . .	98
Figura 5.14 – Medidas de δ <sup>13</sup> C para as duas áreas em estudo, costa e interior. a) Coleta 1 e b) Coleta 3. . . . .	100

Figura 5.15 – Vegetação próximo ao poço 35, na área no interior. Os poços dessa área estão em uma área sob vasta vegetação, que é refletida nas águas subterrâneas, através da análise de $\delta^{13}\text{C}$ . . . . .	101
Figura 5.16 – Valores de pMC versus $\delta^{18}\text{O}$ para os poços na área no interior, dados relativos à coleta 1. . . . .	102

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
1.1	Objetivo Geral . . . . .	17
1.2	Objetivos Específicos . . . . .	18
1.3	Revisão Bibliográfica . . . . .	18
<b>2</b>	<b>ÁREA</b>	<b>21</b>
2.1	Clima . . . . .	24
2.2	Hidrogeologia . . . . .	26
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTOS DE HIDROLOGIA ISOTÓPICA</b>	<b>28</b>
3.1	Oxigênio-18 e Deutério . . . . .	30
3.1.1	Evaporação . . . . .	32
3.1.2	Condensação . . . . .	32
3.2	Isótopos de Carbono . . . . .	36
3.2.1	Ciclo do Carbono-13 . . . . .	36
3.2.2	Ciclo do Carbono-14 . . . . .	37
3.2.3	Princípio de Datação . . . . .	39
3.2.4	Datação de Águas Subterrâneas . . . . .	41
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>46</b>
4.1	Trabalho de Campo . . . . .	46
4.2	Análise Isotópica . . . . .	46
4.2.1	Oxigênio-18 e Deutério . . . . .	47
4.2.2	Carbono-13 . . . . .	54
4.2.3	Isótopo Radioativo - Radiocarbono . . . . .	56
4.3	Análise Físico-química . . . . .	67
4.4	Tratamento de Dados . . . . .	68
4.4.1	Análise de dados . . . . .	68
4.4.2	Modelagem Computacional . . . . .	70
4.4.3	Análise Estatística . . . . .	72
4.4.4	Gráficos . . . . .	73

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>74</b>
5.1	Caracterização Físico-química . . . . .	77
5.2	Análise Estatística . . . . .	80
5.3	Fontes Geoquímicas . . . . .	82
5.4	Razões iônicas e Origem dos sais . . . . .	86
5.4.1	Sais na área na Costa . . . . .	86
5.4.2	Sais na área no Interior . . . . .	88
5.5	Caracterização Isotópica . . . . .	91
5.5.1	Condutividade elétrica versus $\delta^{18}\text{O}$ . . . . .	91
5.5.2	Relação $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$ . . . . .	93
5.5.3	Excesso de Deutério . . . . .	97
5.5.4	Carbono-13 . . . . .	99
5.5.5	Tempo de Trânsito . . . . .	102
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>104</b>
	<b>ANEXO A</b>	<b>105</b>
	<b>REFERENCIAIS</b>	<b>109</b>



# 1 INTRODUÇÃO

O Estado do Ceará situado no nordeste do Brasil está localizado em uma posição privilegiada; perto do equador e transversal aos ventos alísios que sopram durante todo o ano na direção mar-interior. Com uma vasta região costeira, quase todas ocupadas por praias e dunas, é um lugar muito atraente para prática de *kite/wind* surf, que fomenta o turismo da região. Os mesmos ventos alísios transportam aerossóis marinhos da região costeira para a região do interior. O período de chuva vai de fevereiro a julho com uma precipitação média de 1500 mm por ano (FUNCEME, 2016). Embora o Ceará não seja uma área desértica, o estado sofre com falta de água principalmente pelas secas periódicas, aparecendo em um ciclo, o que gera uma longa estação de estiagem. Os dois maiores rios, Jaguaribe e Acaraú, naturalmente intermitentes, estão localizados em pontos extremos do estado, a leste e a oeste, deixando a área central esgotada de grandes fontes de água, sendo o abastecimento de água a principal restrição para o desenvolvimento da indústria e do turismo da região.

Dado o volume médio de chuva relativamente alto, o subsolo seria uma forma adequada para armazenar água e até mesmo para evitar muitas perdas por evaporação. No entanto, como 75% da área do estado do Ceará está localizada no cristalino, onde a água fica armazenada somente nas áreas de fraturas e fendas; portanto, com volume em geral pouco expressivo. Há no período chuvoso intenso fluxo de água para o oceano e uma tendência para aumentar a concentração salina da água, que é agravada pelo fluxo constante dos aerossóis marinhos transportados pelos ventos alísios.

Como o crescimento da população na costa do estado não foi acompanhado pela implementação de uma infra-estrutura de saneamento básico, ocasionando impacto duplo sobre a demanda/oferta de água na região, observa-se: i) o aumento da demanda de água subterrânea, especialmente pela população pobre sem acesso à água tratada; e ii) a contaminação antrópica das bacias hidrográficas, diminuindo o suprimento de água adequada ao consumo humano.

Este quadro mostra a importância de identificar a dinâmica dos reservatórios de águas subterrâneas, especialmente aspectos ligados à recarga hídrica e à salinidade, surgindo a

necessidade de esclarecer as principais origens dos sais nas águas, que podem ser atribuídas ao solo, aos intemperismos e às reações de troca; ao fluxo de aerossóis atmosféricos; e/ou às fontes antropogênicas, que em áreas como Dunas, a recarga fácil torna a reserva mais vulnerável.

Para responder a estes questionamentos, foi realizado este estudo coletando água em 39 poços situados ao longo de uma faixa de 20 km da costa do município de Caucaia, no estado do Ceará, separando esses poços em dois conjuntos um da costa e outro do interior, de acordo com a sua localização em relação às dunas. Caucaia é uma cidade com 350 mil habitantes, no limite com Fortaleza (a menos de 30 minutos), capital do Ceará, com cerca de 2,6 milhões de habitantes, o que atrai grande número de indústrias para explorar o mercado de Fortaleza. Tem também as praias com maior número de visitantes turistas; a praia de Cumbuco, por exemplo é densamente ocupada por hotéis e variadas atrações, como passeios de buggy pelas dunas e escolas de kitesurf. É, portanto, um bom modelo de área para estudar as características da água subterrânea, tão importante para a economia do município.

### **1.1 Objetivo Geral**

O objetivo principal deste trabalho foi identificar os processos mais relevantes responsáveis pela aquisição de sais em amostras de águas subterrâneas de duas regiões (costa e interior), que estão sob as mesmas condições climáticas, mas diferentes condições de armazenamento. Para isso, medir parâmetros físico-químicos e isotópicos das águas amostradas em poços, no período chuvoso e no período seco, durante 2 anos. Nos resultados aplicar uma análise de agrupamento utilizando métodos estatísticos, correlação ou distâncias euclidianas e *minimum spanning tree* entre as amostras, para demonstrar que se pode agrupar apenas por seus dados físico-químicos e que esta análise mostra claramente a polarização das amostras dos poços da costa e do interior, em termos de similaridade/dissimilaridade.

## 1.2 Objetivos Específicos

- Identificar a qualidade de águas subterrâneas e sua adequação para o consumo humano, de acordo com a Resolução 396 do CONAMA (2008);
- Aplicar estatística da análise de multivariável para identificar agrupamentos de amostras de águas coletadas em poços das duas regiões;
- Identificar processos de recarga e evaporação das águas subterrâneas nas duas regiões através de análises de oxigênio-18, deutério e parâmetros hidroquímicos;
- Estudar a interação água-rocha em amostras nas Dunas (água na costa), utilizando modelagem computacional com dados de entrada e processos geoquímicos;
- Determinar o tempo de residência das águas utilizando medidas de carbono-14 e carbono-13 nas amostras do cristalino, na área do interior;
- Identificar os processos principais que produzem a elevada salinização das águas no cristalino.

## 1.3 Revisão Bibliográfica

Um levantamento bibliográfico dos temas referentes às reservas hídricas subterrâneas do nordeste brasileiro e que são investigados no presente trabalho foi realizado e discutido a seguir.

A análise de parâmetros físico-químicos de águas subterrâneas tem sido utilizada para identificar, a qualidade da água (WOTCHOKO *et al.*, 2016; AWOYEMI *et al.*, 2014; MAGHRABY, 2014; CAROL & KRUSE, 2012), a evolução hidroquímica (NAGARAJU *et al.*, 2014; KRISHNARAJ *et al.*, 2011; EKWERE *et al.*, 2012) e a interação água/rocha (NARANY *et al.*, 2014, SINGH *et al.*, 2013, KHASKA *et al.*, 2013).

Estudos feitos por Fan *et al.* (2014) e Nur *et al.* (2012) revelam que as principais contribuições de sais nas águas subterrâneas provêm de fontes atmosféricas e antropogênicas, de intemperismo de rocha e reações de troca. Analisando as águas subterrâneas em lentes

de água doce na bacia de Samborombó'n Bay, na Argentina, Carol *et al.* (2015) identificaram os processos hidrogeoquímicos que regulam a qualidade das águas que depende em grande parte da interação rocha/sedimento. Em outra área, Khaska *et al.* (2013) mostraram que as concentrações dos elementos químicos Cl, Na e Mg de um aquífero cársico costeiro (sul da França) são predominantemente originários de aerossóis marinhos.

O trabalho com dados hidroquímicos desenvolvido por Lira (2009) no distrito de Boqueirão, município de Caucaia-CE, mostrou que as águas subterrâneas, captadas em três poços no cristalino, são do tipo cloretada sódica com  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  tendo origem nos aerossóis. Além disso, com o mapeamento da área foram identificados dois litotipos, granito e anfibolito, revelando que  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , assim como o  $\text{Na}^+$  (parcialmente), vem do intemperismo de silicatos ferromagnesianos encontrados na área.

Análises de isótopos estáveis (oxigênio-18 e deutério) e parâmetros físico-químicos em 40 amostras de águas subterrâneas armazenadas nos sistemas aquíferos Dunas e Dunas/Barreiras, no município de Caucaia-CE, feitas por Aguiar *et al.* (2000), mostraram que os cloretos encontrados nas águas amostradas são provenientes dos aerossóis marinhos ou “sea spray” e não da contribuição direta da água do mar, isto é, não verificaram intrusão marinha.

Usando medidas de carbono-14, oxigênio-18 e de condutividade, Santiago *et al.* (1994) caracterizaram as águas oriundas dos aquíferos Missão Velha Superior, Missão Velha Inferior e Mauriti na bacia sedimentar do Cariri (sul do Estado do Ceará), identificando águas dos municípios de Crato, Juazeiro do Norte e Barbalha com diferentes graus de mistura de paleoáguas com águas modernas, ou seja, distintas contribuições dos aquíferos da região e constataram a presença de paleoáguas marcadas por efeitos paleoclimáticos.

A partir de análises de oxigênio-18 e deutério realizadas em 31 amostras do aquífero Jandaíra coletadas no município de Quixeré/CE, e em 06 amostras do aquífero Açú coletadas nos municípios cearenses de Alto Santo e Tabuleiro do Norte, em abril e setembro de 2008, Santiago *et al.* (2010) identificaram a presença de águas modernas e paleoáguas entre as amostras. Com valores de oxigênio-18 e deutério semelhantes aos valores das chuvas atuais, o aquífero Jandaíra apresentou águas modernas, enquanto que as águas do aquífero Açú foram claramente identificadas como paleoáguas (com tempo de residência maior que 10.000 anos), provenientes de um regime climático mais frio, marcado por

isótopos ambientais com valores mais baixos que os atuais.

Almeida *et al.* (2016) utilizaram a técnica estatística de agrupamento (dendrogramas) e reações envolvendo os elementos ferro e fósforo na caracterização do sistema aquífero no Maracanã, São Luis-MA, onde três grupos distintos foram identificados, explotando águas com condutividade elétrica nas faixas de 230 a 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 87 a 210  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 22 a 64  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; e a partir dos resultados, um modelo foi desenvolvido para relacionar a água explotada de cada poço com os aquíferos da região. Em outra área, Granjeiro *et al.* (2014), descreveram processos geoquímicos que ocorrem na Bacia da Potiguar nas águas subterrâneas armazenadas no aquífero calcário de Jandaíra, utilizando a análise fatorial R-modal, uma técnica de estatística multivariada.

Para entender a evolução hidroquímica das águas subterrâneas no aquífero de Mauriti - Bacia Sedimentar do Araripe, Machado *et al.* (2002) utilizaram o código NETPATH para simular computacionalmente e interpretar as reações geoquímicas, através de balanço de massa entre uma água inicial e os minerais ao longo do fluxo; para isso, foram usados os dados conhecidos da Geologia, Mineralogia e Petrologia da região, assim como resultados de análises químicas da água armazenada nos aquíferos da região. Lyons & Bird (1994), também recorreram aos modelos geoquímicos gerados por NETPATH para determinar as diferentes reações químicas que controlam as distribuições dos elementos maiores em amostras de águas do rio Madeira (Amazonas, Brasil) sobre uma base estacional.

## 2 ÁREA

Para a realização deste trabalho, duas reservas de água subterrânea foram investigadas na cidade de Caucaia, costa oeste do Estado do Ceará, em uma área total de aproximadamente 90 km<sup>2</sup>; as amostras foram coletadas em 27 poços na costa e 12 poços no interior, a cerca de 18 km da zona costeira. Os poços amostrados (Figura 2.1) estão localizados em dois diferentes contextos hidrogeológicos, explorando diferentes sistemas aquíferos, por áreas. As Tabelas 2.1 e 2.2 mostram os locais de amostragem no litoral e no interior, respectivamente, através de coordenadas UTM (*Universal Transverse Mercator*), um sistema de coordenadas baseado no plano cartesiano (eixo x, y) que usa o metro (m) como unidade para medir distâncias e determinar a posição de um objeto.

Nas duas áreas, a principal fonte de água para abastecimento público e privado é adquirida através do recurso hídrico subterrâneo, destacando-se a área no interior onde poços comunitários (de responsabilidade do Governo Municipal) foram construídos exclusivamente para suprir o fornecimento de água para comunidade local. Entretanto, a existência de reserva de água subterrânea não garante a qualidade desse recurso, que pode apresentar diferentes problemas regionais. No interior, as águas tem concentrações de sais elevadas, não se prestando ao consumo humano, assim como, para atividades de agricultura irrigada e pecuária; no litoral, a falta de saneamento e o crescente turismo acarretam águas mais susceptíveis a contaminação.

Na costa, os poços amostrados estão localizados nas praias de Icaraí, Tabuba, Cumbuco e Cauípe em 12 condomínios e 08 casas residenciais, indicando alta densidade populacional na área. São poços rasos com profundidades de 6,5 a 30 m, tendo 15 dos 27 profundidades  $\leq 10$  m e somente 05 com profundidades  $\geq 20$  m (Tabela 2.1). A profundidade dos poços no interior tem de 51 a 102 m, com 10 poços  $\leq 72$  m (Tabela 2.2)

Figura 2.1: Mapa de localização dos poços amostrados na área de pesquisa, em duas áreas geologicamente diferentes (costa e interior), na cidade de Caucaia - Ceará; e geologia regional (modificado por Santiago *et al.* (2007) e baseado no mapa da CPRM (2003)).

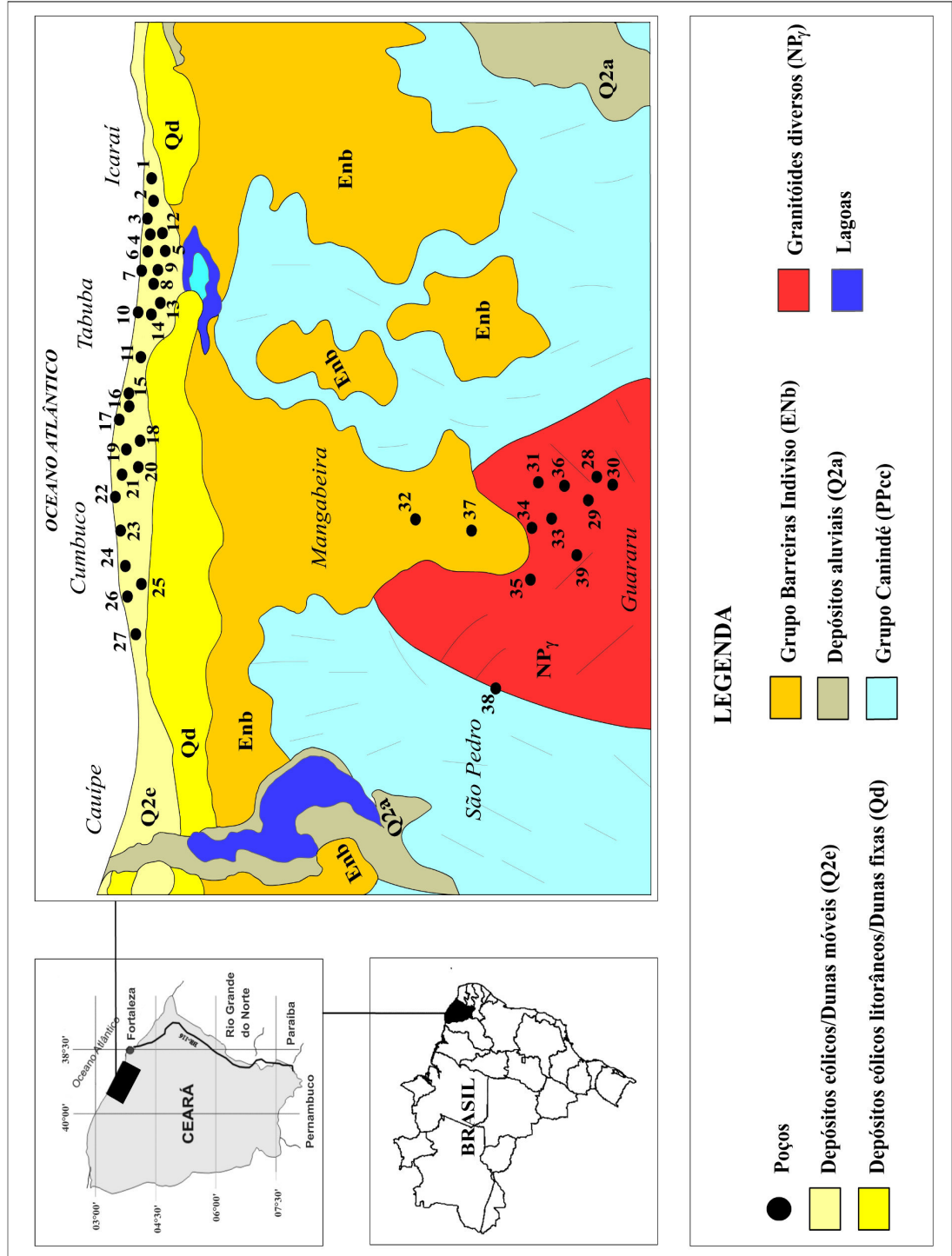


Tabela 2.1: Poços amostrados na área na costa, no município de Caucaia-CE (Prof.: Profundidade, Alt.: Altimetria).

Poço	Local	Coordenadas UTM	Prof. (m)	Alt. (m)
1	Condomínio Quadra Slim	9593507N / 537374E	10	19
2	Portal Icaraí	9593757N / 536879E	15	26
3	Condomínio Village	9594006N / 536671E	15	19
4	Condomínio Desiree	9594077N / 536461E	10	18
5	Condomínio Marajó	9594008N / 536359E	8	22
6	Condomínio Intamares	9594328N / 536308E	7	13
7	Residencial San Marin	9594496N / 536118E	15	11
8	Condomínio Vila Mares	9594390N / 535955E	8	16
9	Condomínio Granville	9594348N / 535981E	6,5	14
10	Condomínio Panorama Privee	9594886N / 535778E	10	09
11	Residencial Ypacaray	9594924N / 535224E	25	14
12	Edifício Porto Icaraí	9594070N / 536170E	27	30
13	Residencial Rui Gurgel	9594549N / 535759E	7	13
14	Vientos Del Mar	9594697N / 535735E	28	10
15	Condomínio Dona Sé	9595902N / 534418E	12	12
16	Residencial Ondas Verdes	9595964N / 534414E	6	11
17	Condomínio Tabuba	9596231N / 534279E	10	11
18	Edifício Residencial Tabuba	9596141N / 533846E	30	21
19	Associação ACM	9596347N / 533863E	10	13
20	Condomínio Onélia Reis	9596436N / 533651E	15	16
21	Condomínio Praia da Tabuba	9596673N / 533728E	10	13
22	Residencial Ondina	9597624N / 532963E	6	12
23	Posto Cumbuco	9598177N / 531928E	6	12
24	Residencial Branco-Verde	9598532N / 531207E	12	15
25	Residencial Avenida Central	9598562N / 530693E	16	20
26	ASPOFE-CE	9598702N / 530616E	20	18
27	Casa do Joao	9599116N / 530066E	6	16



Tabela 2.2: Poços amostrados na área no interior, no município de Caucaia-CE (Prof.: Profundidade, Alt.: Altimetria).

Poço	Local	Coordenadas UTM	Prof. (m)	Alt. (m)
28	Fazenda N. Sra. das Graças	9586076N / 526065E	60	66
29	Aras Cavalos Aço Cearense	9586311N / 525905E	45	72
30	Fazenda do Suíço Jerônimo	9586011N / 525949E	30	68
31	Boqueirão dos Araras	9587418N / 526834E	60	51
32	Mangabeira	9591779N / 527864E	70	58
33	Boqueiraozinho II	9588534N / 525937E	42	64
34	Boqueiraozinho III	9588262N / 525790E	27	60
35	Xanado	9588387N / 525138E	-	102
36	Porteira Comunidade	9586871N / 526403E	46	58
37	Camará II	9590296N / 527542E	86	80
38	Santa Rosa	9591773N / 523623E	55	55
39	Pyla	9587742N / 525362E	60	64

## 2.1 Clima

A área apresenta clima tropical quente semi-árido, caracterizado por ser quente com chuvas no outono (KÖPPEN, 1948). A temperatura média anual fica entre 21°C e 28°C e a média de precipitação pluviométrica é de 1200 mm por ano. As coletas foram realizadas em três etapas diferentes, março/14, fevereiro/15 e agosto/15. De acordo com a FUNCEME (2016), nos anos de 2013 a 2015, as precipitações anuais no município de Caucaia foram 465,7 mm, 565,4 mm e 885,2 mm, respectivamente (Tabela 2.3 e Figura 2.2). Os valores nos anos de 2013 e 2014, abaixo da média pluviométrica normal para o município, a primeira coleta foi feita no meio de um período chuvoso de chuvas abaixo da média, a segunda no início de período chuvoso seguinte e a terceira no final deste período chuvoso. Comparando os valores pluviométricos do período estudado com as médias dos 10 anos (2005 a 2015) constata-se que o Estado do Ceará está passando pelo pior período de estiagem prolongada desde 1910 (FUNCEME, 2017).

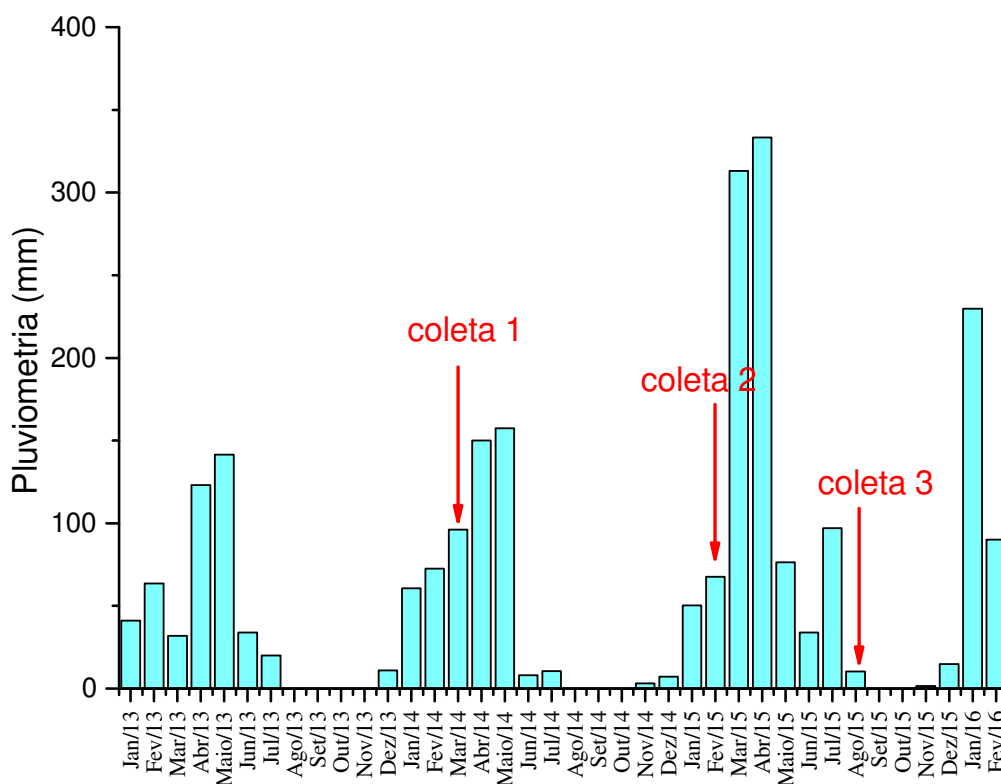
O histograma apresentado na Figura 2.2 mostra a distribuição temporal das precipitações no município de Caucaia, indicando os períodos nos quais as coletas foram re-

alizadas (março/14, fevereiro/15 e agosto/15). Os dados pluviométricos de janeiro de 2013 a fevereiro de 2016 revelam que as maiores precipitações ocorreram nos meses de março/2015 e abril/2015, identificando as maiores do período chuvoso, quando a recarga é mais intensa nos aquíferos; nos meses de agosto a novembro, a ausência de chuva identifica o período seco. É importante salientar que apesar da primeira coleta ter sido feita em março/14 (meio do período chuvoso), devido ao prolongado período de estiagem, as chuvas tiveram baixa intensidade, quase sem contribuir para recarga (Figura 2.2), consequentemente, sem influência de recarga.

Tabela 2.3: Pluviometria do município de Caucaia nos anos de 2013, 2014 e 2015; média pluviométrica dos últimos 10 anos; e normal pluviométrica, que refere-se a uma média de precipitação em 30 anos (1964-94), para município em estudo (Fonte: FUNCEME, 2016).

Mês	Pluviometria (mm)				
	2013	2014	2015	Média (10 anos)	normal
Janeiro	41,1	60,7	50,4	79,3	102,8
Fevereiro	63,5	72,6	67,5	106,2	152,3
Março	31,9	96,1	313,0	178,9	287,4
Abril	123,0	150,0	333,3	219,3	282,7
Maiο	141,4	157,4	76,4	144,3	154,2
Junho	34,0	8,0	34,0	61,3	108,4
Julho	20,0	10,5	97,0	26,7	42,8
Agosto	0,0	0,0	10,4	3,8	13,2
Setembro	0,0	0,0	0,0	0,0	7,1
Outubro	0,0	0,0	0,0	5,2	26,9
Novembro	0,0	3,2	1,5	3,0	3,4
Dezembro	10,9	7,1	14,9	13,9	26,9
Total	465,7	565,4	885,2	841,9	1208,1

Figura 2.2: Histograma da pluviometria no município de Caucaia, no período de janeiro de 2013 a fevereiro de 2016 (Fonte: Funceme, 2016).



## 2.2 Hidrogeologia

Segundo Brandão (1995), a área em estudo (Figura 2.1) é caracterizada geologicamente (Figura 2.3) pela ocorrência de terrenos cristalinos Pré-Cambrianos e coberturas sedimentares Cenozoicas. O cristalino, denominado Complexo Gnaíssico-Migmatíticos, é composto pela Unidade Canindé (com paragnaisses em níveis distintos de metamorfismo-migmatização, incluindo ortognaisses ácidos e rochas metabásicas) e Granitóides diversos (biotita-granitos, monzogranitos, sienitos, quartzomonzonitos e granitos profiríticos, alguns no mesmo espaço cartográfico) (CPRM, 2003). As coberturas sedimentares Cenozoicas são representadas pela: i) Formação Barreiras, sedimentos areno-argilosos, pouco ou não litificados; ii) Dunas, acumulação de sedimentos removidos da fase de praia pela deflação eólica, classificadas como dunas móveis (praias atuais) e dunas fixas (paleodunas);

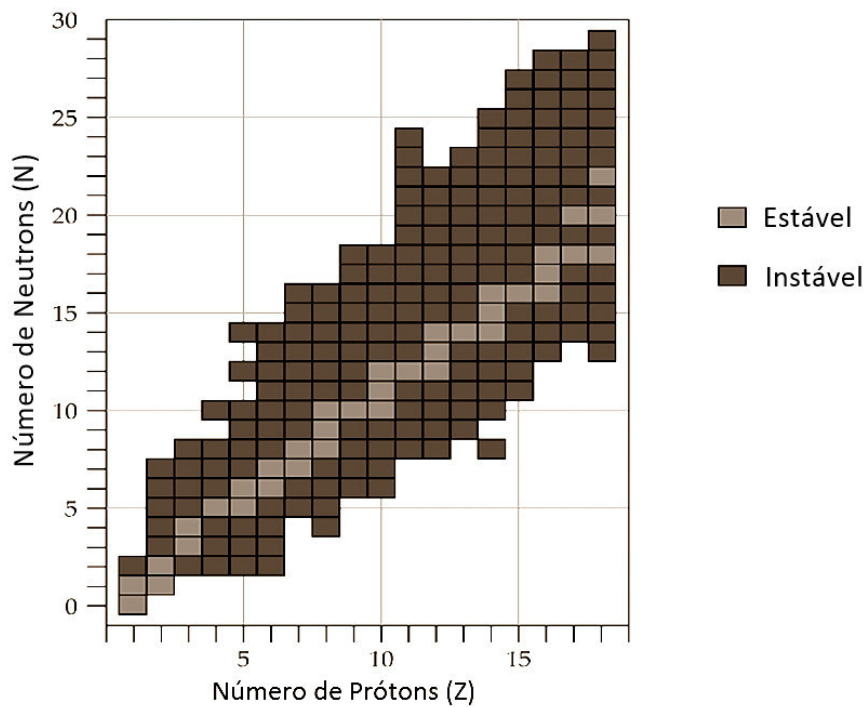
iii) Depósitos aluviais, areias argilosas, quartzosas e quartzfeldspáticas, conglomeráticas ou não, cascalhos e argilas orgânicas/fluvial, em parte com influência marinha (SANTIAGO *et al.*, 2007; CPRM, 2003).

Os poços amostrados estão localizados em dois diferentes contextos hidrogeológicos, explotando sistemas aquíferos distintos, por área; na costa, dominam as Dunas, que se apresentam como aquífero superior livre e repousam sobre os sedimentos da Formação Barreiras, e no interior predomina o Embasamento Cristalino. As dunas se constituem o melhor aquífero contribuindo substancialmente para o abastecimento de água; entretanto, são mais sujeitas à contaminação, por ser aquífero livre. No embasamento cristalino, a água subterrânea fica condicionada a uma porosidade secundária representada por fraturas e fendas, caracterizando os reservatórios como aleatórios e descontínuos, comumente chamados de “aquíferos fissurais” (LIRA, 2009). Nesse tipo de aquífero, a água, em função da falta de circulação e dos efeitos do clima semi-árido, é normalmente salinizada.

### 3 FUNDAMENTOS DE HIDROLOGIA ISOTÓPICA

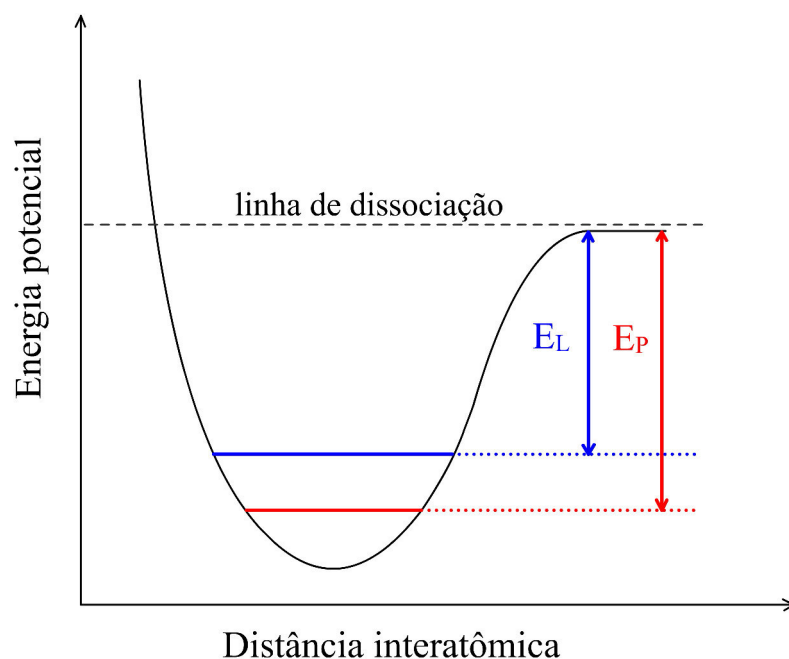
Isótopos são núclídeos que possuem o mesmo número de próton (ou número atômico) ( $Z$ ) e diferentes números de nêutrons ( $N$ );, conseqüentemente, diferente número de massa ( $A$ ), que é definido pela soma de prótons e nêutrons ( $A = Z + N$ ). Eles são classificados em estáveis e instáveis ou radioativos, dependendo do balanço entre os números de prótons e neutrons no núclídeo, como mostra a carta de núclídeos (Figura 3.1), para  $Z$  de 1 a 19. Quando a relação do número de prótons e de nêutrons não é adequada para manter a estabilidade nuclear, tem-se o isótopo radioativo que se transforma em outro núclídeo, decaindo até atingir a estabilidade; durante o decaimento há emissão de partículas alfa, beta ou de radiação gama. Como o decaimento é dependente do tempo, esse tipo de isótopo pode ser utilizado como um marcador temporal.

Figura 3.1: Ilustração da Carta de núclídeos, com  $Z$  de 1 a 19 e  $N$  de 0 a 29. Os elementos estáveis seguem a relação  $Z/N \approx 1$ ; quando há uma desvantagem de neutrons em relação a prótons ocorre um aumento da repulsão coulombiana dentro do núcleo que passa a competir com a interação nuclear atrativa. Essa competição é responsável em grande parte pela instabilidade nuclear (Modificado de Sprawls, 1995)



No entanto, os isótopos estáveis de um elemento, apesar de não se transformarem em outros núclídeos emitindo radiação, podem sofrer mudanças relativas às suas massas através de processos físicos e químicos. Esses processos são chamados de fracionamento isotópico, que resultam no enriquecimento ou empobrecimento do isótopo mais pesado (raro) em relação ao mais leve (abundante); o mesmo pode ocorrer a nível molecular (MCNAUGHT & WILKINSON, 1997), que definem os isotopólogos, moléculas formadas pelos mesmos elementos químicos mas apresentam massas distintas, ou seja, moléculas que diferem apenas na composição isotópica. Os fracionamentos isotópicos entre moléculas podem ser explicados pelas diferenças nas suas energias de dissociação. As moléculas que contêm isótopos pesados são mais estáveis, isto é, têm uma maior energia de dissociação do que moléculas com isótopos mais leves (Figura 3.2), e conseqüentemente apresentam uma maior dificuldade ao fracionamento isotópico. As diferentes composições isotópicas das moléculas garantem propriedades específicas aos isotopólogos, tornando possível a utilização de isótopos estáveis como excelentes traçadores para as mais diversas situações.

Figura 3.2: Energia potencial versus distância interatômica para isótopos estáveis de uma molécula, que com composição isotópica mais pesada ( $E_P$ ) apresenta uma maior energia de dissociação, tornando-se mais estável e menos propensa ao fracionamento isotópico; enquanto que a molécula com isótopos mais leves ( $E_L$ ) sofre mais facilmente fracionamento isotópico (Modificado de Clark e Fritz (1997)).



No contexto hidrogeológico, os isótopos são usados como traçadores naturais, permitindo, através de técnicas nucleares aplicadas, obter informações relevantes sobre o comportamento dinâmico da água. Os mais utilizados em estudos de interação água/rocha são os isótopos de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ (D),  $^3\text{H}$ (T)), carbono ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ), nitrogênio ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ), oxigênio ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) e enxofre ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ), pois participam na maioria das reações hidrogeológicas (FRITZ & FONTES, 1980).

Oxigênio-18 e deutério são estáveis e fazem parte da molécula de água, fornecendo dados sobre o ciclo hidrológico, tais como: origem, evaporação, infiltração e fluxo. O carbono, apesar de não ser um elemento constituinte da molécula de água, encontra-se presente na atmosfera na forma de  $\text{CO}_2$  e na água, dissolvido, na forma de  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  através das reações:



Os isótopos de carbono, carbono-14 (radiativo) e carbono-13 (estável), são utilizados respectivamente para datar amostras de águas subterrâneas antigas e auxiliar nas correções das datações, respectivamente. O carbono-13 também pode fornecer informações sobre a interação da água com o solo ou com as rochas, do sistema aquífero.

### 3.1 Oxigênio-18 e Deutério

A molécula de água é constituída por dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio; entretanto, nem todos os átomos de hidrogênio e de oxigênio são iguais, ocorrem em diferentes formas isotópicas. O oxigênio possui três isótopos estáveis:  $^{16}\text{O}$  (99,763%),  $^{17}\text{O}$  (0,0375%) e  $^{18}\text{O}$  (0,1999%) (GARLICK & WEDEPOHL, 1969); enquanto o hidrogênio, dois estáveis:  $^1\text{H}$  (99,9844%),  $^2\text{H}$  (0,0156%) e um radioativo  $^3\text{H}$  ( $10^{-18}\%$ ) (WAY *et al.*, 1950). A maioria das moléculas de água é formada pelos isótopos leves  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  e uma pequena parte é formada com isótopos estáveis pesados, sendo as principais formas:  $\text{HD}^{16}\text{O}$  e  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (TERWEY, 1984).

As medidas dos isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio são feitas com Espectrômetro

de Massa, no qual se determina a variação da composição isotópica de cada elemento em relação ao padrão SMOW (*Standard Mean Ocean Water*. Craig, 1961b). A composição isotópica é definida pela razão (R) do isótopo mais pesado pelo mais leve ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) e (D/H) e sua variação, também chamada fracionamento isotópico ou concentração isotópica, é dada por:

$$\delta(\text{‰}) = \left( \frac{R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrao}}}{R_{\text{padrao}}} \right) \cdot 10^3 = \left( \frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{padrao}}} - 1 \right) \cdot 10^3 \quad (3.3)$$

O fracionamento isotópico representa o enriquecimento ( $\delta > 0$ ) ou empobrecimento ( $\delta < 0$ ) do isótopo pesado da amostra em relação ao padrão, sendo expresso, por convenção, em partes por mil (‰), pois normalmente apresenta valores na ordem  $10^{-3}$ . Ele é produzido por processos físico-químicos, que estão associados a um efeito termodinâmico ou cinético. O fracionamento relacionado ao efeito termodinâmico ocorre em situações de equilíbrio químico, enquanto que o cinético é relativo a processos físicos e reações biológicas (MARTINELLI *et al.*, 2009). Na década de 1960, após analisar cerca de 400 amostras de águas meteóricas a nível global, Craig (1961a) encontrou uma importante relação entre as concentrações isotópicas de deutério e oxigênio-18:

$$\delta\text{D} (\text{‰}) = 8 \delta^{18}\text{O} (\text{‰}) + 10 \quad (3.4)$$

A equação (3.4) foi denominada de Reta Meteórica Mundial (GMWL - *Global Meteoric Water Line*), que posteriormente foi aprimorada por Rozanski (1993), aumentando sua precisão em relação ao VSMOW; novo SMOW (*Standard Mean Water*) produzido em Viena.

$$\delta\text{D} (\text{‰}) = 8,17 (\pm 0,07) \delta^{18}\text{O} (\text{‰}) + 11,27 (\pm 0,65) \quad (3.5)$$

A composição isotópica das águas subterrâneas depende de parâmetros geográficos (altitude, latitude, distância dos oceanos ou continentalidade), mas não dependem de fatores sazonais; apresenta características isotópicas das águas de chuvas, desde que não haja



evaporação antes da infiltração e que a infiltração não seja proveniente de reservatórios superficiais.

Na água, o fracionamento isotópico é ocasionado principalmente por processos de mudanças de fase como evaporação e condensação, que são discutidos a seguir.

### 3.1.1 Evaporação

No processo de evaporação, o vapor gerado é constituído principalmente por isótopos leves das moléculas de água, enquanto que a fase líquida remanescente torna-se enriquecida em isótopos pesados, portanto, ocorrendo fracionamento. Esse processo é um importante indicador de processo de salinização de águas subterrâneas, uma vez que a perda da água por evaporação produz um aumento nas concentrações de sais da água remanescente. Ele pode ser identificado através da comparação do coeficiente angular da relação  $\delta D$  versus  $\delta^{18}O$  com o da Reta Meteorica Mundial; se o coeficiente for menor que 8, as águas sofreram processo de evaporação.

### 3.1.2 Condensação

Estimada pelo modelo de Rayleigh, a condensação é um processo de equilíbrio termodinâmico, no qual o vapor de água na nuvem fica progressivamente empobrecido em isótopos pesados, originando chuvas com diferentes concentrações isotópicas devido à condensações sucessivas. As variações das concentrações isotópicas das águas da chuva são caracterizadas por parâmetros físicos e meteorológicos, que produzem efeitos específicos: temperatura (Efeito de Temperatura), latitude (Efeito de Latitude), distância da costa (Efeito Continental), quantidade de chuva (Efeito de Quantidade), altitude (Efeito de Altitude) e período do ano (Efeito Sazonal).

#### (i) Efeito Temperatura

Ao analisar águas de chuvas de vários locais com temperaturas médias anuais que variavam de  $-50^{\circ}C$  até  $+25^{\circ}C$ , Dansgaard (1964) observou a existência de uma relação linear entre os valores médios anuais da temperatura (T) local e as concentrações isotópicas de oxigênio-18 e deutério, satisfazendo as equações:

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = 0,69 (\text{‰}) T (\text{°C}) - 13,6 (\text{‰}) \quad (3.6)$$

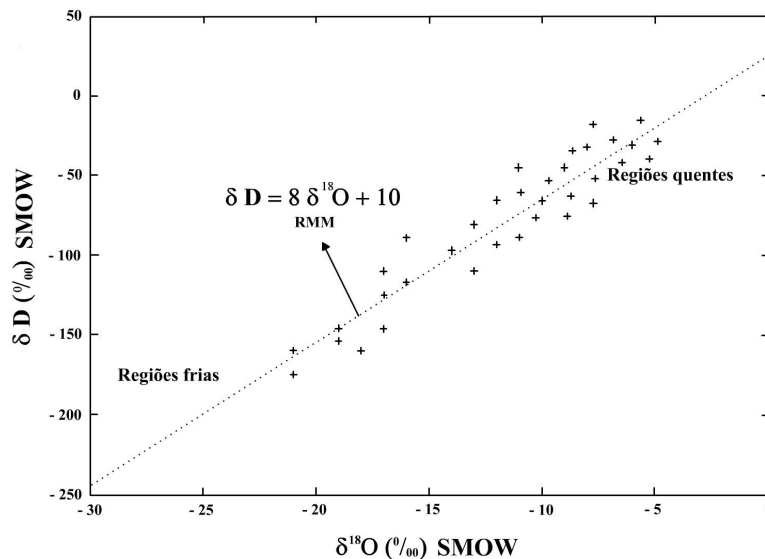
$$\delta\text{D} (\text{‰}) = 5,6 (\text{‰}) T (\text{°C}) - 100 (\text{‰}) \quad (3.7)$$

No processo de condensação, com a diminuição da temperatura, a massa de ar perde umidade quando cai sob forma de chuva, liberando os isótopos mais pesados e tornando-se empobrecida em oxigênio-18 e deutério. No processo inverso, na evaporação, o enriquecimento isotópico ocorre com o aumento da temperatura, de acordo com as relações lineares indicadas pelas equações (3.6) e (3.7). O Efeito Temperatura também é um importante indicador de temperatura atmosférica em tempos passados, quando analisada a composição isotópica de paleoáguas, identificada por medidas de carbono-14 (SANTIAGO *et al.*, 2008).

### (ii) Efeito de Latitude

O Efeito de Latitude é caracterizado por produzir variações nos valores médios de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  das chuvas em várias partes do globo, com tendência a valores maiores nos trópicos e menores nas regiões polares (MARTINELLI *et al.*, 2009). Esse efeito pode ser explicado pelo Efeito Temperatura, visto que o aumento da latitude ocorre à medida que se aproxima das regiões polares e conseqüentemente há diminuição de temperatura, acarretando o processo de condensação, através do qual a massa de ar fica empobrecida em oxigênio-18 e deutério; assim, os menores valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  se encontram nas regiões polares por conta da baixa temperatura e os maiores valores, nos trópicos devido à alta temperatura, obedecendo às equações (3.6) e (3.7). A Figura 3.3 mostra as variações de  $\delta\text{D}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  das regiões polar (fria) à tropical (quente), utilizando a Reta Meteórica Mundial (RMM) como referência.

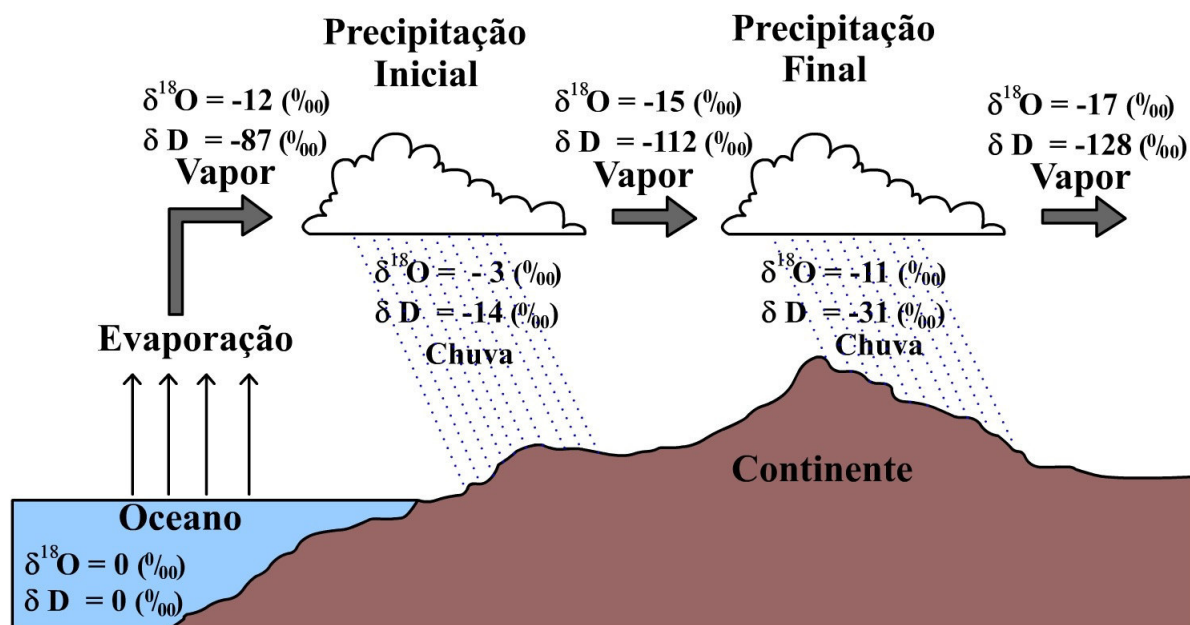
Figura 3.3: Efeito de Latitude. Os trópicos (regiões quentes) apresentam valores maiores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  e as regiões polares (mais frias), valores menores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  (Modificado de Ferreira, 2008).



### (iii) Efeito Continental

O Efeito Continental é observado quando as massas de ar se deslocam do mar em direção ao continente, fazendo com que as precipitações ao longo das regiões continentais fiquem progressivamente mais empobrecidas em isótopos pesados em relação à região marítima. Santiago (1984) verificou esse efeito, analisando os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de amostras de água de chuvas em quatro estações meteorológicas localizadas em Fortaleza (amostragem a 10 km de distância da costa), Pentecostes (50 km de distância da costa), Inhuporanga (63 km de distância da costa) e Paramoti (75 km de distância da costa); os valores médios de  $\delta^{18}\text{O}$  observados em cada estação (Fortaleza: -1,7; Pentecostes: -2,2; Inhuporanga: -2,7 e Paramoti: -3,0) mostraram um gradativo empobrecimento da concentração de oxigênio-18 em relação à costa. A Figura 3.4 mostra a ilustração do Efeito Continental, para o oxigênio-18 e deutério.

Figura 3.4: Fracionamento isotópico progressivo da água de chuva pelo Efeito Continental (dados baseados em Hoefs, 1997 e Coplen *et al.*, 1983).



#### (iv) Efeito de Quantidade

Descrito pela primeira vez por Dansgaard (1964), o Efeito de Quantidade mostra que os valores  $\delta\text{D}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  diminuem com o aumento da intensidade da chuva, ou seja, em uma tempestade há uma redução considerável das concentrações isotópicas pesadas.

#### (v) Efeito de Altitude

Esse efeito produz uma relação inversa da concentração de isótopos pesados com a altitude; portanto, há empobrecimento de oxigênio-18 e deutério com o aumento da altitude. Ele está diretamente relacionado com os efeitos de evaporação, temperatura e quantidade. Frischkorn *et al.* (1990) observaram esse efeito na Chapada do Araripe, verificando uma variação de 0,02 ‰ na concentração de oxigênio-18 a cada 100 m de altitude.

#### (v) Efeito Sazonal

Outro efeito considerado no fracionamento isotópico de águas meteóricas é o Efeito Sazonal, que relaciona os hemisférios norte e sul com os períodos inverno/verão; no inverno observa-se um empobrecimento das espécies isotópicas mais pesadas principalmente no hemisfério norte devido às suas baixas temperaturas nesse período.

## 3.2 Isótopos de Carbono

O carbono está inserido em vários processos bioquímicos no sistema terrestre, seguindo um ciclo que passa pela atmosfera, litosfera, hidrosfera e biosfera. Isso o torna um excelente parâmetro para complementar os estudos envolvendo recursos hídricos, desde águas meteóricas à subterrâneas, assim como suas interações com o meio.

### 3.2.1 Ciclo do Carbono-13

O carbono apresenta dois isótopos estáveis: o carbono-12 ( $^{12}\text{C}$ ), com maior abundância na natureza (98,89%); e o carbono-13 ( $^{13}\text{C}$ ), com menor abundância (1,11%). Alguns processos naturais e ou antrópicos são capazes de alterar a relação  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , fazendo com que o carbono-13 fique enriquecido ou empobrecido em relação ao carbono-12, acarretando assim o fracionamento do  $\delta^{13}\text{C}$ .

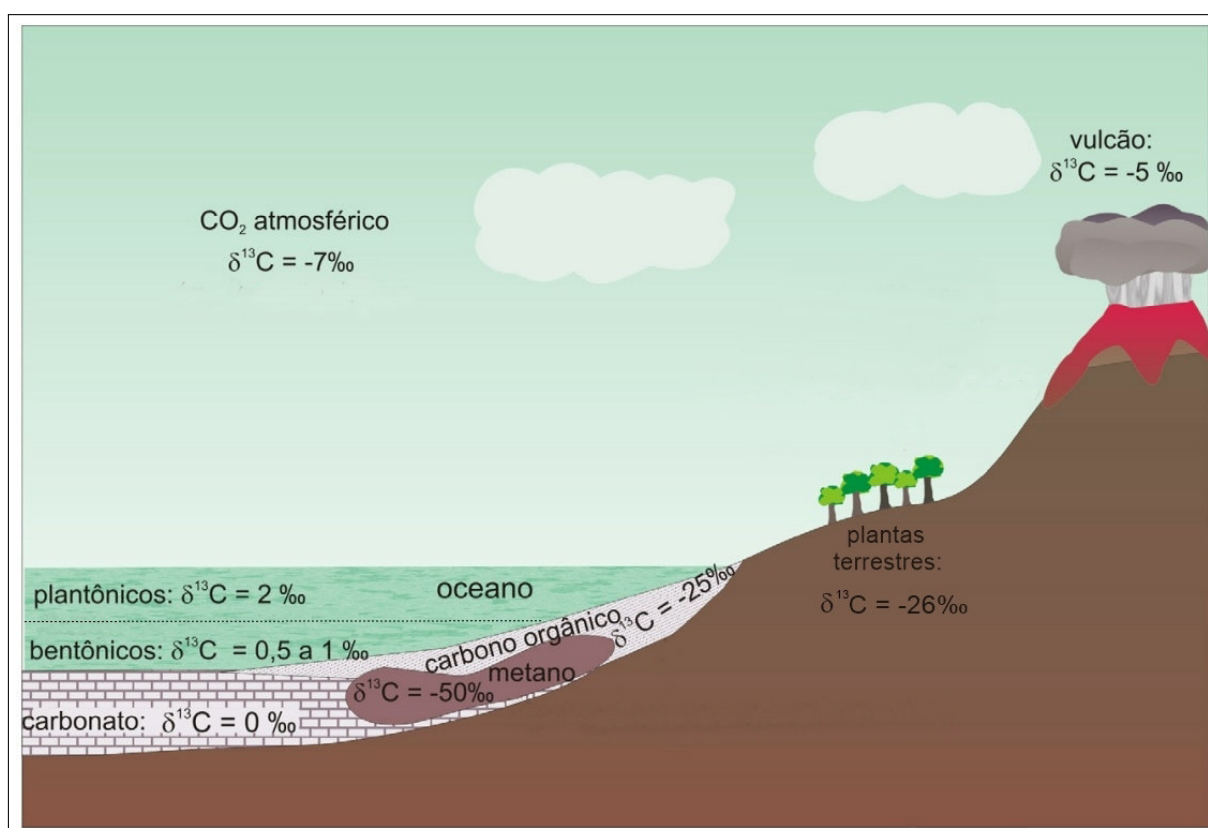
Durante o percurso da água meteórica até o aquífero ocorrem trocas isotópicas de carbono, principalmente quando ela interage com solos ricos em matéria orgânica e com rochas carbonáticas; é possível obter informações relevantes que tragam memória da percolação da água. Tem-se, um exemplo, quando o gás carbônico  $\text{CO}_2$  produzido na atmosfera entra em contato com a água, gera o ácido carbonico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), que por sua vez interage com as rochas do sistema aquífero liberando íons de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) nas águas subterrâneas.

Segundo Rodrigues & Fauth (2013), os principais reservatórios terrestres de carbono são: a matéria orgânica, os carbonatos sedimentares e o manto da Terra. Cada um desses reservatórios possui uma assinatura isotópica de carbono-13 específica, sendo possível identificá-la quando a água interage com um (ou mais) deles, uma vez que a informação é carregada pela água. O ciclo do carbono-13 com suas principais assinaturas é apresentado na Figura 3.5.

Quanto ao solo, o tipo de vegetação existente na superfície influencia diretamente no valor do  $^{13}\text{C}$ , isso se deve ao fato do carbono orgânico ( $^{12}\text{C}$ ), presente no solo, depender do tipo de metabolismo feito pela planta durante a absorção do carbono atmosférico, o que implica na variação da razão  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , acarretando diferentes fracionamentos de  $\delta^{13}\text{C}$ . Os solos com vegetação do tipo plantas lenhosas (metabolismo C3) são mais empobrecidos

em  $\delta^{13}\text{C}$  em relação aos solos com plantas do tipo gramíneas (metabolismo C4). Dados da literatura (RODRIGUES E FAUTH, 2013; CARREIRA *et al.*, 2007) indicam que os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  das plantas C3 variam de  $-32\text{‰}$  a  $-22\text{‰}$ , com uma média de  $-26\text{‰}$ ; das plantas tipo C4, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variam de  $-9\text{‰}$  a  $-17\text{‰}$ , com média de  $-13\text{‰}$ . Mendonça *et al.* (2010) identificaram na cidade de Juazeiro do Norte, Estado do Ceará, um valor médio de  $\delta^{13}\text{C}$  em torno de  $-23\text{‰}$ .

Figura 3.5: Valore médios de carbono-13 na natureza. (Adaptado de Rodrigues e Fauth (2013)).

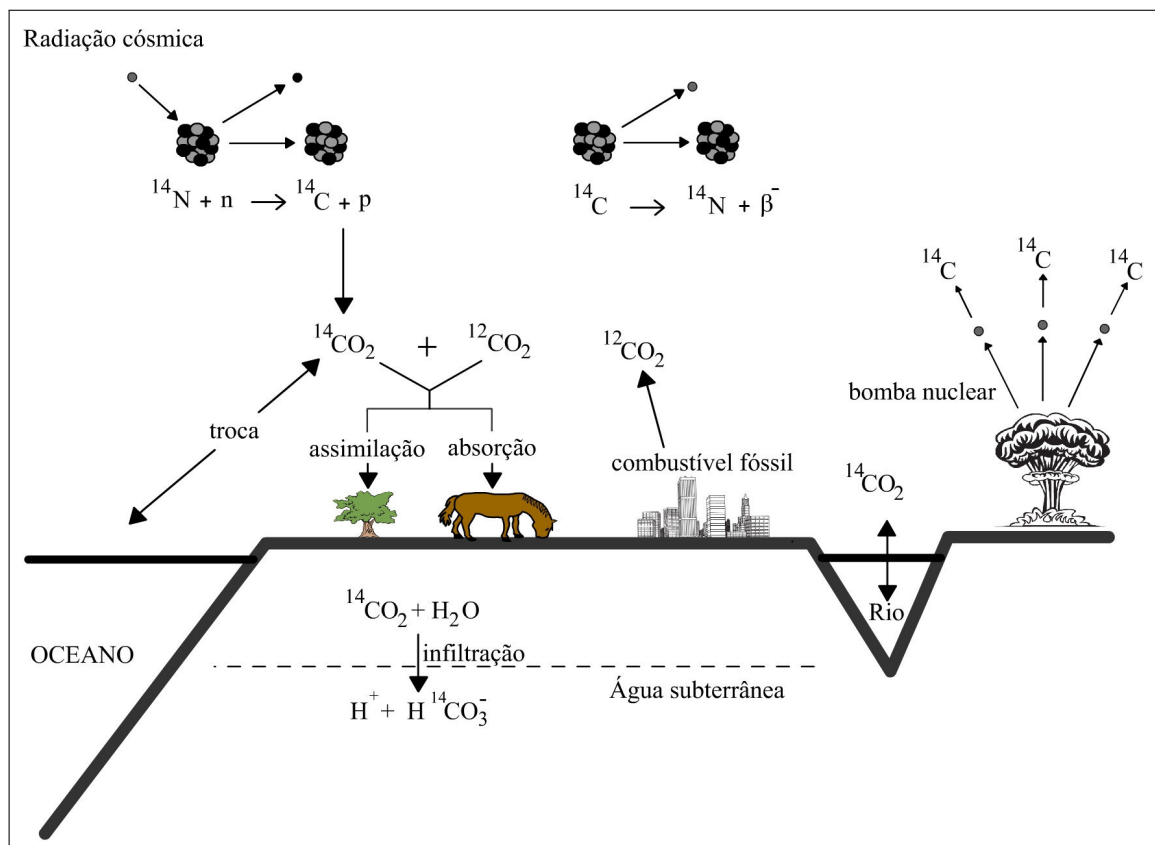


### 3.2.2 Ciclo do Carbono-14

O processo de formação do carbono-14 começa na alta atmosfera, que é constantemente bombardeada por partículas nucleares de alta energia provenientes da radiação cósmica, do espaço sideral. A maior parte dessas partículas são prótons, que ao se chocarem com os átomos presentes na atmosfera arrancam nêutrons de seus núcleos. Esses nêutrons, por sua vez, colidem com os nuclídeos atmosféricos, produzindo o radioisótopo carbono-14 através das reações:  $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$  e  $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ . A terceira reação é

a mais comum devido ao  $^{14}\text{N}$  ser o elemento mais abundante na atmosfera terrestre e ter a maior secção de choque (1,78 bars) (OIKAWA, 1978). O  $^{14}\text{C}$  resultante se oxida, formando a molécula de dióxido de carbono radioativa  $^{14}\text{CO}_2$ , que é absorvida por animais e assimilada por plantas através do processo de fotossíntese. Nas águas superficiais e subterrâneas, o  $^{14}\text{C}$  encontra-se na forma de  $\text{CO}_2$  e dissolvido na forma de carbonato e bicarbonato como mostram as equações (3.1) e (3.2). A Figura 3.6 mostra o ciclo do carbono-14; sua formação, distribuição na natureza, decaimento em  $^{14}\text{N}$  e a influência dos fatores antropogênicos.

Figura 3.6: Ciclo de carbono-14. (Adaptado MOOK, 2000).



Apesar do  $^{14}\text{C}$  ser um isótopo radioativo ( $T_{1/2} = 5730$  anos), que decai em nitrogênio através da emissão de uma partícula  $\beta^-$ :



ele está sendo constantemente produzido e, conseqüentemente, sendo absorvido pelos organismos vivos. Por isso, o radiocarbono está presente no ciclo global do carbono, juntamente com os isótopos estáveis de carbono ( $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ ), nas seguintes proporções:  $^{12}\text{C} : 98.9\%$ ,  $^{13}\text{C} : 1.1\%$  e  $^{14}\text{C} : 10^{-10}\%$  (BOLLENBACHER *et al.*, 2002, YIM & CARON, 2005).

No entanto, a concentração de carbono-14 na atmosfera vem sofrendo variações ao longo dos anos por conta de fatores naturais e antropogênicos. Os dois principais fatores naturais que contribuem para essa variação são: as flutuações da intensidade do campo magnético da Terra e a atividade solar (DIAS, 2006); eles estão inversamente relacionados com a formação do radiocarbono; ou seja, o aumento desses fatores acarreta uma diminuição dos raios cósmicos em relação a Terra, reduzindo a produção de  $^{14}\text{C}$ . Segundo Oikawa (1978), fenômenos de vulcanismo são outros fatores naturais, a nível local, que alteram a concentração isotópica do carbono-14 na atmosfera de suas vizinhanças. A estimativa da produção natural de radiocarbono é de 1500 TBq por ano (UNSCEAR, 2000).

Os fatores antropogênicos que influenciaram fortemente a variação da concentração do radiocarbono na atmosfera são o Efeito Suess e os testes nucleares. O Efeito Suess (SU-ESS, 1955), que remonta ao período da Revolução Industrial, é marcado pela liberação de grande quantidade de dióxido de carbono não radioativo na atmosfera, decorrente da queima de combustível fóssil, produtos derivados de petróleo e de carvão. Esse efeito provocou a redução da atividade específica atual de  $^{14}\text{C}$  em relação a existente antes do período da Revolução Industrial. Em contrapartida, os efeitos ocasionados pelos testes de bombas nucleares levaram a um aumento significativo de radiocarbono. Unscear (2000) concluiu que as explosões nucleares produziram cerca de 210.000 TBq de radiocarbono, correspondendo aproximadamente a 140 anos de produção natural (DIAS, 2006).

### 3.2.3 Princípio de Datação

O princípio de datação por  $^{14}\text{C}$ , proposto por Willard Frank Libby, é baseado no fato desse radioisótopo estar sendo constantemente produzido e absorvido pelos organismos vivos durante sua existência. Isso garante o equilíbrio do conteúdo de  $^{14}\text{C}$  desses organis-



mos com o meio exterior (atmosfera); apresentando, ambos, a mesma atividade específica inicial  $A_0$ . A partir do momento que o material vivo morre a quantidade de radiocarbono diminui, por ser instável, pois decai em função do tempo e não havendo mais absorção por respiração, desfaz-se o equilíbrio com a atmosfera, é quando então, começa a funcionar o “relógio radioativo”. Para saber a quanto tempo um organismo morreu, basta medir a quantidade de  $^{14}\text{C}$  restante nesse organismo. Isso é possível determinar, conhecendo a meia-vida desse radioisótopo, uma vez que sua atividade específica  $A$ , após um tempo  $t$ , decai exponencialmente de acordo com a equação:

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (3.9)$$

O cálculo da idade de uma amostra contendo radiocarbono, expresso em anos, é feito por:

$$t(\text{anos}) = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A} = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{A_0}{A} = 8033 \cdot \ln \frac{A_0}{A} \quad (3.10)$$

O fator  $\lambda$  é a constante de decaimento e pode ser substituído pela meia-vida ( $T_{1/2}$ ); a partir da equação (3.9),  $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$ .

A meia-vida representa o tempo necessário para que a atividade específica de uma amostra se reduza à metade de sua atividade inicial. No caso do radiocarbono, convencionou-se usar a meia-vida de 5568 anos em vez da correta, 5730 anos. Essa diferença produz um erro de aproximadamente 3 % no cálculo de idades, que é insignificante considerando as incertezas metodológicas e estatísticas (SANTIAGO *et al.*, 2008).

O problema central no método de datação por radiocarbono é conhecer o valor de  $A_0$ , que não é possível a partir de amostras atuais, por conta das variações de  $\delta^{14}\text{C}$  na atmosfera sofridas no decorrer dos anos; principalmente nos períodos de testes nucleares e da industrialização. Isso fez com que pesquisadores buscassem por valores de  $A_0$  antes desses períodos, recorrendo a análise de anéis de árvores (Dendrocronologia). Assim, foi fabricado um padrão artificial, um ácido oxálico, que teve sua atividade específica ( $A_{0(\text{padrao})}$ ) definida depois de ser comparado com amostras de madeira antes do início da era industrial (1850), e corrigida posteriormente, por um fator de 0,95, para o ano

de 1950, quando iniciou o período dos testes nucleares. A atividade específica absoluta do ácido oxálico ( $A_{0(\text{padrao})}$ ) foi de 14,24 dpm/g (decaimentos por minuto por grama de carbono), e a atividade corrigida foi de aproximadamente 13,6 dpm/g (OIKAWA, 1978).

Para facilitar comparações interlaboratoriais a qualquer tempo, as idades de radiocarbono devem ser padronizadas de acordo com as convenções estabelecidas internacionalmente; com isso, a equação (3.10) deve ser reescrita em função do padrão:

$$t \text{ (anos)} = 8033 \cdot \ln \frac{0,95 A_{0(\text{padrao})}}{A} = 8033 \cdot \ln \frac{13,6}{A} \quad (3.11)$$

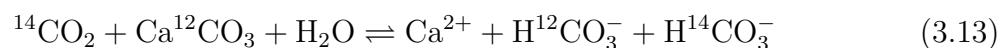
Os valores obtidos de (3.11) são expressos em “anos antes do presente” ou anos BP (*Before Present*), onde o “presente” se refere ao ano de 1950. Também se passou a utilizar o termo Percentagem de Carbono Moderno ou pMC (*Percentage of Modern Carbon*) para representar a atividade específica de uma amostra em relação do padrão:

$$\text{pMC} = \frac{A}{0,95 A_{0(\text{padrao})}} \cdot 100\% \quad (3.12)$$

Neste caso, 100 pMC corresponde à atividade da atmosfera no ano de 1950.

### 3.2.4 Datação de Águas Subterrâneas

Inicialmente proposta por Münnich (1957), a datação de amostras de águas subterrâneas pelo método de  $^{14}\text{C}$  apresenta maior complexidade em relação à datação de materiais orgânicos, pois o carbono dissolvido na água, na forma de carbonatos e bicarbonatos, não vem exclusivamente da atmosfera, podendo ser originado de várias fontes. Segundo Wallick (1973), o carbono dissolvido em águas subterrâneas se apresenta como uma mistura de carbono recente com carbono velho (livre de  $^{14}\text{C}$ ); onde o carbono recente é originado da atmosfera, da respiração das plantas e da decomposição da matéria orgânica; e o carbono velho surge da dissolução de rochas, devido à interação com a água. Essa mistura (carbono velho e recente) pode ser vista através da reação de troca (3.13), na qual o carbono proveniente do  $\text{CO}_2$  biogênico interage com o carbono de uma rocha (carbonato de cálcio ou calcita) presente no sistema aquífero.



O fato de ter uma contribuição de carbono isento de  $^{14}\text{C}$ , mostrado na equação (3.13), produz um efeito de diluição, reduzindo a atividade inicial  $A_0$  da amostra. Isso faz com que a água apresente uma idade mais antiga do que é realmente, não podendo aplicar diretamente a equação (3.11). Faz-se necessário, então, uma correção na atividade inicial da amostra com o objetivo de obter um valor de idade mais exato. Para isso, utiliza-se um fator de correção  $Q$  e a equação (3.11) definida com esse fator é expressa pela equação:

$$t \text{ (anos)} = 8033 \frac{Q \cdot 13,6}{A} \quad (3.14)$$

Vários modelos específicos de correção foram desenvolvidos por diversos autores, dentre eles destacam-se os de Ingerson e Pearson (1964), Tamers (1975) e Vogel (1970), que são discutidos a seguir.

### (i) Modelo de Pearson

O Modelo de Pearson, também chamado Modelo Isotópico, utiliza a relação dos isótopos estáveis de carbono ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) para determinar o valor da atividade inicial do radiocarbono em amostras de águas subterrâneas. Isso é possível porque a concentração de  $^{13}\text{C}$  apresenta faixas diferentes para matéria orgânica e minerais.

Através do teor de  $^{13}\text{C}$  é possível determinar a principal origem do carbono dissolvido em um sistema aquoso, pois quando o carbono tem origem biogênica (proveniente da vegetação nos solos),  $\delta^{13}\text{C}$  é em torno de  $-25 \text{‰}$  e atividade de  $^{14}\text{C}$  próxima a 100 pMC. As medidas de  $^{13}\text{C}$  são feitas em relação ao padrão internacional PDB (calcário mineral da Formação PeeDee Belemnite da Carolina do Sul - Estados Unidos) e  $\delta^{13}\text{C}$  é expresso por:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{amostra}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrao}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrao}}} \cdot 10^3 \quad (3.15)$$

No entanto, quando no sistema aquoso, o carbono é de origem orgânica e mineral (da dissolução de rochas), os valores de  $^{13}\text{C}$  de origem biogênica ficam “enriquecidos” pela entrada de carbono resultante da dissolução de minerais carbonatados (calcita, por exemplo), que tem  $\delta^{13}\text{C}$  aproximadamente igual a 0 ‰ e atividade de  $^{14}\text{C}$  próximo a 0 pMC (livre de  $^{14}\text{C}$ ).

Considerando as contribuições do carbono orgânico e mineral, pode-se determinar, pelo modelo de Pearson, o fator de correção Q a partir da relação de mistura:

$$[\delta^{13}\text{C}]_{\text{amostra}} = Q \cdot [\delta^{13}\text{C}]_{\text{solo}} + x \cdot [\delta^{13}\text{C}]_{\text{minerais}} \quad (3.16)$$

Onde, x representa a fração de carbono proveniente dos minerais e  $\delta^{13}\text{C}$  representa a concentração de  $^{13}\text{C}$ . Como  $\delta^{13}\text{C} = 0$  para os minerais o fator de correção Q de acordo com este modelo é dado por:

$$Q = [\delta^{13}\text{C}]_{\text{amostra}} / [\delta^{13}\text{C}]_{\text{solo}} \quad (3.17)$$

Finalmente, a idade corrigida pelo Modelo de Pearson é dada pela expressão:

$$t = 8033 \cdot \ln(13,6/A) + 8033 \cdot \ln([\delta^{13}\text{C}]_{\text{amostra}} / [\delta^{13}\text{C}]_{\text{solo}}) \quad (3.18)$$

Sendo “A”, atividade específica do radiocarbono na amostra e  $[\delta^{13}\text{C}]_{\text{solo}} = -25$  ‰.

### (ii) Modelo de Tamers

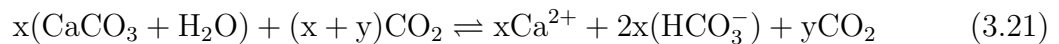
O Modelo de Tamers ou Modelo Hidroquímico utiliza a concentração de bicarbonatos dissolvidos na água para encontrar o fator de correção Q e conseqüentemente, a atividade inicial do radiocarbono na amostra. Admite-se que metade dessa concentração venha do  $\text{CO}_2$  biogênico e a outra metade, da dissolução de minerais. Portanto, o bicarbonato (contendo radiocarbono), que marca a idade da água, tem metade da atividade específica do radiocarbono da atmosfera, pelo efeito dos processos mostrados na reação (3.13). Nessas condições, determina-se o fator de correção por:

$$A_0(\text{água}) = \frac{1}{2} \cdot A_0(\text{CO}_2)_{\text{atm}} = Q \cdot A_0(\text{CO}_2)_{\text{atm}} \quad (3.19)$$

Onde,  $A_0(\text{CO}_2)$  é a atividade específica padrão da atmosfera ( $\approx 13,6$  dpm) e o fator de correção  $Q$  é igual a  $\frac{1}{2}$ . Logo, a idade é expressa por:

$$t(\text{anos}) = 8033 \cdot \ln\left(\frac{\frac{1}{2}A_0}{A}\right) = 8033 \cdot \ln\left(\frac{13,6}{A}\right) - 5568 \quad (3.20)$$

No entanto, o processo de dissolução do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e do  $\text{CO}_2$  atmosférico no aquífero não é tão simples como proposto por Tamers pois, além do bicarbonato, o  $\text{CO}_2$  também encontra-se dissolvido na água, sendo necessário determinar as concentrações de cada um e só assim obter, através de uma média ponderada, a atividade inicial de uma amostra de água subterrânea. Para isso, a equação (3.13) deve ser modificada para:



Onde,  $y$  é a concentração molar de  $\text{CO}_2$  livre e  $x$ , do combinado,  $\text{HCO}_3^-$ . Essas concentrações são obtidas por titulação no campo.

Neste caso, a atividade inicial do radiocarbono na água é dada pela média ponderada das atividades individuais:

$$A_0(\text{água}) = \frac{(x + y)A_0(\text{CO}_2) + xA_0(\text{CaCO}_3)}{2x + y} \quad (3.22)$$

Como a atividade de  $^{14}\text{C}$  é nula para  $\text{CaCO}_3$  (carbonatos antigos), então o fator de correção  $Q$  é dado por:

$$A_0 = [(x + y)/(2x + y)] \cdot A_0(\text{CO}_2) = Q \cdot A_0(\text{CO}_2)$$

$$Q = \frac{x + y}{2x + y} \quad (3.23)$$

Neste caso, a equação da idade deve ser calculada com:

$$t = 8033 \left[ \ln\left(\frac{13,6}{A}\right) + \ln\left(\frac{x+y}{2x+y}\right) \right] \quad (3.24)$$

### (iii) Modelo de Vogel

O Modelo de Vogel é baseado em uma aproximação empírica. Após medir mais de 100 amostras modernas de águas subterrâneas do noroeste da Europa (TANSEY *et al.*, 1989), Vogel propôs que a atividade inicial de águas modernas fosse considerada como sendo  $(85 \pm 5)$  % da atividade inicial do carbono moderno.

Para esse modelo, o fator de correção Q e a idade corrigida são dados por:

$$Q = 0,85 \pm 0,05 \quad (3.25)$$

$$t = 8033 \cdot \ln\left[\frac{(0,85 \pm 0,05) \cdot 13,6}{A}\right] \quad (3.26)$$

Segundo Tansey *et al.* (1989), esse modelo pode apresentar incertezas para regiões de climas áridos ou semi-áridos.

## 4 METODOLOGIA

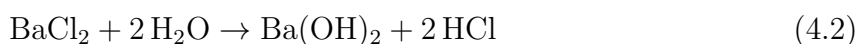
Os métodos utilizados para realização deste trabalho são descritos em cinco itens: trabalho de campo, análise isotópica, análise físico-química, modelagem computacional e tratamento de dados. A seguir, cada um deles é apresentado detalhadamente.

### 4.1 Trabalho de Campo

Em campo, foram coletadas 39 amostras de águas subterrâneas em poços localizadas em duas áreas, na costa e no interior, no município de Caucaia - Ceará. No local, foram realizadas medidas de pH e condutividade elétrica. As amostra da área na costa (Dunas) foram armazenadas em três recipientes diferentes: o primeiro, um frasco de 10 mL para análise bacteriológica, o segundo, um frasco de 20 mL para análise de isótopos estáveis (oxigênio-18, deutério e carbono-13) e o terceiro, uma garrafa de 1 litro para análise físico-química; as amostras do interior (Cristalino) seguiram o mesmo procedimento, e também foi coletado um botijão de 60 litros para obter o precipitado  $\text{BaCO}_3$  destinado à análise de carbono-14, que é obtido com o procedimento a seguir.

Após determinado o teor de  $\text{CO}_2$  e  $\text{HCO}_3^-$  dissolvidos nas amostras, é adicionado, no botijão, hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), aumentando o pH da amostra para valor  $> 9$ , e cloreto de bário  $\text{BaCl}_2$  para precipitar carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ).

As reações químicas para formação do precipitado são mostradas abaixo:



### 4.2 Análise Isotópica

Os isótopos ambientais utilizados neste trabalho foram oxigênio-18, deutério, carbono-13 e carbono-14. Os três primeiros são estáveis e foram analisados em dois diferentes laboratórios: i) Laboratório de Hidroquímica, Oxigênio-18 e Deutério do Departamento

de Física da Universidade Federal do Ceará, onde foram feitas as análises de oxigênio-18 e deutério; ii) Laboratório de Isótopos Estáveis (LAIS) do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, onde foram realizadas as análises de carbono-13. O carbono-14, que é radioativo (instável), foi analisado no Laboratório de Carbono-14 do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

#### 4.2.1 Oxigênio-18 e Deutério

As medidas simultâneas de oxigênio-18 e deutério das amostras de água foram realizadas em um espectrômetro de cavidade ressonante da Picarro (Picarro Inc., Sunnyvale, CA, USA), modelo L2130-*i*, com precisão de 0,10 ‰ para  $\delta^{18}\text{O}$  e 1,0 ‰ para  $\delta\text{D}$ , que utiliza a técnica de espectroscopia de cavidade ressonante ou CRDS (*Cavity Ring-Down Spectroscopy*) (CROSSON *et al.*, 2002; BRAND *et al.*, 2009), baseada na absorção óptica a laser, onde a amostra na forma de gás é introduzida em uma cavidade óptica e o coeficiente de absorção é medido. Os espectrômetros da Picarro utilizam uma fonte de laser de diodo sintonizável no infravermelho próximo, operando em torno da região espectral 1,39  $\mu\text{m}$  (BRAND *et al.*, 2009), e tem uma cavidade óptica composta por três espelhos de alta refletividade, com 99,99 % (LAFRANCHI, 2003). Essa configuração de três espelhos melhora a qualidade do sinal, pois reduz o ruído de leitura. A cavidade óptica, do modelo L2130-*i*, tem volume de aproximadamente 35  $\text{cm}^3$  e comprimento óptico efetivo acima de 20 km.

A análise dos isótopos estáveis oxigênio-18 e deutério, em amostras de água, através de espectroscopia de absorção a laser é possível pois as moléculas da água ( $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ,  $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ , etc), à temperatura ambiente e a baixa pressão na fase gasosa, apresentam espectros de absorção no infravermelho, por conta das suas transições ro-vibracionais. Cada espectro pode ser unicamente associado a uma molécula específica, o que possibilita determinar a abundância isotópica relativa na amostra (MERLIVAT e NIEF, 1967; MAJOUBE, 1971; MERLIVAT, 1978; BARKAN e LUZ, 2007; ELLEHOJ *et al.*, 2013; KERSTEL, 2004).

Comparada com outras técnicas de espectroscopia de absorção a laser, CRDS apresenta uma alta sensibilidade (VALLANCE, 2005), pois utiliza um extenso comprimento



efetivo de absorção, que pode chegar a vários quilômetros; nesse caso, determina-se a taxa de absorção (ao invés da intensidade total) da luz que circula na cavidade óptica ressonante, fornecendo as atenuações da cavidade numa escala absoluta (NAKAEMA, 2010), o que permite, por exemplo, a detecção de gases-traço na atmosfera (KEETER *et al.*, 2010).

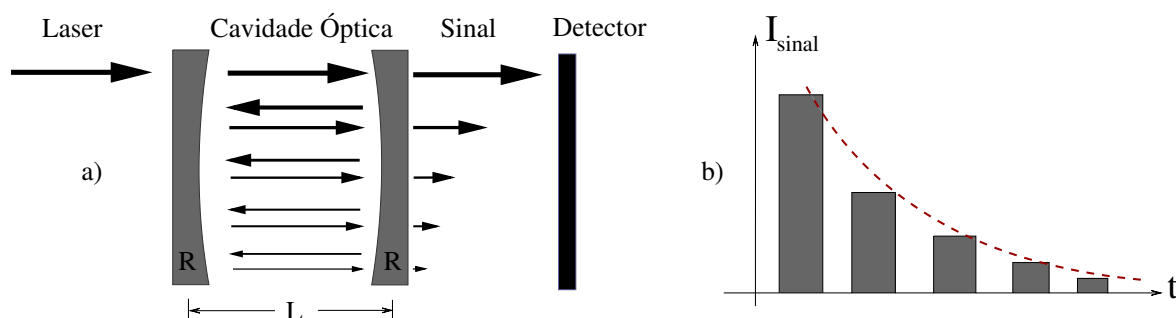
### • Fundamentos teóricos de CRDS

A técnica de CRDS, inicialmente estudada por Anderson *et al.* (1984), tem como princípio fundamental medir a taxa de decaimento da intensidade da luz dentro de uma cavidade óptica ressonante, que consiste de dois ou mais espelhos com alta refletividade, acima de 99,9%. O processo de medida é dividido em duas etapas: uma sem amostra e outra com amostra; essas etapas são discutidas a seguir.

#### (i) Sem Amostra

Primeiro, sem amostra, emite-se um pulso de laser dentro da cavidade, que depois é interrompido. No interior da cavidade, o laser fica confinado, sendo refletido pelos espelhos várias vezes, fazendo ciclos. Ao entrar em contato com o espelho de saída, a luz é refletida, mas ocorre a fuga de uma pequena fração da luz, na forma de sinal, que é monitorado por um fotodetector de resposta rápida, localizado atrás do espelho (Figura 4.1-a). A intensidade desse sinal decai com o tempo que o laser permanece confinado na cavidade, como mostra a Figura 4.1-b.

Figura 4.1: a) Ilustração da técnica CRDS na cavidade sem amostra; b) decaimento exponencial da intensidade do sinal em função do tempo, na cavidade sem amostra.



Para medir o decaimento da intensidade da luz dentro da cavidade é necessário conhecer o tamanho da cavidade ( $L$ ) e o coeficiente de reflexão dos espelhos ( $R$ ). A perda da intensidade da luz, de um pulso com intensidade  $I$  que atravessa a cavidade vazia (sem amostra), é  $dI = IR - I = -I(1 - R)$  e o tempo que a luz leva para percorrer a cavidade é  $dt = L/c$ . Assim, a taxa de decaimento da intensidade do sinal, durante todo evento, é dado por:

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{I(1 - R)}{L/c} \quad (4.4)$$

Resolvendo a equação 4.4, tem-se:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\frac{c(1 - R)}{L} \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$I(t) = I_0 e^{-tc(1-R)/L} \quad (4.5)$$

Onde,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $I_0$  é a intensidade inicial. Define-se o tempo de *ring-down*, tempo de decaimento, na cavidade vazia, como:

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1 - R)} \quad (4.6)$$

Onde,  $\tau_0$  depende do comprimento de onda ( $\lambda$ ) do laser emitido (TAN *et al.*, 2004) e corresponde ao tempo médio que os fótons irão sobreviver dentro da cavidade (NAKAMA, 2010); logo, a distância efetiva que a luz percorre no interior da cavidade vazia equivale a  $L_{ef} = c\tau_0 = L/(1 - R)$ . Substituindo  $(1-R)/L$  por  $1/\tau_0$  na equação (4.5), tem-se:

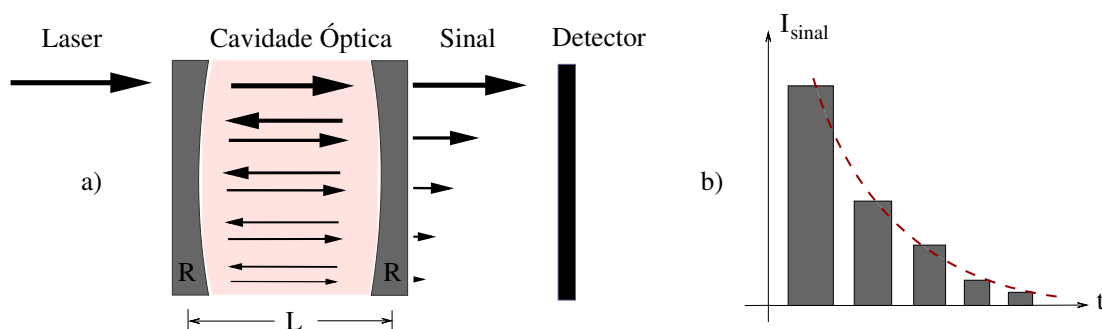
$$I(t, \lambda) = I_0 e^{-t/\tau_0(\lambda)} \quad (4.7)$$

A equação (4.7) fornece o sinal de luz no fotodetector, em função do tempo e do comprimento de onda do laser, para a cavidade vazia.

### (ii) Com Amostra

No primeiro caso, quando não há amostra dentro da cavidade óptica, o decaimento da intensidade da luz deve-se apenas ao grau de refletividade dos espelhos. Quando a cavidade é preenchida com uma amostra na forma de gás, o decaimento está associado tanto ao grau de refletividade quanto à absorção de luz pela amostra. Assim, os sinais detectados vão ser menores (Figura 4.2-a) e o tempo de decaimento mais curto em relação ao caso sem amostra, como mostra a Figura 4.2-b.

Figura 4.2: a) Ilustração da técnica CRDS para cavidade com amostra; b) decaimento exponencial da intensidade do sinal em função do tempo, para cavidade com amostra.



Como há um gás absorvente dentro da cavidade, um pulso de intensidade  $I$ , que viaja de um espelho a outro, experimenta uma absorbância  $A_c$ . Isso fornece uma equação para o decaimento da intensidade da luz (BALSLEV-CLAUSEN, 2011):

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{IA_c}{L/c} \quad (4.8)$$

Além da absorção, há perda da intensidade da luz devido à refletividade do espelho, de acordo com a equação (4.4). Portanto, a taxa de decaimento total é expressa pela soma das duas contribuições:

$$\frac{dI_{\text{total}}}{dt} = \frac{dI_{\text{abs}}}{dt} + \frac{dI_{\text{ref}}}{dt} \Rightarrow \frac{dI_{\text{total}}}{dt} = -\frac{IA_c}{L/c} - \frac{I(1-R)}{L/c}$$

$$\frac{dI_{\text{total}}}{dt} = -\frac{I}{L/c}[A_c + (1 - R)] \quad (4.9)$$

Resolvendo a equação (4.9), tem-se:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI_{\text{total}}}{I} = -\frac{c[A_c + (1 - R)]}{L} \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$I(t) = I_0 e^{-tc[A_c + (1 - R)]/L} \quad (4.10)$$

Onde, a absorvância  $A_c$  pode ser escrita em termos do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) da amostra que depende do comprimento de onda do laser  $\lambda$ :  $A_c = \alpha(\lambda)L$ . Então, define-se  $\tau(\lambda)$  como o tempo de *ring-down*, tempo de decaimento na cavidade com amostra:

$$\tau(\lambda) = \frac{L}{c[\alpha L + (1 - R)]} \quad (4.11)$$

Substituindo (4.11) em (4.10), tem-se:

$$I(t, \lambda) = I_0 e^{-t/\tau(\lambda)} \quad (4.12)$$

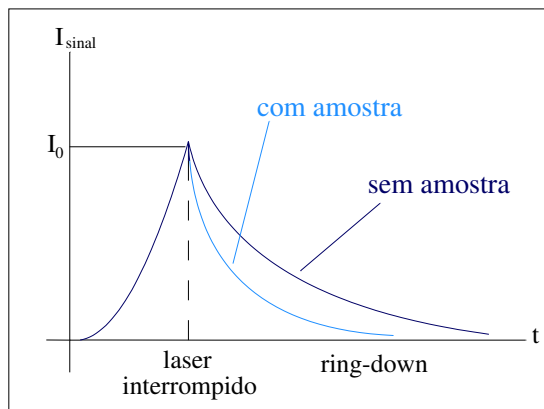
A equação (4.12) fornece o sinal de luz no fotodetector, em função do tempo e do comprimento de onda do laser, para a cavidade com amostra. Assim, os tempos de *ringdown* com e sem o gás absorvente são automaticamente comparados (Figura 4.3).

Após encontrar a taxa de decaimento da intensidade da luz dentro da cavidade para os dois casos (com e sem amostra), facilmente determina-se o coeficiente de absorção da amostra. Basta isolar  $\alpha$  na equação (4.11), obtendo:

$$\alpha = \frac{1}{c\tau} + \frac{R - 1}{L} \quad (4.13)$$

Como  $\tau_0 = L/c(1 - R)$ , a equação (4.13) pode ser reescrita por:

Figura 4.3: Intensidade do sinal captado pelo fotodetector, quando o laser é desligado em dois momentos distintos, primeiro quando a cavidade está vazia e depois quando a cavidade está preenchida pela amostra na forma de gás (Adaptado de Crosson, 2008).



$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{c} \left[ \frac{1}{\tau(\lambda)} - \frac{1}{\tau_0(\lambda)} \right] \quad (4.14)$$

Portanto, o coeficiente de absorção é medido em função do tempo de *ring-down* (decaimento na cavidade) com e sem um gás absorvedor, e conhecendo-o, determina-se a composição isotópica da água, uma vez que isotopólogos têm diferentes espectros de absorção; isto é, cada molécula isotópica da água oscila em frequências específicas, como mostra a ilustração apresentada na Figura 4.4.

Após a medida, o resultado é comparado a um padrão internacional; para oxigênio-18 e deutério é o VSMOW - Vienna Standard Ocean Water, ao qual por definição foi atribuído o valor de 0 ‰. O esquema ilustrativo de funcionamento do espectrômetro, que utiliza a técnica CRDS, da Picarro, modelo L2130-*i*, pode ser visto na Figura 4.5.

É importante lembrar que as medidas do conteúdo isotópico da água usando o L2130-*i* são feitas na fase gasosa. Para isso, a amostra de água líquida ( $\approx 2\mu L$ ) é injetada dentro de um módulo vaporizador mantido a 110 °C, usando uma micro seringa, e então é mis-

Figura 4.4: Ilustração dos espectros de absorção das moléculas isotópicas de água associadas à diferentes valores de frequências (Retirado de Winkler e Peters, 2007)

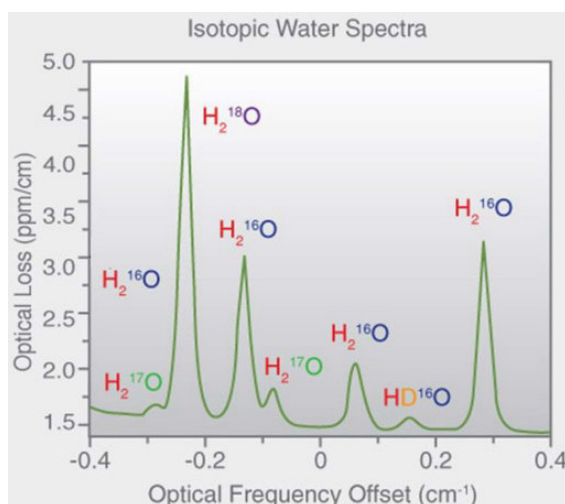
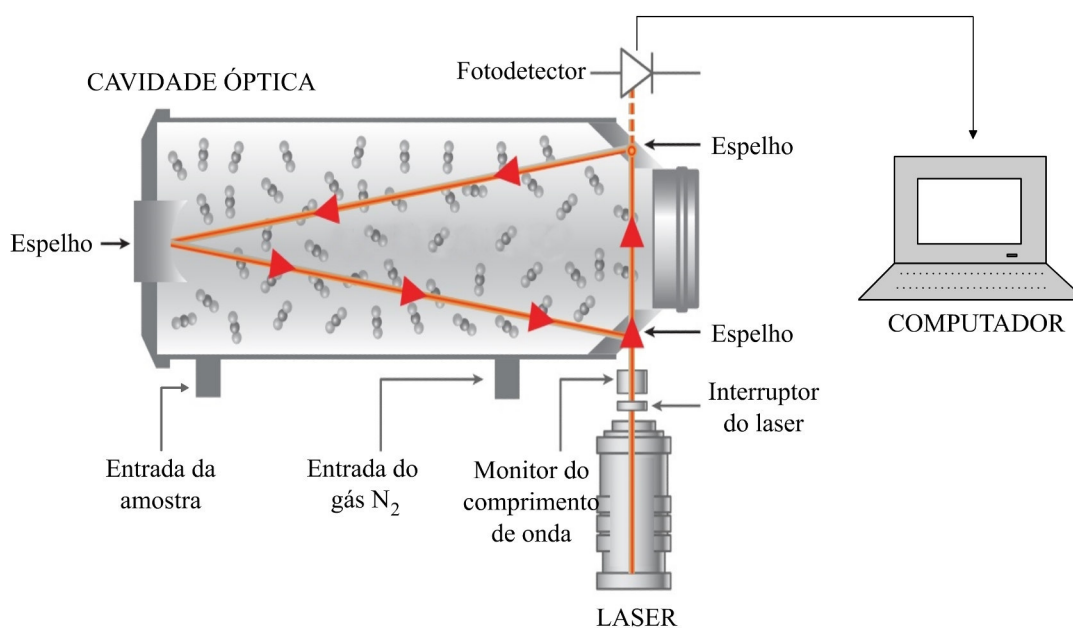


Figura 4.5: Esquema ilustrativo do Espectrômetro de Cavidade Ressonante da Picarro (Modificado de Crosson, 2008).



turada durante 90 s com gás N<sub>2</sub>, tornando-se uma mistura homogênea, que é enviada ao analisador a um fluxo constante de 30 mL/min.

### 4.2.2 Carbono-13

O equipamento utilizado para medidas de carbono-13 foi o espectrômetro de massa de fluxo contínuo, modelo Delta V Plus - Thermo<sup>®</sup>, que é acoplado ao analisador GásBench II, com amostrador automático (*autosampler*), para a determinação das razões isotópicas  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  em amostras de carbono inorgânico dissolvido em água. Esse tipo de espectrômetro utiliza a técnica de espectrometria de massas de razão isotópica - IRMS (*Isotope Ratio Mass Spectrometry*) para determinação de  $\delta^{13}\text{C}$ , com precisão de 0,05 ‰.

A principal diferença entre CRDS e IRMS se deve, nesta técnica, à não interação da luz com a matéria; portanto, a espectrometria de massas não é um tipo de espectroscopia. Com a técnica IRMS, a separação isotópica ocorre através de razões massa/carga, defletidas para caminhos diferentes através de um campo magnético. A técnica CRDS tem sido desenvolvida para alcançar a mesma precisão da técnica tradicional IRMS (KERSTEL *et al.*, 2002; GIANFRANI *et al.*, 2003).

- **Espectrometria de massas (IRMS)**

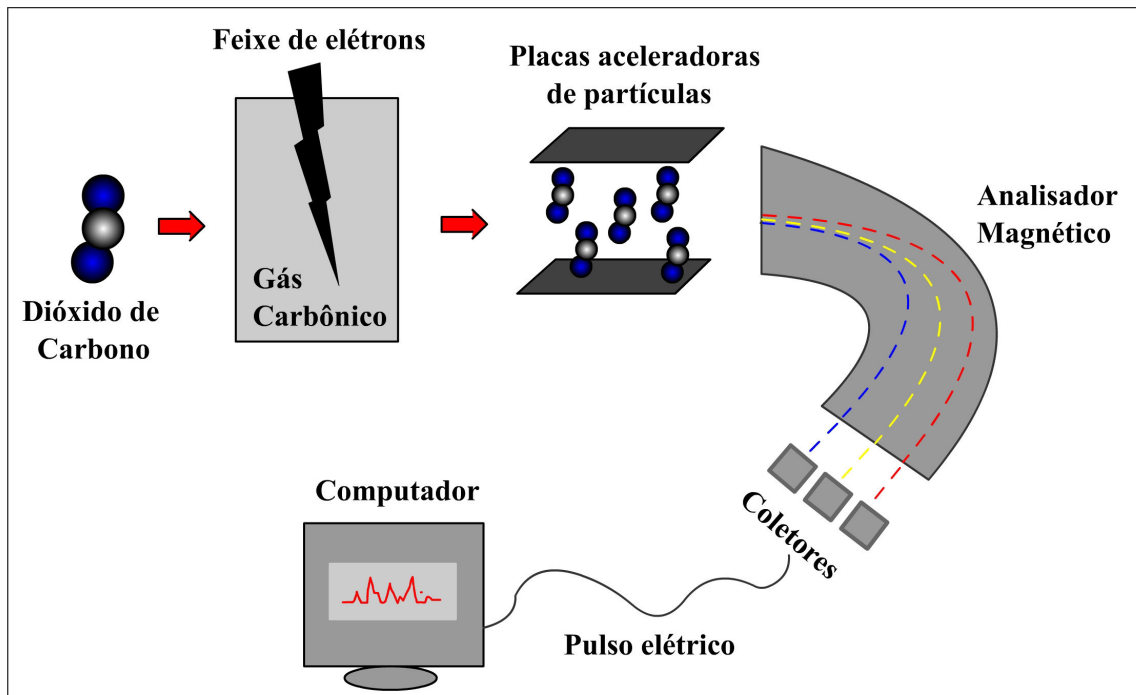
O princípio de funcionamento desse equipamento é baseado na combinação de campos elétrico e magnético, onde o campo elétrico acelera os íons da amostra e o magnético, deflete esses íons, para diferentes detectores (copos de Faraday), de acordo com a massa. O esquema de funcionamento do IRMS é mostrado na Figura 4.6.

Primeiramente, a amostra gasosa, na forma de dióxido de carbono, é ionizada ao colidir com um feixe de elétrons; os íons são acelerados por um campo elétrico, adquirindo uma velocidade em termos de sua carga ( $q$ ), massa ( $m$ ) e da diferença de potencial ( $V$ ), que é constante:

$$v = \sqrt{\frac{2qV}{m}} \quad (4.15)$$

Ao entrar na região de campo magnético, a força magnética, que é um produto vetorial

Figura 4.6: Esquema de funcionamento do IRMS para análises de carbono-13 (Fonte: LAIS, UnB).



do vetor velocidade com o vetor campo magnético, atuará com uma força centrípeta defletindo os íons com diferentes raios de curvatura, de acordo com a razão massa/carga:

$$F_m = F_{cp} \Rightarrow qvB = \frac{mv^2}{R}$$

$$R = \frac{mv}{qB} \quad (4.16)$$

Com a velocidade dada pela equação (4.15), a equação (4.16) pode ser reescrita como:

$$R = \sqrt{\frac{2mV}{qB^2}} \quad (4.17)$$

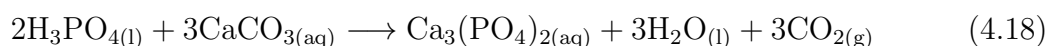
Onde a diferença de potencial (V) e o campo magnético (B) são conhecidos.

Finalmente, os íons são separados pela equação (4.17) seguindo para diferentes coletores (copos de faraday) que mandam essa informação, na forma de sinal elétrico, ao computador onde é processado, fornecendo o desvio da razão isotópica  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  em relação



ao padrão, isto é,  $\delta^{13}\text{C}$ . O padrão internacional utilizado para medida de para o carbono-13 é o PDB - Pee Dee Belemnite.

Deve-se salientar que a amostra chega ao laboratório na forma de água, que tem carbonato nela dissolvido, sendo necessário transformá-la em gás para ser feita a análise. Para isso, o Delta V-Plus utiliza o acessório GasBench II - Thermo<sup>®</sup> cujo procedimento consiste em adicionar ácido fosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em frasco vedado (com tampa de septo de borracha), ao qual é adicionado hélio para eliminar o ar aprisionado. A água amostra é injetada dentro do frasco, onde o carbonato da amostra reage com o ácido fosfórico liberando  $\text{CO}_2$ :



Finalmente, o gás é coletado pelo amostrador automático (*autosampler*) e injetado na fonte de íons para ser feita a análise.

### 4.2.3 Isótopo Radioativo - Radiocarbono

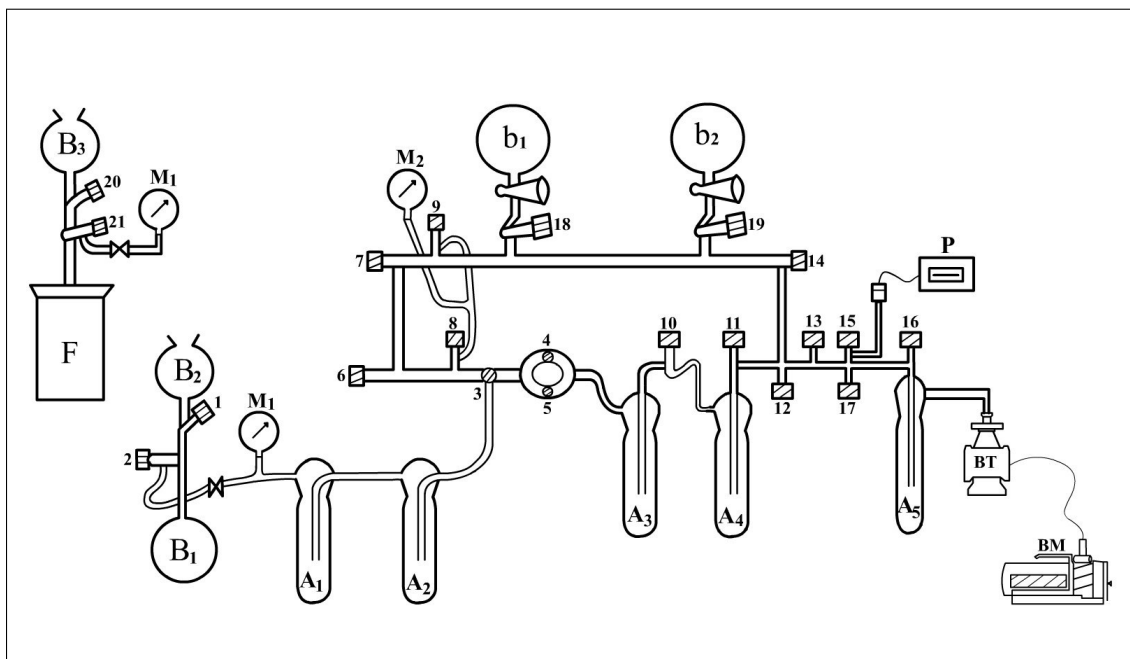
O laboratório de Carbono-14 do Departamento de Física da UFC utiliza a técnica radiométrica convencional, que se baseia na detecção de partículas  $\beta^-$  emitidas pela amostra. O detector é do tipo proporcional a gás, usando o acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) como gás de contagem. A amostra, que chega ao laboratório na forma do precipitado  $\text{BaCO}_3$ , é convertida em gás acetileno para ser admitida no detector, onde é processada em um sistema eletrônico de contagem até seu registro. Os resultados são medidos em relação a um padrão moderno, ácido oxálico, distribuído pela IAEA (*International Atomic Energy Agency*), e expressos em Porcentagem de Carbono Moderno (pMC - *Percent Modern Carbon*).

#### (I) Preparação do Acetileno

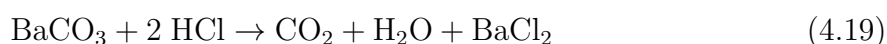
O processo de conversão é realizado em duas etapas em uma linha de preparação (Figura 4.7), linha de vidro ligada a um sistema de vácuo que é composto por uma bomba mecânica (BM) para pré-vácuo, uma bomba turbomolecular (BT) para vácuo  $\approx$

$10^{-3}$  Torr, medidores de pressão (M) manômetros para medidas de 0 a 800 Torr e um medidor Pirani (P) para medidas até  $10^{-3}$  Torr (SANTIAGO, 1999).

Figura 4.7: Linha de preparação de amostra. B<sub>1</sub>: balão para amostra, B<sub>2</sub>: balão para ácido clorídrico, B<sub>3</sub>: balão para água velha, b<sub>1</sub> e b<sub>2</sub>: balões para CO<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>: armadilhas para vapor de água, A<sub>3</sub> e A<sub>4</sub>: armadilhas para CO<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, F: forno, M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>: manômetros, P: medidor Pirani, BM: bomba mecânica e BT: bomba turbomolecular.



Na primeira etapa, a amostra a ser datada (BaCO<sub>3</sub>) é convertida em gás carbônico (CO<sub>2</sub>), adicionando ácido clorídrico:



Em seguida, na segunda etapa, o gás carbônico reage com lítio metálico aquecido a uma temperatura de 600 °C, produzindo carbeto de lítio (Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>):



A reação 4.20 ocorre quantitativamente com um excesso de 10 % de lítio, para compensar a perda superficial dos grânulos de lítio devido à oxidação pelo oxigênio do ar quando são retirados da embalagem (OIKAWA, 1978).

Finalmente, água velha (sem trício) é adicionada ao carvão de lítio, e por hidrólise o gás acetileno é obtido:



liberando também gás hidrogênio, devido ao excesso de lítio, formado segundo a reação:

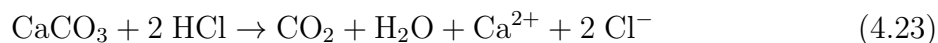


É importante que a hidrólise seja realizada de forma lenta para: (i) garantir o congelamento do acetileno nos *traps* (A) resfriados com nitrogênio líquido; (ii) impedir um aumento de pressão na linha de vidro ocasionado pelo gás hidrogênio, que é produzido simultaneamente com a reação 4.21 devido ao excesso de lítio e (iii) coibir que parte do acetileno seja eliminado junto com o hidrogênio. O gás hidrogênio é eliminado da linha de vácuo, utilizando a válvula ventil.

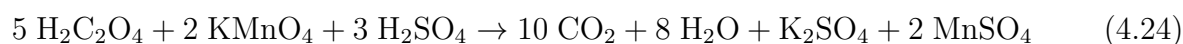
A eficiência média na conversão de gás carbônico para gás acetileno foi de 96 %, calculada para as 12 amostras.

## (II) Preparação dos Gases Padrão e Fundo

O procedimento para obtenção do acetileno com as amostras é o mesmo para o gás padrão e gás de fundo, que são utilizados no cálculo da idade. A diferença reside na primeira etapa, a produção do CO<sub>2</sub>. Para o gás de fundo, mármore (CaCO<sub>3</sub>), livre de <sup>14</sup>C, é utilizado ácido clorídrico para liberar o CO<sub>2</sub> através da reação:



Para o padrão, utiliza-se permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>), em meio ácido, que reage com o ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), o padrão internacional, liberando CO<sub>2</sub> numa reação:



A segunda etapa, para o gás padrão e para o gás de fundo, é processada exatamente como descrita para amostra; ou seja, primeiro o  $\text{CO}_2$  reage com lítio metálico formando o carbeto de lítio, que na presença de água velha libera  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

### (III) Admissão do Acetileno no Detector

Após obter a amostra na forma de gás acetileno, ela deve ser estocada durante um período de 5 a 6 semanas antes de ser levada ao detector. Esse período corresponde a aproximadamente 10 meia-vidas do radônio-222 ( $T_{1/2} = 3,6$  dias), que é um sério contaminante na datação por carbono-14 pelo método radiométrico convencional. O radônio ( $^{222}\text{Rn}$ ), que é produzido pelo decaimento do rádio ( $^{226}\text{Ra}$ ) na série radioativa do urânio ( $^{238}\text{U}$ ), é incorporado abundantemente em águas subterrâneas (HEDBERG & THEODÓRSSON, 1995), acarretando sua contaminação.

Horvatincic *et al.* (1995), também identificaram contaminação com ( $^{222}\text{Rn}$ ) no processo químico usado na preparação das amostras. Portanto, a eliminação desse elemento é indispensável para precisão na determinação da idade com  $^{14}\text{C}$ , de amostras de águas subterrâneas. Terminado o período de estocagem, as amostras, na forma de acetileno, são admitidas no detector através da linha de admissão. O detector utilizado funciona com uma pressão de 760 Torr (1 atm) de acetileno, que por seu volume corresponde a 1 g de carbono. Essa correspondência pode ser verificada através da equação de Clapeyron:

$$p.V = n.R.T \quad (4.25)$$

p: pressão de funcionamento do detector = 1 atm;

V: volume do detector  $\approx$  1 litro;

T: temperatura do laboratório =  $25^\circ\text{C} \approx 300\text{ K}$ ;

R: constante universal dos gases =  $0,082 \text{ atm.L/mol.K}$ ;

n: número de mol do gás, razão entre a massa do gás acetileno (m) e sua massa molar (M);

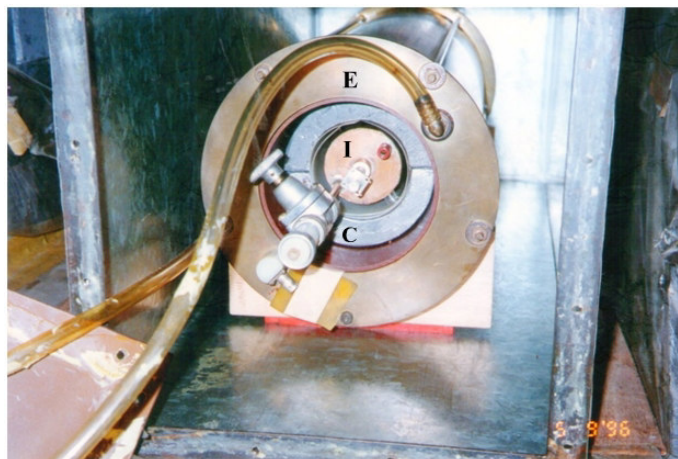
Substituindo os valores em (4.25), encontra-se para pressão de 1 atm;  $n = 0,040$  mol, que é o mesmo valor encontrado calculando  $n$  para aproximadamente 1 g de carbono, pois 1 mol de acetileno tem 2 moles de carbono.

Para obter essa quantidade mínima de 1 g de carbono em geral são necessários pelo menos 60 litros de água por amostra, calculada a partir das concentrações de  $\text{CO}_2$  e  $\text{HCO}_3^-$ . É fundamental conseguir uma quantidade maior de carbono, uma vez que as reações químicas na preparação da amostra não tem rendimento de 100 %. Contudo, se a pressão da amostra no balão de 6 litros for menor que 1 atm, ela precisa ser misturada com outro gás para que alcance à pressão de funcionamento do detector. A mistura dos gases é feita na linha de admissão, e o gás utilizado na mistura é o gás de fundo.

#### (IV) Sistema de Contagem

A baixa energia da radiação  $\beta^-$  emitida pelo radiocarbono (energia máxima de apenas 156 keV) requer a utilização de uma técnica especial de detecção, conhecida como “contagem de baixo nível”, que incorpora a amostra na forma gasosa diretamente dentro do volume do detector (POVINEC *et al.*, 2009). Esta técnica visa reduzir a radiação de fundo (“background”) e registrar apenas os pulsos amplificados da amostra. Para garantir isso, o sistema de contagem do laboratório é formado por dois detectores cilíndricos concêntricos, interno (I) e externo (E), separados por uma blindagem de chumbo (C) (Figura 4.8) e conectados a um circuito eletrônico de anti-coincidência.

Figura 4.8: Dois detectores concêntricos inseridos em um castelo de chumbo.



**(i) Detector Interno**

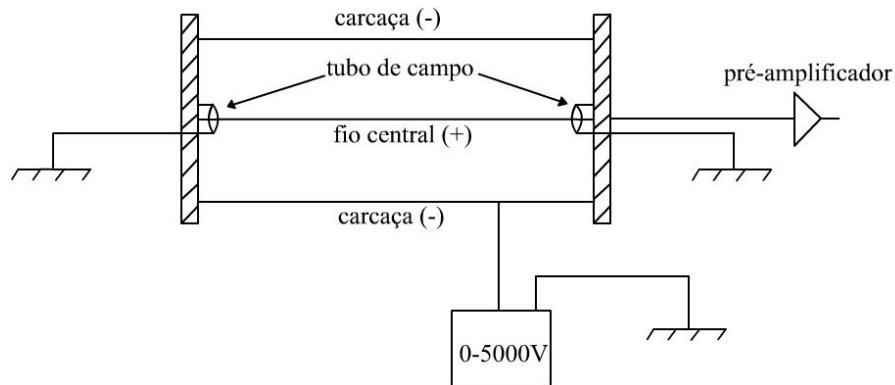
O detector interno, tipo Geiger (GEIGER & MÜLLER, 1929), é um tubo cilíndrico com volume de 864 mL, onde é confinado o gás acetileno da amostra ou uma mistura de gases (amostra e fundo), a uma pressão de 1 atm, que funciona como gás de contagem. O detector é conectado diretamente à linha de admissão para transferência da amostra.

No eixo do cilindro, um fio central é polarizado positivamente (ânodo) em relação à carcaça, polarizada negativamente (cátodo). Assim, um campo elétrico radial é gerado, fazendo com que os elétrons (partículas  $\beta^-$ ) emitidos no decaimento radioativo da amostra sejam acelerados e colidam com as moléculas do gás, ionizando-o. A cada átomo ou molécula ionizada do gás, resulta um elétron livre e um íon positivo, ou seja, é formado um par elétron-íon (FITAS, 1998).

O deslocamento dos elétrons e dos íons (ânions) para seus respectivos polos constituem uma corrente elétrica, que é convertida em um pulso mensurável. Segundo Ribas (2011), esta corrente se deve preferencialmente aos elétrons devido à sua maior mobilidade. No entanto, para garantir a perpetuação da corrente é necessário trabalhar com uma voltagem alta para que os novos elétrons livres atinjam energias suficientes para ionizar outras moléculas do gás, ocorrendo um processo de “avalanche”; onde o número de ionizações secundárias é proporcional ao número inicial de pares elétrons-íons, caracterizado por um fator de multiplicação. Caso contrário, sem ter energia suficiente, o elétron livre é capturado por um íon positivo se neutralizando através de um processo de recombinação.

Além do processo de recombinação, outro fator preponderante na medida da corrente é o efeito de borda, ocasionado pelo aparecimento de uma corrente de fuga que gera uma perturbação na homogeneidade do campo elétrico, sendo necessária a introdução de tubo de campo (aterrado) nas duas extremidades do fio. Um esquema do detector interno é mostrada na Figura 4.9.

Figura 4.9: Detector interno.



O campo elétrico ( $E$ ) nas proximidades do fio central, uma linha infinita de carga com simetria cilíndrica, e a capacitância ( $C$ ) podem ser facilmente calculados pelas equações:

$$E = \frac{Q}{2\pi\epsilon_0 Lr} \quad (4.26)$$

$$C = \frac{2\pi\epsilon_0 L}{\ln(a/b)} = \frac{Q}{V} \quad (4.27)$$

Onde,  $Q$  é a carga no eletrodo central,  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica no vácuo e  $r$  é o raio da superfície gaussiana cilíndrica de comprimento  $L$ , o comprimento do detector. A equação 4.27 determina a capacitância de um capacitor cilíndrico, onde  $a$  e  $b$  são os raios do anodo (fio) e catodo (carcaça) em relação ao eixo do cilindro.

Utilizando a equação 4.27 na 4.26, tem-se:

$$E(r) = \frac{V}{r \ln(a/b)} \quad (4.28)$$

Para o detector do laboratório, com  $V = 4000$  V,  $a = 25$   $\mu\text{m}$  e  $b = 6,5$  cm, o campo elétrico próximo ao fio é da ordem de  $10^6$  V/cm, com fator de multiplicação da ordem de  $10^4$ .



**(ii) Detector Externo**

O detector externo (tipo Öescher) utiliza gás butano, em fluxo contínuo, como gás de contagem, a uma pressão de 1 atm. O gás entrando e saindo do detector é necessário para que não ocorra polimerização do mesmo, diminuindo a pressão e modificando a contagem. O detector externo, também chamado detector de guarda, tem como objetivo reduzir ao máximo a contaminação da radiação que chega ao detector da amostra e portanto, a radiação de fundo; por isso, o detector de guarda em forma de anel envolve o detector interno, protegendo-o.

Esta radiação que chega ao detector se deve basicamente aos múons da radiação cósmica, que são partículas instáveis ( $T_{1/2} = 2,2$  ms) e decaem de acordo com as equações 4.29 e 4.30, liberando um elétron, neutrino e um anti-neutrino.



O elétron, liberado no decaimento do múon, quando em contato com o gás pode ionizá-lo, interferindo na contagem da amostra, sendo imprescindível a proteção da amostra contra esse contaminante. Para tanto, além do detector externo (E) e de um castelo de chumbo (10 cm de espessura) onde estão colocados os detectores, há um “escudo” (C na Figura 4.8) com 3 cm de chumbo velho (livre de radioatividade) entre o detector interno (I) e o externo (E), garantindo maior proteção da amostra.

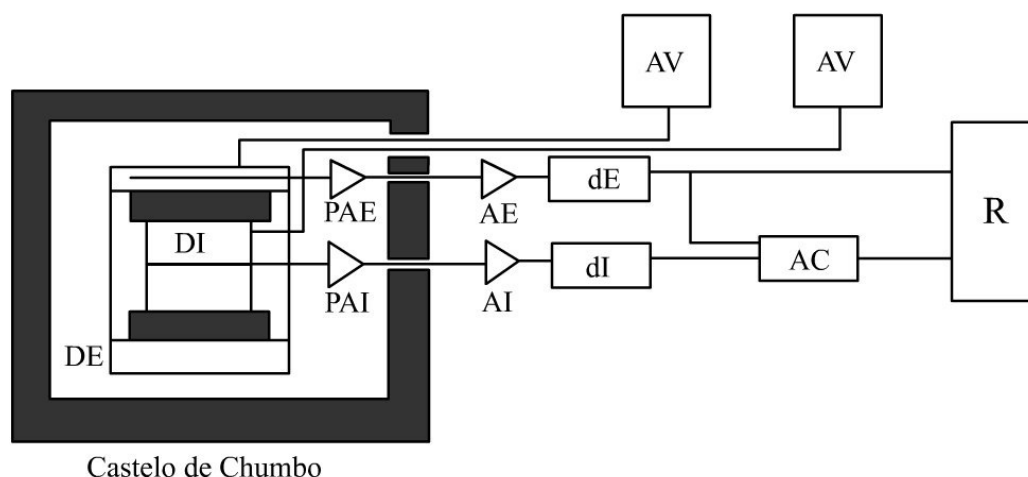
De acordo com Povinec *et al.* (2009), outros elementos que contribuem para radiação de fundo são as substâncias radioativas naturais como  $^{40}\text{K}$ , U, Th,  $^{222}\text{Rn}$  e seus respectivos produtos de decaimento.

No laboratório, usando acetileno sob pressão de 760 Torr (1 atm) o sistema tem uma contagem de fundo de 3,2 cpm, enquanto o carbono recente nas mesmas condições dá uma taxa de contagem de 22,3 cpm.

### (iii) Eletrônica de Anti-Coincidência

Para entender o funcionamento do sistema de anti-coincidência é preciso acompanhar todo processamento da corrente elétrica até seu registro, na forma de sinal. A corrente elétrica, gerada nos detectores devido ao deslocamento dos íons do gás, é então, convertida em um pulso (sinal) mensurável através de um pré-amplificador (PAI), caracterizado por sua resistência e capacitância equivalente. Cada detector, interno e externo, está ligado a um pré-amplificador (PAI e PAE na Figura 4.10), localizado o mais próximo possível do detector para maximizar a relação sinal-ruído (RIBAS, 2011). O esquema do sistema de detecção do laboratório é ilustrado pela Figura 4.10.

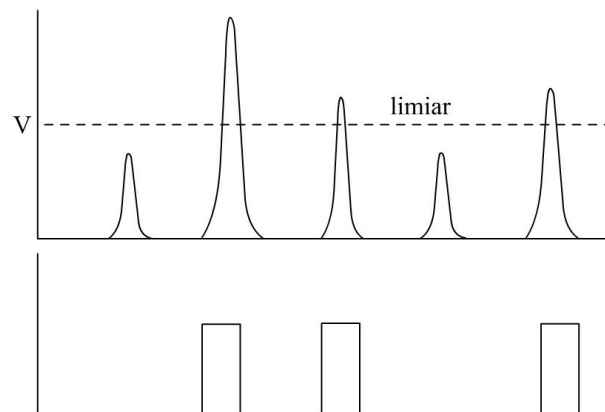
Figura 4.10: Sistema de detecção. DE: detector externo, DI: detector interno, PAE e PAI: pré-amplificadores do externo e do interno, AE e AI: amplificadores para o detector externo e o interno, dE e dI: discriminadores externo e interno, AC: anticoincidência, AV: alta voltagem e R: registrador.



Os sinais saem dos pré-amplificadores aumentados por um fator 10, mas ainda inviáveis para o registro, devido às baixas amplitudes. Dos pré-amplificadores, eles são levados a dois amplificadores (AI e AE), associados a cada detector, onde os sinais multiplicados por um fator 100 para que possam entrar nos discriminadores (dI e dE), que respondem somente aos sinais de entrada com altura maior do que um limiar de tensão. Satisfeito este critério, o discriminador, como resposta, envia um sinal retangular padronizado (Figura 4.11), diminuindo a influência do ruído; caso contrário, nenhuma resposta é enviada.

Finalmente, os sinais do detector interno e do detector externo entram em um circuito de anti-coincidência (AC), e os que são coincidentes seguem em canais diferentes dos não coincidentes, garantindo o registro somente de pulsos relativos à amostra.

Figura 4.11: Pulsos do amplificador e pulsos depois do discriminador.



Assim, quando um pulso é detectado simultaneamente nos dois detectores, interno e externo, ele é coincidente, ou seja, não é proveniente da amostra, mas de radiações externas, sendo descartado.

Para o registro da taxa de contagem de uma amostra é preciso atribuir uma voltagem de trabalho para cada detector; essa voltagem diminui o efeito de recombinação e é obtida de acordo com a posição do patamar de saturação na curva contagem versus tensão. A amostra é medida durante aproximadamente 900 minutos, registrando contagens de 50 em 50 minutos. Através de tratamento estatístico, chega-se ao valor da porcentagem de carbono moderno (pMC) da amostra, podendo inferir sobre o tempo de residência, no caso de águas subterrâneas. Para o cálculo da porcentagem de carbono moderno (pMC), foi utilizado o software estatístico RxCarb14, que é baseado na distribuição de Poisson por serem as contagem relativamente baixas e o número de medidas pequenas ( $N \leq 30$ ).

### 4.3 Análise Físico-química

A análise físico-química teve como finalidade quantificar os parâmetros físico-químicos da água subterrânea, as concentrações iônicas de cátions e ânions mais abundantes, os sólidos totais dissolvidos (STD), o pH, a condutividade elétrica e a dureza. Os constituintes iônicos mais abundantes dissolvidos na água são os cátions sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) e os ânions, cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ); além dos compostos nitrogenados amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). As concentrações desses elementos nas águas subterrâneas se devem principalmente ao intemperismo e à dissolução de minerais durante a interação da água com as rochas.

As amostras foram analisadas no Laboratório de Hidroquímica do Departamento de Física da UFC que utiliza metodologia do Standart Methods (APHA, 2005). Os métodos de análise para os parâmetros físicos e químicos foram:

- $\text{Ca}^{2+}$ : Determinação complexiométrica.
- CE: Medida feita com condutivímetro portátil.
- $\text{Cl}^-$ : Determinação volumétrica com  $\text{AgNO}_3$ .
- Dureza: Determinação complexiométrica.
- $\text{Fe}^{3+}$ : Determinação pelo método espectrofotômetro em  $\lambda = 510 \text{ nm}$ .
- $\text{HCO}_3^-$ : Determinação por acidimetria.
- $\text{K}^+$ : Leitura direta usando fotometria de chama.
- $\text{Mg}^{2+}$ : Determinação indireta através da dureza.
- $\text{NH}_4^+$ : Determinação pelo método espectrofotômetro em  $\lambda = 415 \text{ nm}$ .
- $\text{NO}_2^-$ : Determinação pelo método espectrofotômetro em  $\lambda = 520 \text{ nm}$ .
- $\text{NO}_3^-$ : Determinação pelo método espectrofotômetro do NITRAVER em  $\lambda = 500 \text{ nm}$ .
- pH: Medida no campo com pH-metro portátil.
- $\text{SO}_4^{2-}$ : Determinação por turbidimetria e leitura espectrométrica feita em  $\lambda = 420 \text{ nm}$ .

#### 4.4 Tratamento de Dados

Os resultados das análises dos parâmetros físico-químicos e isotópicos nas águas amostradas nos poços nas três campanhas foram organizados em tabelas. Na Tabela 5.1 estão os valores médios dos parâmetros físico-químicos, calculados a partir dos dados das coletas de Março de 2014, Fevereiro de 2015 e Agosto de 2015, apresentados nas Tabelas A.1, A.2 e A.3, respectivamente, do Anexo A; na Tabela 5.2; os valores dos isótopos estáveis, para as três coletas; e na Tabela 5.3, os valores de percentual de carbono moderno (pMC), referente à coleta 1 das amostras do interior.

A partir desses valores foram feitas análises de dados através de gráficos de dispersão, diagramas e relações iônicas; análises estatísticas por dendogramas e gráfico de “árvore”; e modelagem computacional.

##### 4.4.1 Análise de dados

Para classificar os tipos de água subterrânea em relação aos cátions e ânions predominantes foi usado o diagrama de Piper (PIPER, 1944). Para entender o processo dominante no controle da qualidade da água subterrânea foram construídos os diagramas de Gibbs (GIBBS, 1970); com  $r\text{Na}/(r\text{Na} + r\text{Ca})$  versus STD e  $r\text{Cl}/(r\text{Cl} + r\text{HCO}_3)$  versus TDS é possível visualizar 3 processos dominantes, de acordo com a fonte de íons contribuintes na água subterrânea: i) dominância da precipitação, ii) dominância da rocha (ou intemperismo) e iii) dominância da evaporação.

As razões molares  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$  e  $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$  relacionadas com  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  em escala logarítmica permitem identificar processos de intemperismo independentes dos processos de evaporação e diluição. Gaillardet *et al.* (1999) identificou o intemperismo de carbonatos quando  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 10$ ;  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 50$ ;  $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+ = 120$  e o intemperismo de silicatos se  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 0,25 \pm 0,15$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ = 0,24 \pm 0,12$  e  $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+ = 2 \pm 1$ .

Também para identificar qualquer mecanismo natural que controla a química das águas foram calculados razões iônicas, cujos intervalos de valores associados com diferentes processos foram relatados por Hounslow (1995) e apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Faixa de valores das razões iônicas e suas respectivas conclusões, proposta por Hounslow (1995).

Razão	Valor	Conclusão
$\text{Na}^+/\text{Cl}^-$	0,86	Água do mar
$3^*\text{Cl}^-/\sum\text{ânions}$	$> 0,8$ e $\text{STD} > 500$	Água do mar, ou Salmora, ou Evaporito
	$> 0,8$ e $\text{STD} < 100$	Água da chuva
	$< 0,8$	Intemperismo de rochas
$3^*\text{HCO}_3^-/\sum\text{ânions}$	$> 0,8$	Intemperismo de Silicato ou de Carbonato
	$< 0,8$ e teor de sulfato alto	Dissolução de Gipso
	$< 0,8$ e teor de sulfato baixo	Água do mar ou Salmora
$3^*\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$	$> 10$	Intemperismo de Carbonato
	$< 5$	Intemperismo de Silicato
	$> 5$ e $< 10$	Intemperismo ambíguo
$2^*(\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-)/(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-)$	$> 0,2$ e $< 0,8$	Possível intemperismo de Plagioclásio
	$< 0,2$ ou $> 0,8$	Improvável intemperismo de Plagioclásio
$4^*\text{Na}^+(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$	$= 0$	Dissolução de Halita
	$> 0,5$	Fonte de sódio diferente de Halita - Albita, troca de íons
	$< 0,5$ e $\text{STD} > 500$	Relaxamento reverso; Água do mar
	$< 0,5$ e $\text{STD} < 50$	Água da chuva
$7^*\text{Mg}^{2+}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$	i) se $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2 > 10$ :	Intemperismo de Carbonato
	$= 0,5$	Intemperismo de Dolomita
	$< 0,5$	Intemperismo de Calcita/Dolomita
	$> 0,5$	Dissolução de Dolomita, precipitação de Calcita, ou água do mar
	ii) se $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2 < 5$ :	Intemperismo de Silicato
	$> 0,5$	Minerais Ferromagnesianos
$< 0,5$	Intemperismo de Granito	

#### 4.4.2 Modelagem Computacional

Para avaliar em um sistema aquífero a transferência de massa entre a água e a rocha, no período anterior à recarga (condição inicial) e após a recarga (condição final), foram feitos cálculos de modelagem de balanço de massas, usando o software NETPATH (PLUMMER *et al.*, 1994). Através dos modelos gerados pelo software é possível verificar as prováveis transferências de massa, durante reações geoquímicas. Utilizando a idéia de que a química da água amostrada é resultado da química de uma precipitação inicial reagindo com material geológico através de reações de intemperismos com estequiometrias conhecidas (LYONS & BIRD, 1995). Garrels e Mackenzie (1967) exemplificaram o cálculo feito pelo software NETPATH através de uma formulação matricial para o balanço de massa (Figura 4.12):

Figura 4.12: Formulação matricial da equação do balanço de massa para duas diferentes condições de entrada, final e inicial Garrels and Mackenzie (1967). (Plag = Plagioclásio, Bi = Biotita, Ksp = K-feldspato, Cc = Calcita, Cau = Caulinita, Sme = Esmeclita).

Elemento	Minerais usados no software	Coefficientes desconhecidos	Solutos ( $\mu\text{mol}$ )
	<b>Plag Bi Ksp Cc Cau Sme</b>		
Ca	$\begin{bmatrix} 0,38 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0,17 \\ 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0,62 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2,62 & 3 & 3 & 0 & 2 & 3,67 \\ 1,38 & 1 & 1 & 0 & 2 & 2,33 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \eta_{\text{Plag}} \\ \eta_{\text{Bi}} \\ \eta_{\text{Ksp}} \\ \eta_{\text{Cc}} \\ \eta_{\text{Cau}} \\ \eta_{\text{Sme}} \end{bmatrix}$	$= \begin{bmatrix} 167 \\ 42 \\ 12 \\ 109 \\ 137 \\ 0 \end{bmatrix}$
Mg			
K			
Na			
SiO <sub>2</sub>			
Al			

Na matriz principal cada coluna representa uma fase mineral com sua estequiometria; por exemplo, a coluna para o plagioclásio representa a fórmula  $\text{Ca}_{0,38}\text{Na}_{0,62}\text{Al}_{1,38}\text{Si}_{2,62}\text{O}_8$ , e coluna para a caulinita representa a fórmula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ; a matriz coluna à direita da igualdade representa a composição da água resultante das duas condições de entrada de dados (final e inicial); e a matriz coluna de coeficientes desconhecidos é a matriz que será determinada pelo programa, onde cada  $\eta$  representa o número de moles de mineral, que

deve reagir para satisfazer a equação geral do balanço de massa, e seus valores são obtidos pelos cálculos da matriz inversa (DREVER, 2002), apresentados para esse exemplo na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Solução da equação matricial

Mineral	$\eta$ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )
Plagioclásio	176
Biotita	14
K-feldspato	-2
Calcita	114
Caulinita	-36
Esmectita	-78

O sinal positivo para  $\eta$  significa que o mineral foi dissolvido, enquanto o sinal negativo significa a precipitação do mineral.

Matematicamente para obter um balanço de uma equação, o número da fase mineral deve ser igual ao número de componentes químicos no sistema para o balanço da reação ser obtido; entretanto, devido à escolha dos minerais e à composições desses minerais não serem geralmente únicas, há vários conjunto de reações que pode explicar a composição da água observada. O fato de obter um balanço satisfatório, não garante que a reação escolhida seja a correta; por isso, no cálculo da balanço de massa com o software, deve-se incorporar a maior quantidade de informações possíveis sobre os minerais envolvidos no sistema, para diminuir a possibilidade de erros. Segundo Lyons & Bird (1995) para interpretar os modelos criados pelo NETPATH é necessário um conhecimento prévio dos minerais presentes na região em estudo ou um bom senso geoquímico do sistema aquífero.

Nesse trabalho, os dados de entrada do programa foram colocados, “forçando” algumas fases minerais a participar na série de interações rocha-água descritas nos cálculos. Essas fases mais prováveis foram selecionadas seguindo a composição mineralógica das rochas da região (CPRM, 2003) e os resultados da análise das razões iônicas.



### 4.4.3 Análise Estatística

Técnicas estatísticas, Cluster Hierárquico (dendrograma) e Mínimo Spanning Tree (MST), foram utilizadas para auxiliar na interpretação dos processos que interferem na composição química das águas subterrâneas, uma vez que a estatística de agrupamento é uma grande ferramenta que identifica grupos com características hidroquímicas semelhantes. Os parâmetros utilizados nessa análise foram: íons maiores, nitrato, sílica, ferro e pH, apresentados na Tabela 5.1.

O tipo de análise de cluster Q-modal foi utilizado para classificar os parâmetros em grupos com base na sua dissimilaridade uns com os outros (DAVIS, 2002). Neste tipo de análise, a matriz de distância é uma matriz quadrada simétrica de tamanho  $m \times m$  que expressa todas as possíveis distâncias entre pares de amostras. A métrica utilizada foi a distância Euclidiana, onde a distância ( $d$ ) entre dois pontos, em um espaço  $n$ -dimensional,  $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_n)$  e  $\mathbf{b} = (b_1, b_2, \dots, b_n)$  é dada por:

$$d(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \sqrt{\sum_{k=1}^n (a_k - b_k)^2} \quad (4.17)$$

Objetos com menor distância euclidiana têm maior similaridade.

Ao contrário dos algoritmos de agrupamentos (clusters) tradicionais, MST é conhecido por ser capaz de detectar clusters com limites irregulares (ZAHN, 1971) e não assume uma estrutura de agrupamento esférico em forma de dados subjacentes. O algoritmo de Prim (PRIM, 1957; DIJKSTRA, 1959), com matriz de distância euclidiana, foi usado para produzir uma *Euclidean Minimum Spanning Tree* (E-MST) em que começam com qualquer nó de raiz, adicionando a borda de fronteira com o menor peso, produzindo a estrutura de ponto no espaço euclidiano  $n$ -dimensional (GRYGORASH *et al.*, 2006). Esses clusters são utilizados para alcançar alguma medida de otimização, como distância mínima intracluster ou máxima distância intercluster (ASANO *et al.*, 1988).

#### 4.4.4 Gráficos

Todos os gráficos (diagramas, dendrograma, MST e dispersão) foram construídos no RStudio - versão 3.2.3, usando o pacote de gráficos específicos para o conjunto de dados. RStudio (RSTUDIO TEAM, 2011) é um software livre escrito em C ++ e é um poderoso ambiente de desenvolvimento integrado (IDE) para R (IHAKA & GENTLEMAN, 1996), uma linguagem livre e ambiente para análises estatística e criação de gráficos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das médias dos parâmetros físico-químicos, condutividade elétrica (CE), pH, íons maiores  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e ferro, estão apresentados na Tabela 5.1. Na Tabela 5.2 estão os resultados dos isótopos estáveis oxigênio-18 e deutério, para as três coletas, e de carbono-13 para as coletas 1 e 3. As medidas de carbono-14 em porcentagem de carbono moderno (pMC) estão apresentados na Tabela 5.3; essas medidas foram realizadas somente na área no interior, onde os poços dessa área estão inseridos em embasamento cristalino e tem maior profundidade em relação aos poços da costa, que estão situados em sedimentos costeiros, e por isso, com maior facilidade de recarga, apresentando águas recentes.

Discussões e interpretações dos dados, físico-químicos e isotópicos, em amostras de águas subterrâneas, do litoral e do interior, são feitas a seguir para identificar e comparar as diferentes formas de aquisições de sais do sistema aquífero nas duas áreas, investigando a qualidade da água, a influência de ações antrópicas, efeitos associados a evaporação e a recarga.

É importante deixar claro que o estudo realizado com os valores médios dos parâmetros físico-químicos não compromete as informações relevantes para o objetivo desse trabalho, uma vez que a variação da condutividade elétrica durante o período de coleta em cada poço amostrado não é significativa para influenciar, sob aspecto geral, os mecanismos de salinização das águas subterrâneas de cada área.

Tabela 5.1: Valores médios dos parâmetros físico-químicos das três coletas para as duas áreas, litoral e interior (ID: identificação dos poços, CE: condutividade elétrica).

ID	pH	CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	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>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Fe
<b>Área na Costa</b>												
1	5,22	822,6	1,50	0,61	3,76	0,25	3,18	0,34	3,25	0,24	0,30	0,009
2	5,24	811,0	1,19	0,54	4,04	0,31	3,40	0,20	3,54	0,16	1,77	0,037
3	5,27	1341,6	1,83	1,25	5,82	0,21	7,20	0,35	3,88	0,15	0,22	0,010
4	5,29	969,6	2,01	0,77	3,91	0,23	3,54	0,52	3,09	0,47	0,37	0,029
5	5,72	1072,3	2,06	0,65	4,01	0,31	3,60	0,42	3,65	0,58	0,46	0,010
6	5,71	643,3	1,32	0,57	2,85	0,12	2,06	0,23	3,29	0,24	0,30	0,008
7	5,65	624,3	1,00	0,52	2,92	0,19	2,37	0,23	2,55	0,17	0,32	0,013
8	5,16	651,6	0,97	0,61	3,03	0,21	2,59	0,30	1,99	0,25	0,42	0,006
9	4,46	556,6	0,98	0,71	2,26	0,10	2,14	0,17	2,78	0,10	0,41	0,012
10	5,32	680,3	1,67	0,51	2,83	0,14	1,97	0,61	3,36	0,12	0,25	0,013
11	5,24	628,6	1,38	0,39	2,26	0,20	1,88	0,21	3,18	0,11	0,94	0,011
12	5,83	431,6	1,15	0,56	0,96	0,07	0,82	0,10	2,95	0,13	0,31	0,012
13	5,75	978,6	1,64	0,55	3,91	0,48	2,80	0,86	3,37	0,47	0,36	0,009
14	5,67	766,3	1,66	0,63	3,04	0,22	2,39	0,21	3,61	0,15	0,35	0,010
15	6,07	653,3	0,84	0,52	3,60	0,12	3,30	0,18	2,74	0,02	0,45	0,024
16	5,26	774,3	1,50	0,61	3,57	0,16	3,24	0,39	3,04	0,21	0,33	0,019
17	5,28	768,0	1,90	0,76	2,65	0,14	2,06	0,25	5,00	0,07	0,39	0,090
18	5,52	393,0	0,46	0,51	2,13	0,14	1,18	0,08	2,48	0,03	0,48	0,011
19	5,25	507,6	1,28	0,33	1,89	0,09	1,40	0,22	2,91	0,23	0,56	0,168
20	5,86	343,3	0,98	0,12	1,05	0,17	0,89	0,18	2,33	0,04	0,38	0,015
21	6,03	277,3	0,70	0,23	0,93	0,05	0,74	0,09	1,92	0,01	0,27	0,132
22	6,15	613,3	1,82	0,49	1,80	0,11	1,15	0,31	4,65	0,01	0,31	0,103
23	5,44	343,3	1,23	0,34	0,64	0,06	0,63	0,07	3,01	0,00	0,28	0,073
24	6,05	322,6	1,03	0,36	0,88	0,09	0,54	0,09	2,88	0,07	0,31	0,105
25	5,54	178,3	0,49	0,15	0,52	0,06	0,34	0,07	1,21	0,03	0,29	0,007
26	5,87	254,6	0,60	0,20	1,15	0,07	0,87	0,04	1,81	0,00	0,25	0,019
27	5,89	569,6	0,96	0,19	2,66	0,13	1,93	0,22	2,51	0,29	0,32	0,254
<b>Área no Interior</b>												
28	4,53	2840,0	2,06	3,13	16,3	0,21	19,4	0,63	3,74	0,00	2,02	0,012
29	4,23	3200,0	2,09	4,03	18,4	0,18	23,4	0,57	4,05	0,03	2,37	0,194
30	4,48	2053,3	1,13	2,63	12,8	0,12	14,1	0,38	3,43	0,00	1,96	0,024
31	4,81	7690,0	4,69	10,4	48,6	0,29	63,1	1,10	5,45	0,02	2,21	0,025
32	4,71	3610,0	1,96	3,76	23,6	0,55	27,1	0,22	4,72	0,00	0,83	0,016
33	4,84	1660,0	0,96	1,66	9,67	0,17	10,2	0,21	3,31	0,00	1,34	0,012
34	4,72	3963,3	2,52	5,39	22,6	0,33	30,3	0,20	5,36	0,00	1,59	0,025
35	5,65	600,0	0,26	0,28	4,35	0,09	2,33	0,35	2,51	0,02	1,39	0,043
36	5,25	7220,0	4,72	10,4	42,9	0,42	59,3	0,92	6,24	0,23	1,24	0,011
37	5,17	1976,6	0,76	1,59	12,5	0,15	12,1	0,24	4,18	0,00	1,53	0,020
38	4,96	3159,3	0,59	1,29	17,8	0,13	11,3	0,79	8,57	0,06	2,33	0,014
39	6,15	1626,6	0,43	1,46	11,8	0,08	6,67	1,07	5,61	0,10	2,18	0,014

Tabela 5.2: Resultados de isótopos estáveis oxigênio-18, deutério e carbono-13 das três coletas para as duas áreas, litoral e interior (ID: identificação dos poços).

ID	Março/14			Fevereiro/2015		Agosto/15		
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta\text{D}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta\text{D}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta\text{D}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
<b>Área na Costa</b>								
1	-1,5	-4,16	-4,74	-1,79	-3,56	-1,70	-5,48	-4,78
2	-	-	-7,90	-	-	-	-	-3,61
3	-1,12	-	-3,71	-	-	-2,26	-7,08	-
4	-1,77	-6,51	-3,62	-1,81	-3,65	-2,39	-7,64	-5,57
5	-2,03	-7,87	-3,69	-1,5	-3,27	-1,58	-4,13	-0,09
6	-2,49	-9,65	-8,26	-2,51	-10,3	-3,30	-15,9	0,03
7	-2,34	-8,67	-	-2,22	-7,99	-3,10	-14,8	-
8	-2,69	-11,43	-2,41	-2,16	-8,17	-2,87	-13,1	0,11
9	-1,79	-6,63	-7,15	-1,87	-3,71	-2,15	-7,06	-3,26
10	-2,28	-7,77	-5,64	-2,38	-8,46	-3,29	-15,3	-2,67
11	-1,86	-2,85	-2,10	-2,56	-8,63	-3,79	-18,9	-2,30
12	-2,86	-11,71	-7,01	-3,19	-14,84	-3,53	-18,0	-5,17
13	-2,26	-7,00	-6,59	-2,3	-7,82	-2,99	-14,9	-8,31
14	-2,07	-6,56	-1,20	-2,21	-8,01	-3,06	-14,2	-
15	-2,35	-6,97	-2,31	-3,02	-12,24	-4,07	-20,1	-7,41
16	-1,78	-2,98	-7,40	-2,69	-9,83	-3,46	-18,4	-
17	-2,05	-9,27	-6,32	-2,21	-7,75	-2,89	-13,8	-
18	-3,53	-17,2	-3,29	-3,33	-15,3	-3,61	-17,0	-
19	-1,57	-4,76	-6,94	-2,41	-8,60	-3,77	-19,7	-9,53
20	-2,67	-12,75	-9,78	-2,76	-11,8	-3,91	-20,5	-2,68
21	-3,77	-20,0	-3,27	-3,44	-16,62	-3,78	-19,8	-
22	-2,99	-15,5	-0,15	-2,43	-8,41	-3,69	-19,1	-4,51
23	-2,88	-14,43	-6,08	-2,51	-9,67	-2,89	-12,6	-3,56
24	-3,08	-13,85	-11,1	-2,65	-11,1	-3,35	-17,9	-
25	-2,44	-9,84	-3,29	-2,35	-9,12	-3,11	-13,8	-5,69
26	-	-	-7,74	-	-	-2,91	-12,5	-3,96
27	-2,93	-13,17	-5,82	-2,68	-10,2	-3,13	-14,3	-3,06
<b>Área no Interior</b>								
28	-3,51	-16,9	-4,78	-3,12	-12,51	-3,40	-13,25	-5,47
29	-4,30	-22,8	-10,58	-4,45	-21,85	-4,72	-22,93	-13,75
30	-3,39	-14,6	-9,87	-3,6	-15,53	-4,47	-20,60	-
31	-4,41	-20,5	-8,50	-4,32	-21,81	-3,03	-11,04	-13,72
32	-4,18	-22,3	-11,68	-3,97	-18,50	-3,87	-16,86	-13,75
33	-3,68	-15,2	-9,21	-3,22	-13,30	-3,95	-17,35	-13,67
34	-4,57	-21,7	-	-3,98	-18,11	-3,56	-14,42	-12,85
35	-3,98	-18,0	-8,33	-4,01	-18,90	-4,13	-18,19	-12,88
36	-3,01	-12,5	-9,82	-	-	-2,82	-9,480	-15,51
37	-3,68	-15,4	-11,61	-3,46	-14,06	-4,30	-19,77	-13,72
38	-4,53	-23,8	-9,13	-4,25	-21,09	-4,06	-24,48	-10,10
39	-2,99	-10,9	-11,19	-3,18	-13,07	-3,38	-13,07	-10,94

Tabela 5.3: Dados de carbono-14 em pMC para amostras da área no interior, da coleta 1.

Poços	Área no Interior											
	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
pMC (%)	93,27	83,53	89,10	51,57	49,61	71,74	74,95	84,89	-	89,01	97,81	80,57

## 5.1 Caracterização Físico-química

Da Tabela 5.1, observa-se que os poços de 1 a 27 (na costa) apresentam baixos valores de condutividade elétrica (CE), abaixo de  $1200 \mu\text{S cm}^{-1}$ , exceto o Poço 3, com  $1341,6 \mu\text{S cm}^{-1}$ ; e tem baixas profundidades, variando de 6 a 30 m (Tabela 2.1). No interior, os poços de 28 a 39 tem valores elevados de CE, acima de  $1200 \mu\text{S cm}^{-1}$ , a exceção é o Poço 35, com  $600 \mu\text{S cm}^{-1}$ ; esses poços são mais profundos, com profundidades que variam de 27 a 86 m (Tabela 2.2). Amostras de águas em ambas as áreas têm pH ácido e sem variação significativa, na costa a média do pH é de 5,45, e 4,95, no interior.

Comparando as concentrações médias dos íons maiores com o valor máximo permitido (VMP), de acordo com a resolução nº 396 CONAMA (2008) (Tabela 5.4), observa-se que, no interior, apenas uma amostra (Poço 35) apresentou concentração de sódio abaixo do VMP, os demais acima, duas amostras (Poços 35 e 39) tiveram concentrações de cloretos abaixo do VMP e uma amostra com concentrações de nitrato acima do VMP (Poço 36); na costa, a concentração de nitrato em 11 amostras acima do permitido para as águas potáveis, indicando efeitos antrópicos nessa área, que é densamente povoada e tem uma intensa imigração nos finais de semana devido às suas atrações turísticas.

Tabela 5.4: Valores máximos permitidos (VMP) para águas potáveis (MS, 2011. CONAMA, 2008).

Parâmetro	VMP (mg/L)	VMP (mmol/L)
Cloreto	250	7,06
Sódio	200	8,70
Sulfato	250	2,60
Nitrato	10	0,16

As variações e as médias dos parâmetros físico-químicos para as duas áreas são discutidas a seguir, excluindo o Poço 3 ( $CE = 1341,6 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) e o Poço 35 ( $CE = 600 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) com condutividades elétricas fora da faixa de valores das águas em suas respectivas

áreas, como mostrado na Figura 5.1.

A condutividade elétrica na costa varia de 178,3 a 1072,3  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  de 0,46 a 2,06  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $1,24 \pm 0,45$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  de 0,12 a 0,77  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $0,48 \pm 0,19$ );  $\text{Na}^+$  de 0,52 a 4,04  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $2,43 \pm 1,16$ );  $\text{K}^+$  de 0,05 a 0,48  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $0,16 \pm 0,10$ );  $\text{Cl}^-$  de 0,34 a 3,60  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $1,96 \pm 1,04$ );  $\text{SO}_4^{2-}$  de 0,04 a 0,86  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $0,25 \pm 0,19$ );  $\text{HCO}_3^-$  de 1,21 a 5,0  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $2,97 \pm 0,81$ );  $\text{NO}_3^-$  de 0,0 a 0,58  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $0,16 \pm 0,16$ ) e  $\text{SiO}_2$  de 0,25 a 1,77  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $0,43 \pm 0,31$ ).

No interior, a condutividade elétrica varia de 1626,6 a 7690,0  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  de 0,43 a 4,72  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $1,99 \pm 1,5$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  de 1,29 a 10,4  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $4,16 \pm 3,34$ );  $\text{Na}^+$  de 9,67 a 48,6  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $21,54 \pm 12,80$ );  $\text{K}^+$  de 0,08 a 0,55  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $0,24 \pm 0,14$ );  $\text{Cl}^-$  de 6,67 a 63,1  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $25,18 \pm 19,30$ );  $\text{SO}_4^{2-}$  de 0,2 a 1,10  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $0,58 \pm 0,35$ );  $\text{HCO}_3^-$  de 3,31 a 8,57  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $4,97 \pm 1,53$ );  $\text{NO}_3^-$  de 0,0 a 0,23  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $0,04 \pm 0,071$ ) e  $\text{SiO}_2$  de 0,83 a 2,37  $\text{mmol L}^{-1}$  (média =  $1,78 \pm 0,51$ ).

As diferentes faixas de valores de CE separam as amostras de águas subterrâneas das duas áreas (Figura 5.1). Isto ocorre principalmente devido à contribuição dos íons cloreto, sódio e magnésio, bem como a sílica, que apresentam intervalos de concentrações distintos para a área na costa e do interior, como mostrado em Figura 5.2.

Figura 5.1: Valores médios da condutividade elétrica das três coletas para as duas áreas, costa e interior.

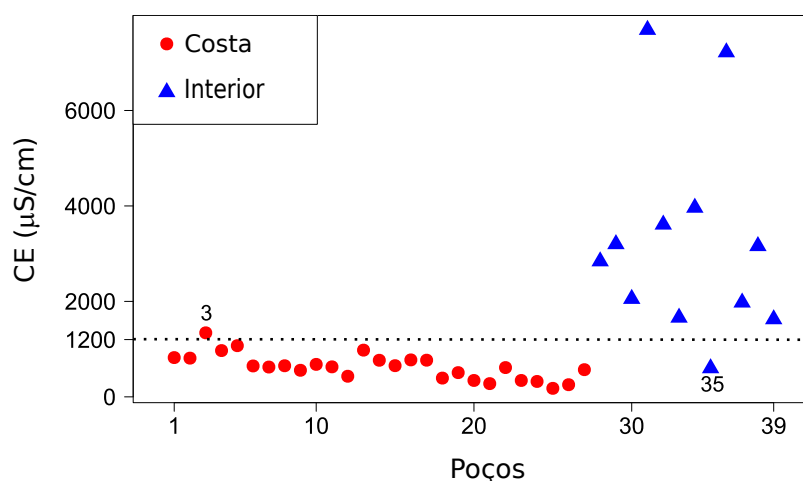
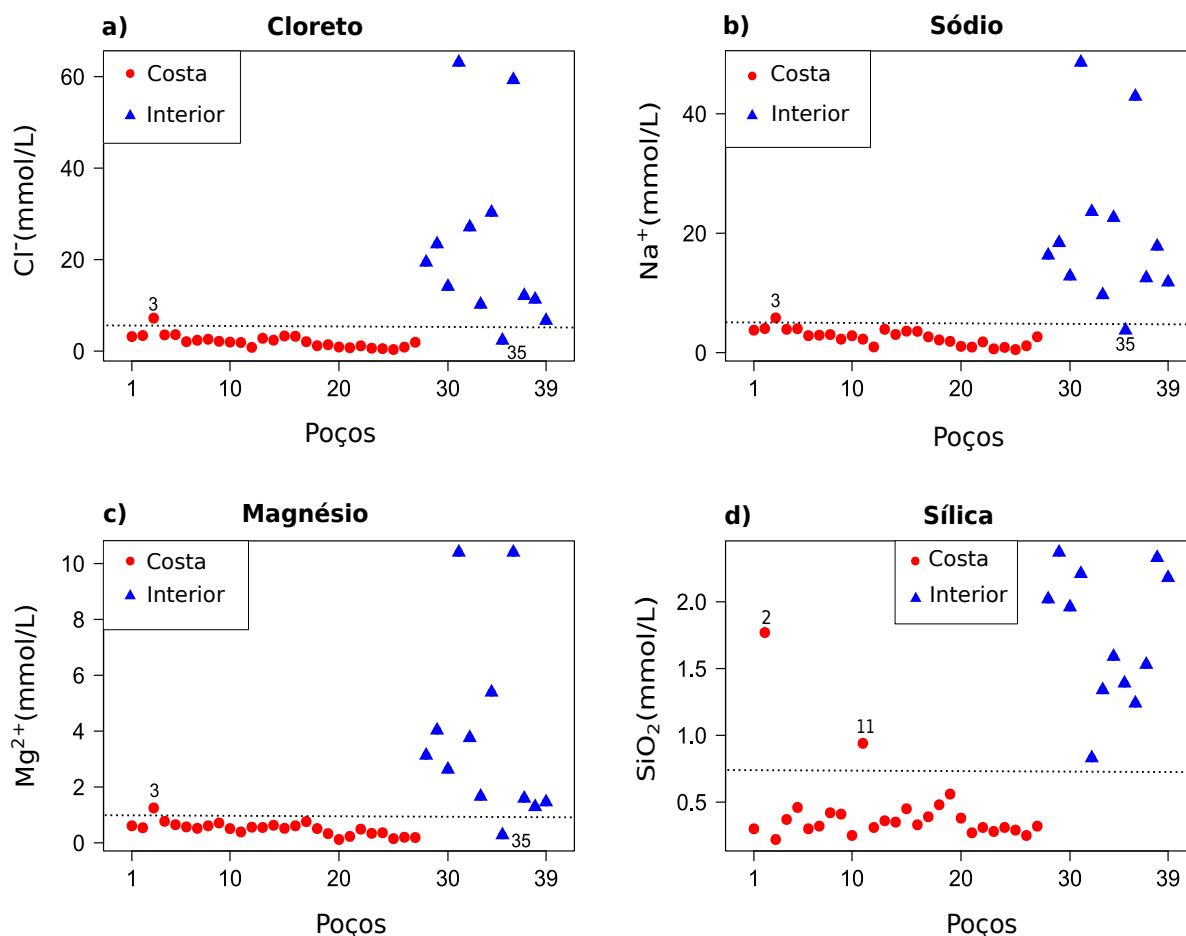


Figura 5.2: Valores médios dos íons cloreto, sódio e magnésio, e sílica para as duas áreas, costa e interior.

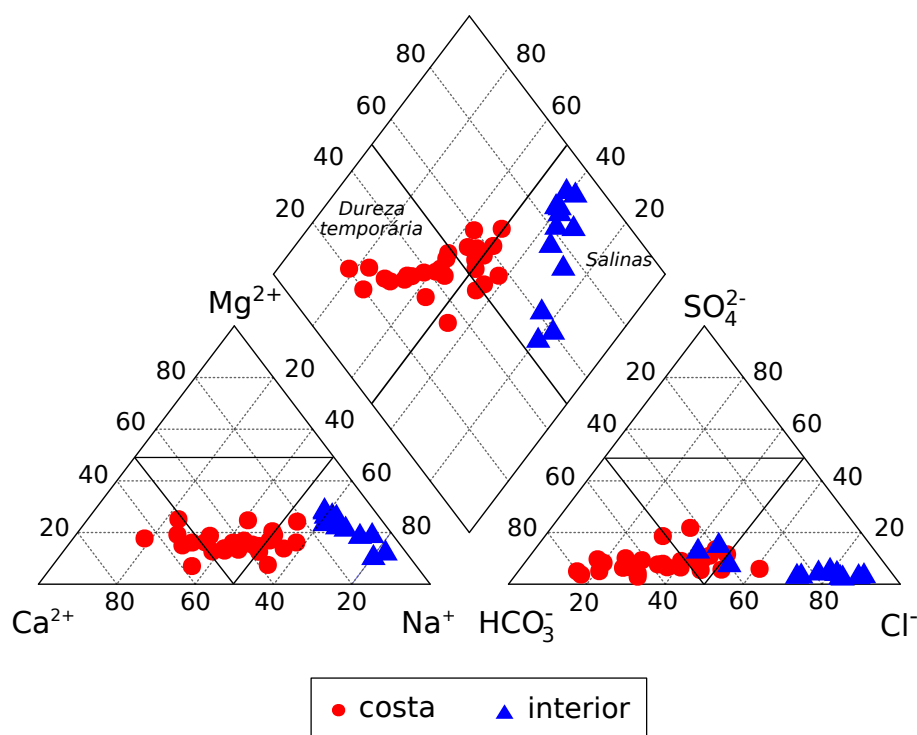


Para identificar os tipos de águas quanto a hidroquímica, as concentrações iônicas foram plotadas no diagrama de Piper (1944), como mostra a Figura 5.3, que permite reconhecer diferentes assinaturas hidroquímicas das duas áreas em estudo. No interior, a maioria das amostras são de tipo Na-Cl, com concentrações de cátions decrescendo na ordem de  $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \gg \text{K}^+$  e de ânions  $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- \gg \text{SO}_4^{2-}$ . Na costa, a maioria das amostras é do tipo Na-Ca- $\text{HCO}_3^-$ , com as concentrações de cátions decrescendo na ordem  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \gg \text{K}^+$  e ânions  $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- \gg \text{SO}_4^{2-}$ .

A interpretação proposta por Hounslow (1995) separa a qualidade da água tendo dureza temporária para as amostras costeiras, e de salinas, para as amostras no interior. A diferença no tipo de água das duas áreas, costa e interior, sugere que processos geoquímicos distintos estão controlando a química dos íons maiores nesses aquíferos e que os sais apresentam origens diferentes.



Figura 5.3: Diagrama de Piper dos poços amostrados nas duas áreas, costa e interior.



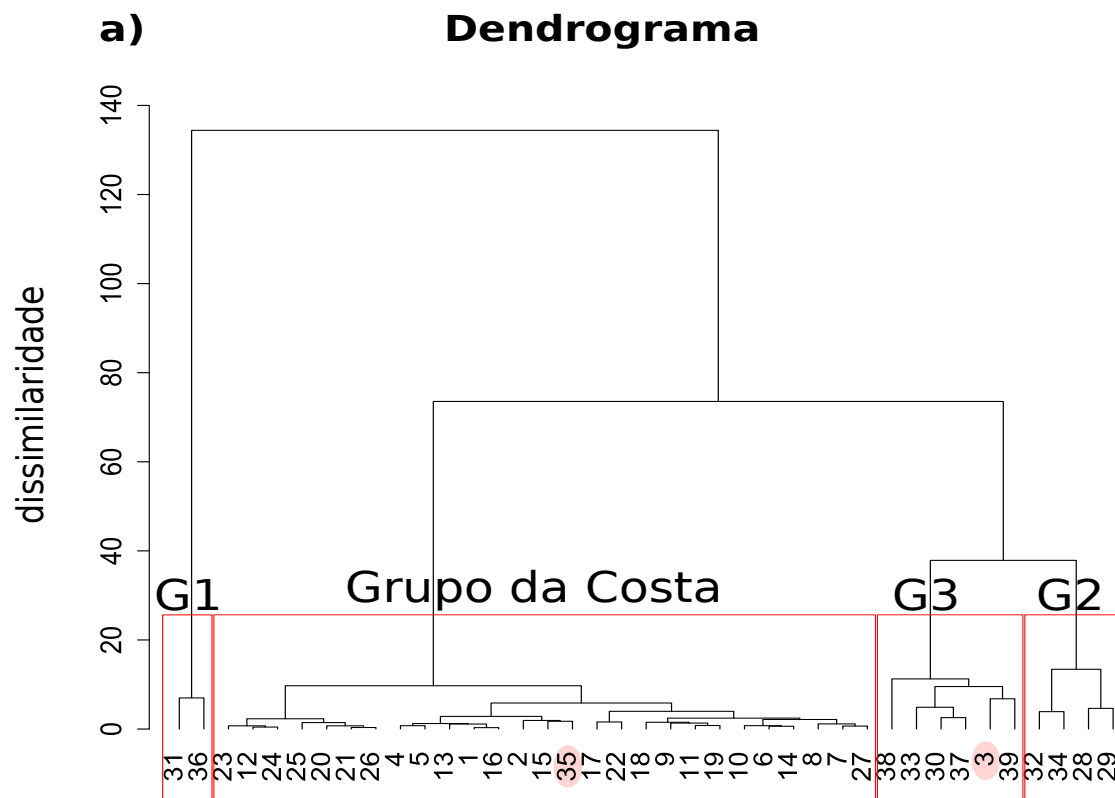
## 5.2 Análise Estatística

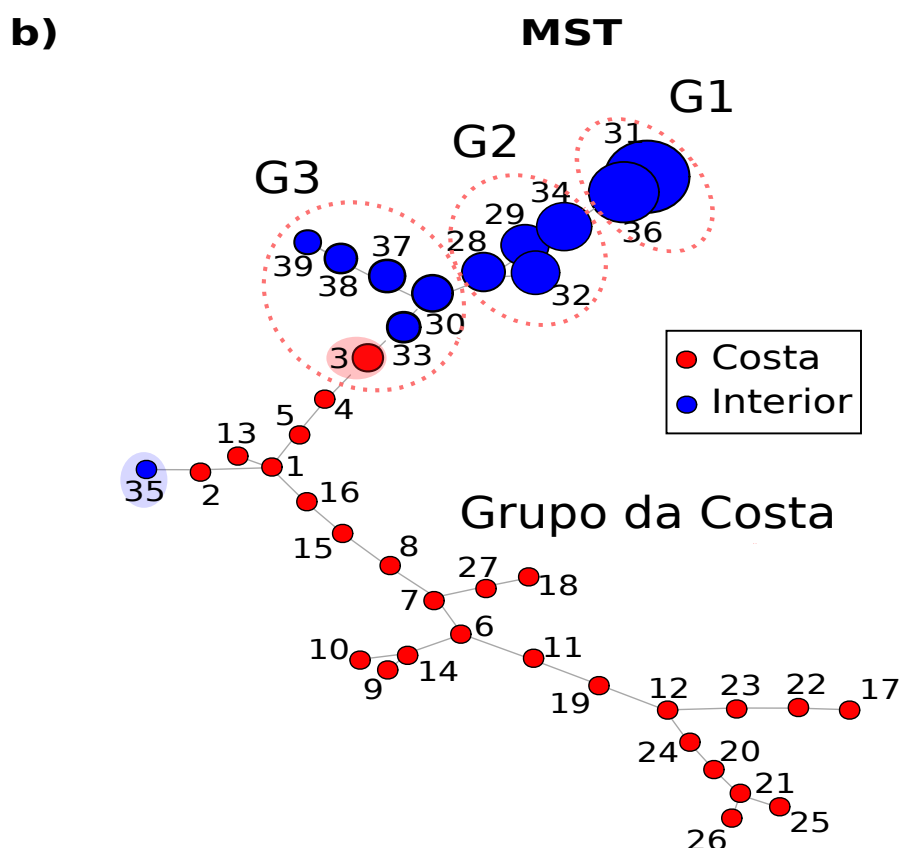
Para verificar semelhanças entre as águas amostradas nos poços da costa e do interior, foram feitas análises de agrupamento dos parâmetros físico-químicos, excluída a CE. A análise do tipo Q-modal dos parâmetros hidroquímicos mostrou que as águas no Poço 3 nas Dunas (área na costa) apresenta características físico-químicas semelhantes as águas dos poços do interior, e no Poço 35, embora no interior, ou seja, no cristalino, as águas tem características das amostradas na costa. O dendrograma mostra claramente quatro clusters, três associados ao interior: G1 - amostras de alta salinidade, G2 - amostras de salinidade intermediária, G3 - amostras de baixa salinidade; e um associado às amostras da costa, chamado Grupo da Costa (Figura 5.4a). As amostras coletadas no Poço 3 devido à sua CE elevada em comparação com as dos outros poços de sua área o inserem no G3, e as do Poço 35 devido à sua baixa CE em relação às amostras de sua área, o colocam junto aos poços da costa.

Usando a técnica MST, é possível observar a polarização das amostras de águas sub-

terrâneas, separando as duas áreas (Figura 5.4b); a exceção é o Poço 35 que se junta às amostras da costa. Além disso, o Poço 3 cria um *link* com as amostras do interior, mostrando características semelhantes às dos poços de baixa salinidade (cluster G3) e confirmando o resultado do dendrograma (Figura 5.4a). A Figura 5.4b também apresenta os mesmos grupos formados pelo dendrograma, embora na costa alguns poços tenham similaridades diferentes (em relação ao dendrograma), devido a diferença dos métodos. Neste gráfico, o cloreto foi utilizado como parâmetro de proporcionalidade, isto é, o tamanho das bolas no gráfico aumenta de acordo com as concentrações de cloreto. Para valores abaixo de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ , os tamanhos estão padronizados.

Figura 5.4: Análise de Agrupamento dos valores médios dos parâmetros físico-químicos para as duas áreas, costa e interior

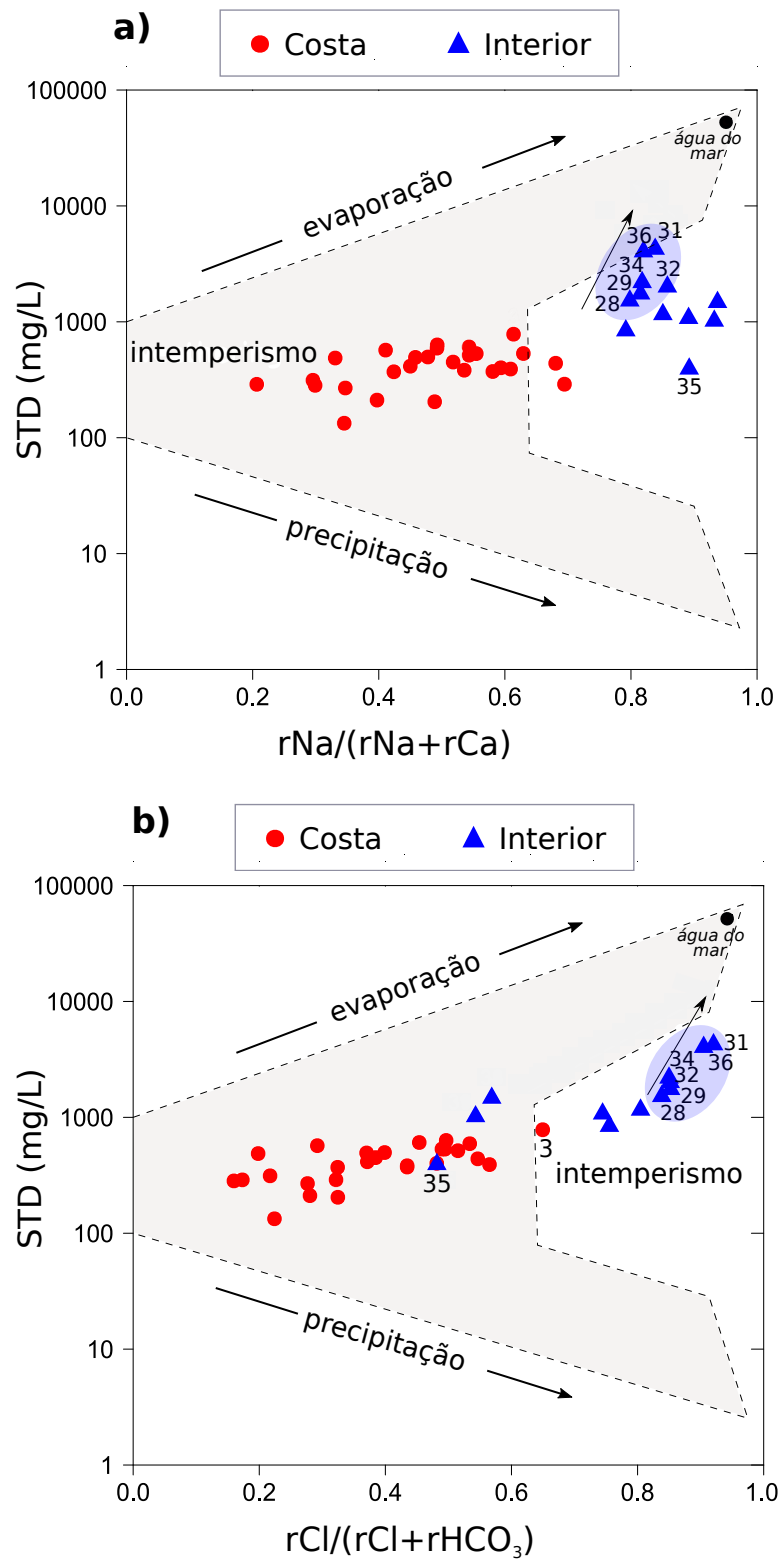




### 5.3 Fontes Geoquímicas

Processos de aquisição de sais pelas águas são mostrados nos gráficos de condutividade elétrica (Figura 5.1), dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{M}^{2+}$  e da sílica (Figura 5.2), assim como no diagrama de Piper (Figura 5.3), observando-se neles faixas de valores que revelam diferença na qualidade da água nas duas áreas. O diagrama de Gibbs (1970) destaca três processos: diluição (por precipitação), intemperismo e evaporação/cristalização, com a assinatura da água do mar representando o ponto mais alto da evaporação. A Figura 5.5 mostra que o processo dominante na área na costa é o intemperismo ambíguo. No interior, além do intemperismo, há uma maior influência do processo de evaporação, principalmente nas amostras mais salinas (destacadas); o clima semiárido da região favorece o processo de evaporação. O processo de diluição com recarga pela precipitação é mais eficaz, embora com baixa intensidade, na costa do que no interior. Sem diluição e com processos de evaporação (após a recarga) e intemperismo, a salinidade aumenta em amostras do interior; a exceção é o Poço 35 com o valor de STD mais baixo para sua área.

Figura 5.5: Diagrama de Gibbs a) para cátions e b) para ânions de águas das duas áreas. Os gráficos foram feitos usando as concentrações iônicas em  $\text{meq L}^{-1}$ .

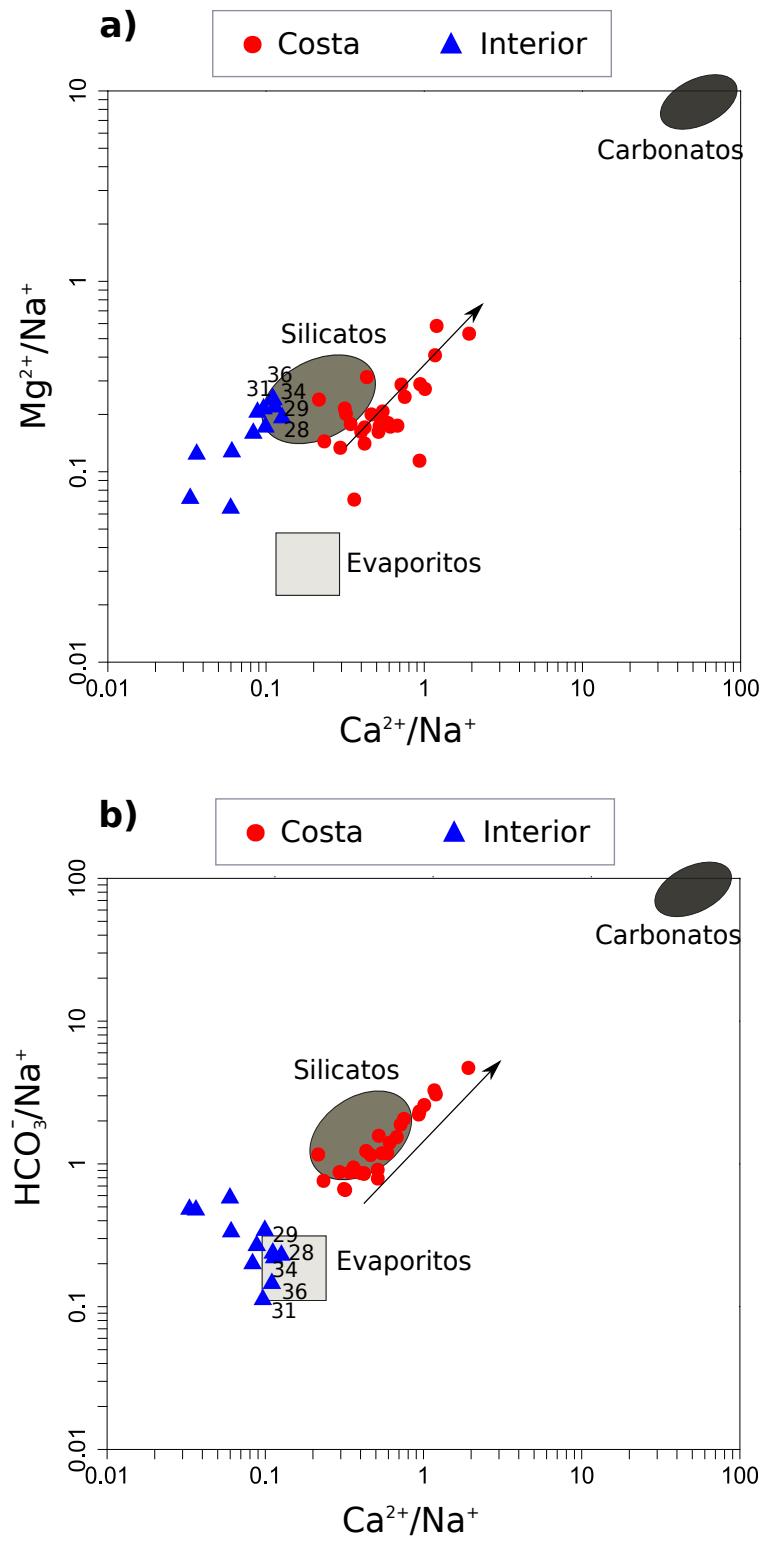


Na Figura 5.5a, a razão  $r\text{Na}/(r\text{Na} + r\text{Ca})$  mostra, para amostras da costa, intemperismo rico em cálcio ( $< 0,5$ ) e intemperismo rico em sódio ( $> 0,5$ ); enquanto para o interior, as amostras tem uma razão maior que 0,8, revelando uma grande contribuição de sódio por processo de evaporação, onde destacam-se as amostras com alta salinidade (cluster G1 e G2, Figura. 5.4a). A relação  $r\text{Cl}/(r\text{Cl} + r\text{HCO}_3) < 0,5$  (Figura 5.5b) confirma que o intemperismo de rocha é a principal fonte de sais para a maioria das amostras da área na costa; enquanto nas amostras do interior, repete-se a influência de processo de evaporação, agora na contribuição de cloreto, especialmente nas amostras mais salinas (razão  $> 0,8$ ), que representam grupos G1 e G2.

Para uma investigação mais detalhada sobre os processos de intemperismo é utilizada a metodologia de Gaillardet *et al.* (1995), que criaram um diagrama usando razões iônicas para identificar os membros finais dos processos de hidrólise de silicatos, dissolução de carbonatos e dissolução de evaporitos (LECOMTE *et al.*, 2016). O diagrama de Gaillardet com o conjunto de dados deste trabalho é apresentado na Figura 5.6, onde os gráficos de  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$  versus  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  e  $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$  versus  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  mostram que existem contribuições de intemperismos de silicatos em ambas as áreas; no entanto, devido à diferença entre os arcabouços geológicos das duas áreas, o processo ocorre em diferentes níveis de minerais de silicatos.

No interior, há uma maior contribuição de intemperismo de silicatos rico em magnésio (Figura 5.6a) e dissolução de evaporitos (Figura 5.6b), principalmente em amostras de alta salinidade (cluster G1 e G2), ressaltando que os evaporitos são formados por processos de evaporação, o que é consistente com o diagrama de Gibbs (Figura 5.5); contudo, os gráficos mostram quatro amostras (do cluster 3) com baixos valores de  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ , podendo haver também uma influência de intemperismo de silicatos rico em sódio. Na costa, ambos os gráficos mostram contribuições de intemperismo de silicatos (principalmente ricos em cálcio e sódio, e em menor intensidade em magnésio), além disso, também há uma leve contribuição de intemperismo de carbonatos, isso ocorre devido à influência da seqüência carbononática mesozóica do Grupo Barreiras (LUCENA e ROSA FILHO, 2006).

Figura 5.6: Diagrama de Gaillardet identificando os possíveis tipos de intemperismos: a)  $Mg^{2+}/Na^+$  versus  $Ca^{2+}/Na^+$ ; b)  $HCO_3^-/Na^+$  versus  $Ca^{2+}/Na^+$ .



## 5.4 Razões iônicas e Origem dos sais

Além das informações já obtidas com os diagramas anteriores, razões iônicas específicas também auxiliam na interpretação e confirmação das fontes de sais de águas subterrâneas para as áreas em estudo, uma vez que é possível caracterizar os processos de aquisição de sais a partir de faixas de valores dessas razões, de acordo com os resultados obtidos por Hounslow (1995), Tabela 4.1.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados de razões dos parâmetros analisados, calculadas a partir dos valores médios de concentrações de íons de cada área. Portanto, a interpretação não pode ser feita para cada poço, mas sobre o sistema aquífero de cada área. Os Poços 3 e 35 foram excluídos dos cálculos porque apresentam diferentes características hidroquímicas de suas respectivas áreas (Figura 5.4).

Tabela 5.5: Razões iônicas das médias de parâmetros analisados para comparação com a Tabela 4.1

Razão	Área na Costa	Área no Interior
$\text{Na}^+/\text{Cl}^-$	1,24	0,86
$\text{Cl}^-/\sum\text{ânions}$	0,37	0,82
$\text{HCO}_3^-/\sum\text{ânions}$	0,56	0,16
$\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$	6,90	2,79
$(\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-)/(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-)$	0,31	2,41
$\text{Na}^+/(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$	0,54	0,46
$\text{Mg}^{2+}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$	0,29	0,68

### 5.4.1 Sais na área na Costa

Na região costeira, devido à proximidade do mar, é esperado que a razão  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  seja próxima da razão molar da água do mar estimada em 0,86 (CULKIN, 1965; MOLLER, 2002), mas o valor de 1,24 mostra que existe outra fonte adicional de sódio (excesso de  $\text{Na} = 0,74$  mmol). De acordo com a Tabela 5.5, as razões  $\text{Cl}^-/\sum\text{ânions}$  e  $\text{HCO}_3^-/\sum\text{ânions}$  confirmam uma grande contribuição de sais vindo de intemperismo das rochas. As razões  $\text{Na}^+/(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$  e  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-)/(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-)$  sugerem intemperismo de albita (ou troca iônica) e intemperismo de plagioclásio, respectivamente. A alteração de plagioclásio ( $\text{Na}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}\text{Al}_{1.38}\text{Si}_{2.62}\text{O}_8$ ) libera  $\text{Na}^+$ , explicando a outra fonte de sódio

nas águas da costa. Este processo também libera  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , mas em concentrações relativamente menores do que os valores médios dessa área. A razão  $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$  sugere que o intemperismo é ambíguo (de silicato e de carbonato); como a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) está presente na Formação Dunas/Barreiras, um leve intemperismo de carbonatos contribui também para as quantidades de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , devido à sua dissolução.

As concentrações médias de  $\text{Mg}^{2+}$  relativamente maiores do que  $\text{K}^+$  (Tabela 5.1) podem ser explicadas pela análise da razão  $\text{Mg}^{2+}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ , combinada com a razão  $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$ , sugerindo intemperismo de granito; uma boa indicação é a alteração da biotita ( $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) para caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), liberando  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  com a razão estequiométrica 3:1 (DREVER, 2002).

É importante ressaltar que o ferro, por fazer parte de alguns dos minerais mais abundantes, como a biotita, se oxida facilmente em contato com oxigênio presente no ar ou pela ação de alguns tipos de bactérias (ferrobactérias), ocorrendo sua precipitação (VELBEL, 1989) o que justifica seu baixo teor (apenas traços) nas águas amostradas; esse precipitado insolúvel na água é avermelhado e causa manchas (O'CONNOR, 1971), uma situação comum na região, conhecida como capa rosa.

O cloreto e o sulfato tem origem principalmente na atmosfera; uma outra possível fonte de  $\text{SO}_4^{2-}$  é a dissolução de gesso, mas como nessa área a água apresenta dureza temporária (Figura 5.3), essa possibilidade é descartada. Finalmente, toda a concentração de  $\text{SiO}_2$  vem do intemperismo das rochas.

Para estimar as possíveis contribuições das fases minerais mencionadas, foram realizados cálculos de modelagem, utilizando o programa NETPATH (PLUMMER *et al.*, 1994), que simula a evolução temporal das águas subterrâneas de antes da recarga (coleta 1) para após uma recarga efetiva (coleta 3), com dados das Tabelas A.1 e A.2 do Anexo A. Dos três modelos obtidos, o mais provável está apresentado na Tabela 5.6. De acordo com este esquema, a reação dominante é a transformação do plagioclásio em caulinita através do consumo de ácido carbônico, enquanto pequenas quantidades de calcita e biotita se dissolvem. Além disso, é admitida no modelo alguma troca de cátions, entre  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ .



Tabela 5.6: Esquema das contribuições das fases minerais durante o intemperismo na área na costa (Inicial: coleta 1 e Final: coleta 3. Valores positivos representam dissolução de minerais e negativos, precipitação de minerais).

Fase Mineral	Fórmula	Inicial → Final (mmol/L)
Plagioclásio	(Na <sub>0.62</sub> Ca <sub>0.38</sub> Al <sub>1.38</sub> Si <sub>2.62</sub> O <sub>8</sub> )	+1.19
Calcita	(CaCO <sub>3</sub> )	+0.42
Biotita	(KMg <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> )	+0.099
Caulenita	(Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> )	-0.87
Troca Mg <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	-	+0.098
Sílica	(SiO <sub>2</sub> )	-1.2

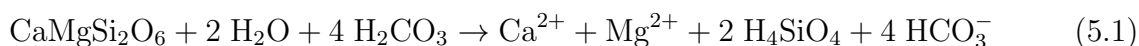
#### 5.4.2 Sais na área no Interior

No interior, a razão Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> igual a 0,86 indica uma forte contribuição de aerossóis marinhos, explicando a alta salinidade nas águas subterrâneas dessa área, mesmo a uma distância de 20 km da linha da costa. Segundo Silva *et al.* (2007), a influência marinha permanece relevante até uma distância de 20 km do mar. As razões HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/∑ânions, Cl<sup>-</sup>/∑ânions e Na<sup>+</sup>/(Na<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>), combinadas com STD, sugerem influência da água do mar ou evaporitos, ratificando que as principais contribuições de sais são provenientes de fontes externas, isto é aerossóis marinhos, acompanhados de efeitos de evaporação (Figura 5.5). Isso justifica os altos valores das concentrações de sódio e cloreto.

As razões HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub>, (Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup> - Cl<sup>-</sup>)/(Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup> + Ca<sup>2+</sup> - Cl<sup>-</sup>) e Mg<sup>2+</sup>/(Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>) sugerem intemperismo de silicatos, improvável intemperismo de plagioclásio e intemperismo de rochas ricas em minerais ferromagnesianos, respectivamente; revelando outras fontes de magnésio, cálcio e bicarbonato, além da sílica, que vem exclusivamente de intemperismo de rocha. Esta é a mesma interpretação dos diagramas na Figura 5.6, apesar da possibilidade de contribuição de intemperismo de silicatos rico em sódio para 4 amostras (Figura 5.6 e Figura 5.5a); mas como foi discutido, sob aspecto geral da área, a contribuição predominante de sódio vem de fonte externa.

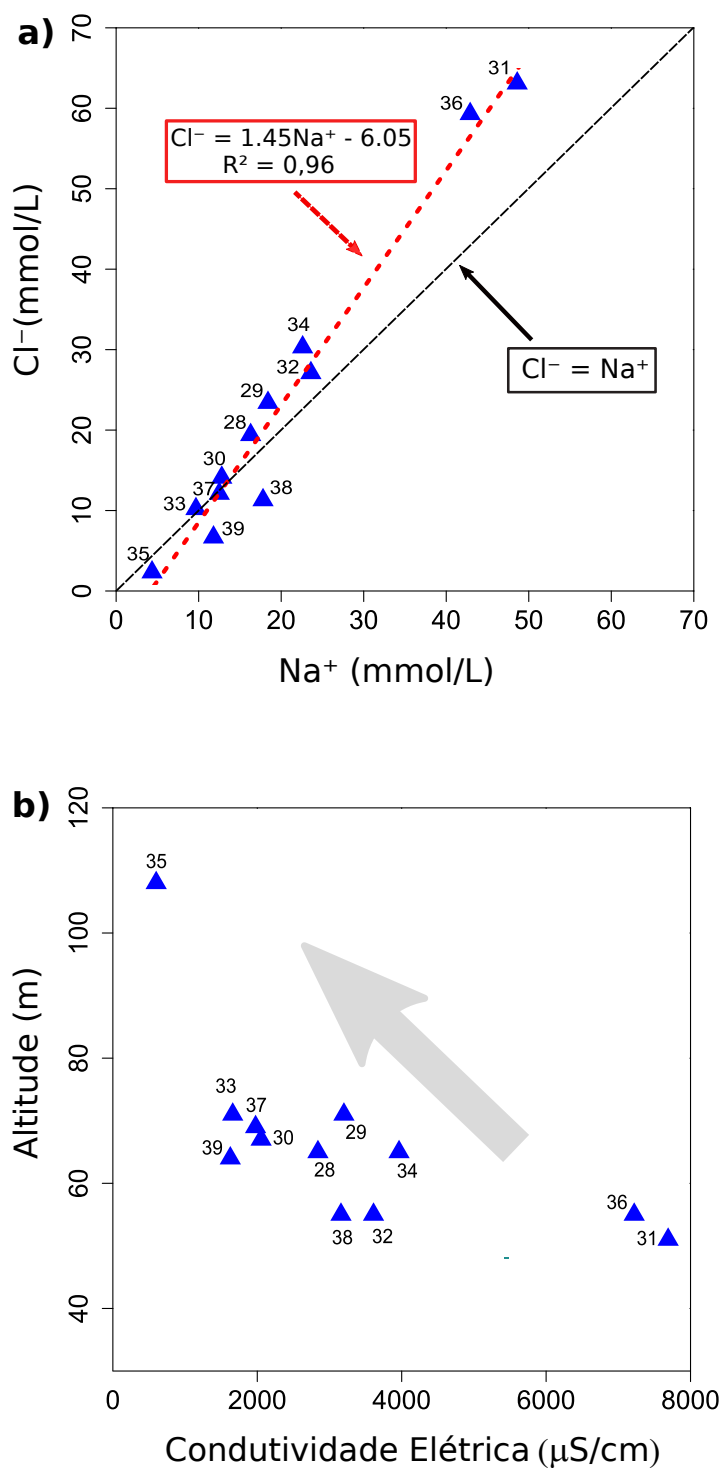
Assim, de acordo com a Geologia da área e com as sugestões das razões iônicas, uma provável fonte de contribuição dos íons magnésio, cálcio e bicarbonato, assim como

sílica, é o intemperismo de diopsídio, um mineral do grupo clinopiroxênio, um subgrupo pertencente ao grupo dos piroxênios, o mais importante grupo dos minerais de silicatos ferromagnesianos formadores de rocha; eles ocorrem em quase todos os tipos de rocha ígnea. A reação de hidrólise do diopsídio (ESSINGTON, 2015) é mostrada a seguir:



Duas condições locais também influenciam os processos de salinização de águas subterrâneas na área no interior: i) o clima semi-árido da área associado à geologia local (cristalino) e ii) a orografia. A primeira favorece o processo de evaporação da água, que aumenta as concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , mantendo uma relação praticamente linear (Figura 5.7a). Da segunda condição, percebe-se que, com a drenagem rápida da água da chuva das áreas mais altas para as mais baixas, as águas nos poços de altas altitudes tem menos tempo em condições de lixiviação, dos aerossóis marinhos, secos e úmidos, são depositados no solo, depois lixiviados e infiltrados no sistema aquífero. Como consequência, há uma relação inversamente proporcional entre a altimetria dos poços e a quantidade de sais (Figura 5.7b), o que justifica o baixo nível de salinidade das águas amostras no Poço 35, o de maior altitude (Tabela 2.2). Por isso, as águas desse poço tem características químicas semelhante dos da área na costa, que tem uma baixa contribuição de aerossóis marinhos e não sofre intensos efeitos de evaporação, de acordo com a Figura 5.5. Por outro lado, no Poço 3 tem uma grande contribuição de aerossóis marinhos ( $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0,81$ ), justificando a sua alta salinidade em relação às águas amostradas nos outros poços de sua área (costa), fato que o associa ao interior.

Figura 5.7: a) Relação entre  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  e b) Altitude versus condutividade elétrica para amostras da área no interior.



## 5.5 Caracterização Isotópica

Para identificar os efeitos associados ao fracionamento isotópico nas águas dos poços amostrados, a Tabela 5.2 apresenta os resultados das medidas de isótopos estáveis para as três coletas.

Na coleta de Março de 2014, para as amostras coletadas nos poços na costa, os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  variaram de  $-3,77\text{‰}$  a  $-1,12\text{‰}$ ; os valores de  $\delta\text{D}$  variaram de  $-20,0\text{‰}$  a  $-2,85\text{‰}$ ; e os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variaram de  $-8,26\text{‰}$  a  $-0,15\text{‰}$ . No interior, a variação foi de  $-4,57\text{‰}$  a  $-2,99\text{‰}$ , para  $\delta^{18}\text{O}$ ; de  $-23,8\text{‰}$  a  $-10,9\text{‰}$ , para  $\delta\text{D}$ ; e de  $-11,68\text{‰}$  a  $-4,78\text{‰}$ , para  $\delta^{13}\text{C}$ .

Na coleta de Fevereiro de 2015, para as amostras coletadas nos poços na costa, os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  variaram de  $-3,44\text{‰}$  a  $-1,50\text{‰}$ ; e os valores de  $\delta\text{D}$  variaram de  $-16,2\text{‰}$  a  $-3,27\text{‰}$ ; os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  não foram medidos. No interior, a variação foi de  $-4,45\text{‰}$  a  $-3,12\text{‰}$ , para  $\delta^{18}\text{O}$ ; e de  $-21,85\text{‰}$  a  $-12,51\text{‰}$ , para  $\delta\text{D}$ ; os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  não foram medidos.

Na coleta de Agosto de 2015, para as amostras coletadas nos poços na costa, os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  variaram de  $-4,07\text{‰}$  a  $-1,58\text{‰}$ ; os valores de  $\delta\text{D}$  variaram de  $-20,5\text{‰}$  a  $-4,13\text{‰}$ ; e os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variaram de  $-9,53\text{‰}$  a  $0,11\text{‰}$ . No interior, a variação foi de  $-4,72\text{‰}$  a  $-2,82\text{‰}$ , para  $\delta^{18}\text{O}$ ; de  $-24,48\text{‰}$  a  $-9,48\text{‰}$ , para  $\delta\text{D}$ ; e de  $-15,51\text{‰}$  a  $-5,47\text{‰}$ , para  $\delta^{13}\text{C}$ .

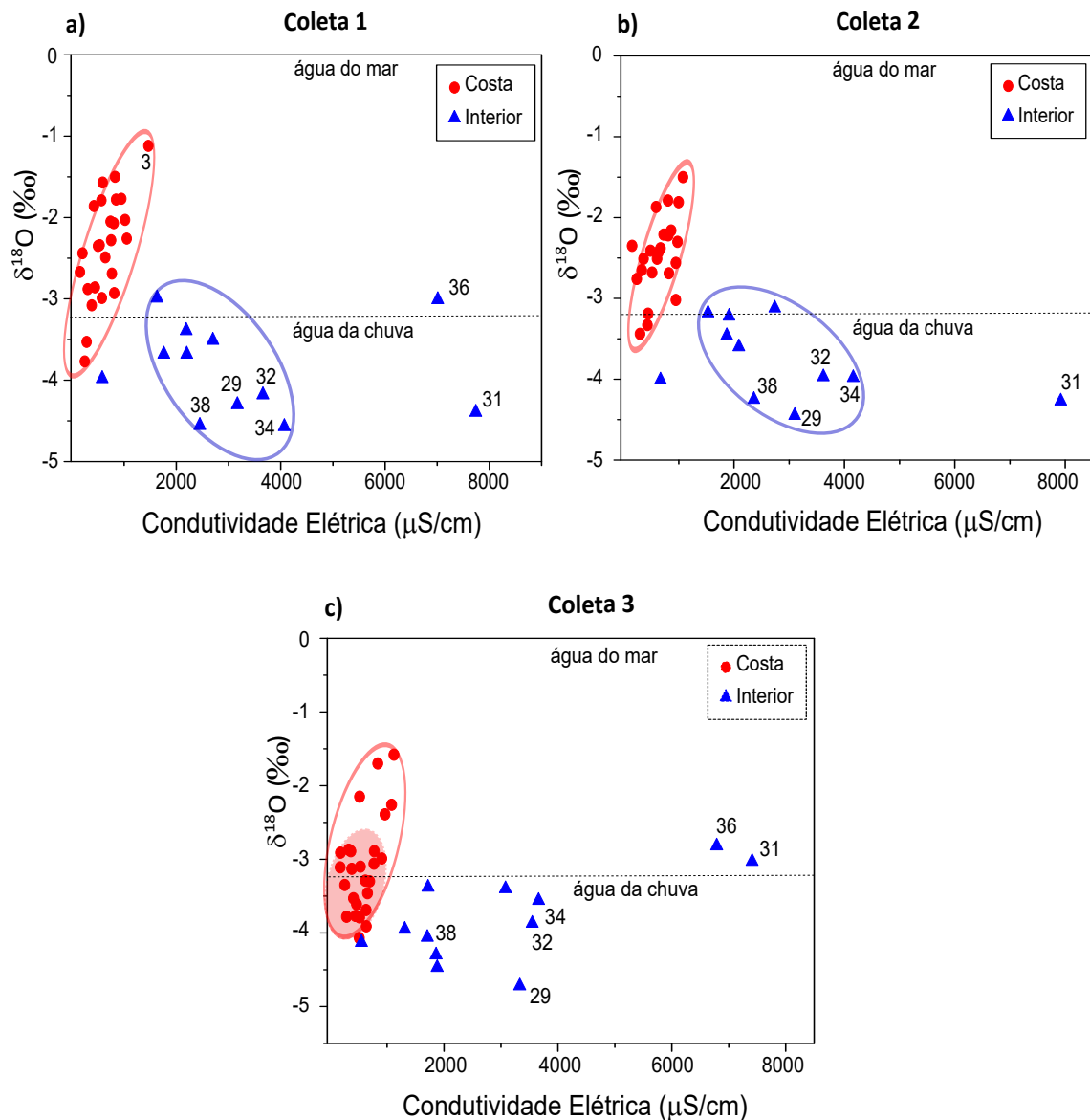
### 5.5.1 Condutividade elétrica versus $\delta^{18}\text{O}$

Medidas de  $\delta^{18}\text{O}$  versus condutividade elétrica de cada coleta (Figura 5.8) mostram que esses parâmetros se relacionam de forma distinta para para águas da costa e do interior. Os dados de CE para cada coleta estão apresentados na Tabelas A.1, A.2 e A.3 no Anexo A.

Na costa, há uma tendência geral, principalmente nas duas primeiras coletas, de quando a condutividade elétrica aumenta, os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  também aumentam. Amostras com valores de  $\delta^{18}\text{O}$  menos negativos (acima da reta tracejada, média local das águas de chuvas  $\delta^{18}\text{O} \approx -3,2\text{‰}$ ) apresentam um maior fracionamento isotópico devido aos efeitos de evaporação durante a recarga, facilitada pela condição de aquífero livre; as amostras

com valores mais negativos (abaixo reta tracejada) tem origem em eventos pluviais torrenciais. Nas coletas 1 e 2 (Figuras 5.8a e 5.8b), a maioria das amostras está acima da linha da água das chuvas; enquanto que na coleta 3 (Figura 5.8c) há uma aglomeração das amostras entorno da reta tracejada, com valor médio de  $\delta^{18}\text{O}$  é  $-3,1\text{‰}$ , caracterizando a influência da recarga (final do período chuvoso). Nas coletas 1 e 2 apesar de terem sido feitas no meio e no começo do período chuvoso, respectivamente, devido ao longo período de estiagem no estado do Ceará, houve pouca influência da chuva nessas coletas (Figura 2.2).

Figura 5.8:  $\delta^{18}\text{O}$  versus CE dos poços amostrados em: (a) coleta 1 - Mar/14, (b) coleta 2 - Fev/15 e (c) coleta 3 - Ago/15



Duas importantes assinaturas de oxigênio-18, a da água do mar ( $\delta^{18}\text{O} \approx 0 \text{ ‰}$ ) e a da água de chuva local ( $\delta^{18}\text{O} \approx -3,2 \text{ ‰}$ ), podem ser utilizadas para detectar processos de evaporação influenciando a salinidade em poços da costa, através de uma correlação linear entre  $\delta^{18}\text{O}$  e CE. Nas três coletas é possível identificar uma reta de correlação, confirmando o efeito de evaporação durante a recarga, em amostras de águas subterrâneas na área.

No interior, percebe-se nos dados das coletas 1 e 2, uma tendência inversa à da área na costa, isto é, quando aumentam os valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , a condutividade elétrica diminui, a exceção é o Poço 36, com valores altos de CE e  $\delta^{18}\text{O}$ ; sem dado desse poço na coleta 2. A maioria das amostras está abaixo da reta de águas das chuvas; sendo os poços 29, 32, 31, 34 e 38 (com alta CE) mais empobrecidos isotopicamente com valores de  $\delta^{18}\text{O}$  abaixo de  $-4,0 \text{ ‰}$ , o que sugerem: i) recargas com chuvas torrenciais, ocasionando fracionamento isotópico por efeito quantidade; ou ii) presença de paleoáguas (GEYH *et al.*, 1991), com mistura com águas modernas. Na coleta 3, percebe-se claramente a influência da recarga; a relação observada entre CE e  $\delta^{18}\text{O}$  nas coletas 1 e 2 deixa de existir, surgindo uma dispersão das amostras devido as flutuações ocasionada pela mistura de águas. Os poços com valores mais negativos de  $\delta^{18}\text{O}$ , assumem valores menos negativos, exceto o Poço 29 que continua baixo; entretanto, o Poço 31 merece destaque, pois seu valor ficou acima da reta da média das águas de chuvas locais, mostrando uma forte influência da recarga na mistura de águas.

### 5.5.2 Relação $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$

A relação  $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$  das amostras coletadas em Março de 2014 (Figura 5.9), meio do período chuvoso, mostra duas retas, a primeira (de cor vermelha) com os poços da área na costa expressa por:

$$\delta\text{D} = 7,16 \delta^{18}\text{O} + 7,65 \quad (5.2)$$

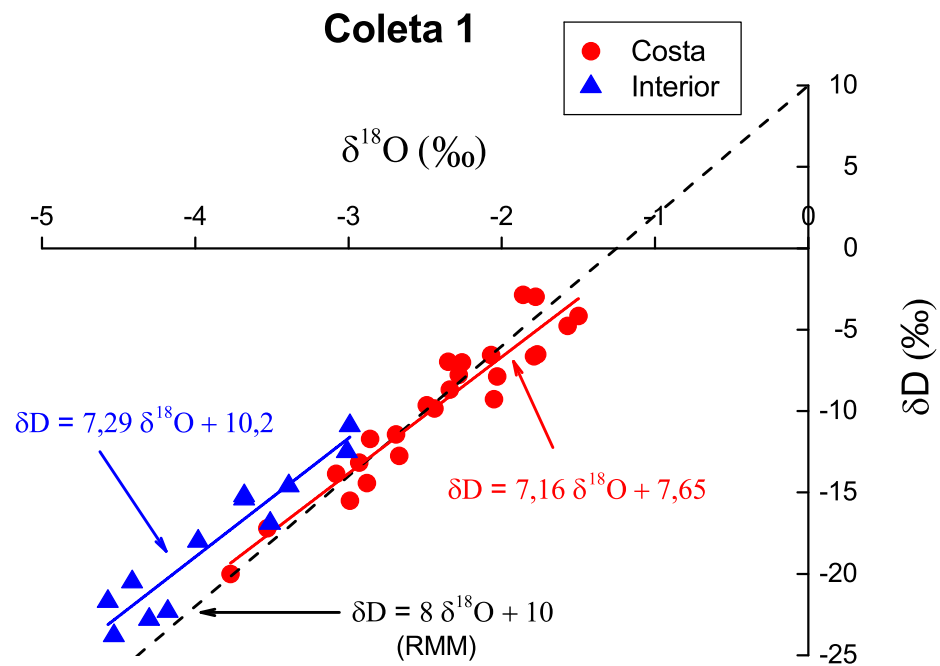
A segunda (de cor azul), com os dados dos poços da área no interior, expressa por:

$$\delta\text{D} = 7,29 \delta^{18}\text{O} + 10,2 \quad (5.3)$$

Pela Figura 5.9, a reta das águas amostradas dos poços na área na costa apresenta o

menor coeficiente angular (7,16) em relação à Reta Meteórica Mundial (RMM):  $\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$  (CRAIG, 1961a), indicando que nessa área o fracionamento isotópico devido à evaporação, durante a recarga, foi maior do que no interior, que tem a reta acima e paralela à RMM, com coeficiente angular de 7,26.

Figura 5.9:  $\delta^{18}O$  versus  $\delta D$  dos poços amostrados em Março de 2014, para as duas áreas, costa e interior.



A relação  $\delta^{18}O - \delta D$  das amostras coletadas em Fevereiro de 2015 (Figura 5.9), início do período chuvoso, também apresenta duas retas distintas, uma para costa (equação 5.4) e outra para o interior (equação 5.5):

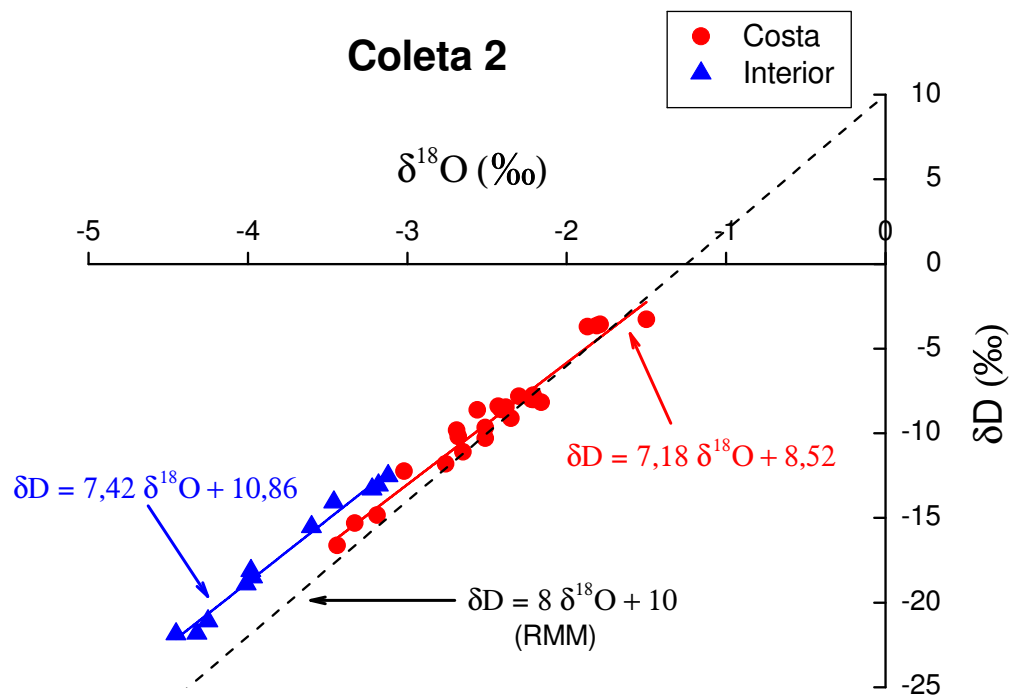
$$\delta D = 7,18 \delta^{18}O + 8,52 \quad (5.4)$$

$$\delta D = 7,42 \delta^{18}O + 10,86 \quad (5.5)$$

Pela Figura 5.10, as duas retas apresentam coeficientes angulares menores em relação a RMM, entretanto há um pequeno aumento desses coeficientes em relação as retas da

coleta anterior indicando que, no início do período chuvoso, o processo de evaporação é menor. As amostras da costa se ajustam mais à RMM em relação a coleta 1, enquanto as amostras do interior continuam apresentando uma reta (de cor azul) acima e paralela a RMM.

Figura 5.10:  $\delta^{18}\text{O}$  versus  $\delta\text{D}$  dos poços amostrados em Fevereiro de 2015, para as duas áreas, costa e interior.



Em Agosto de 2015 (Figura 5.10), final do período chuvoso, a relação  $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$  das amostras coletadas para costa (equação 5.6) e para o interior (equação 5.7) são:

$$\delta\text{D} = 7,21 \delta^{18}\text{O} + 7,84 \quad (5.6)$$

$$\delta\text{D} = 7,41 \delta^{18}\text{O} + 11,42 \quad (5.7)$$

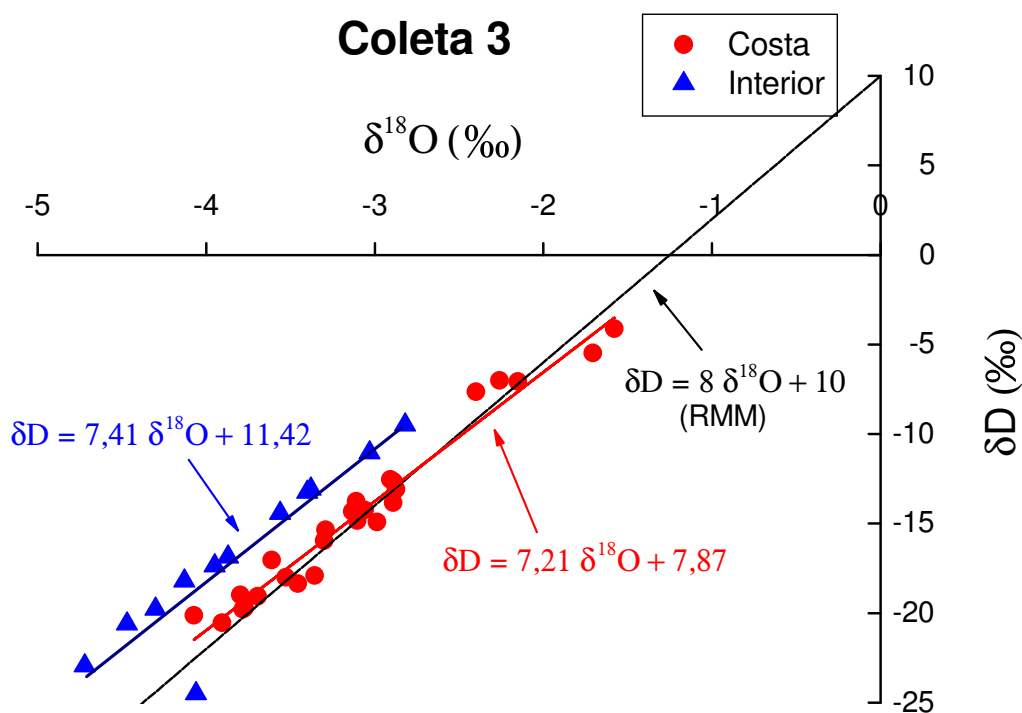
O coeficiente angular da reta da costa (vermelha) aumentou em relação aos das duas coletas anteriores, mostrando um menor efeito do processo de evaporação nesse período.



Por outro lado, a reta do interior (azul) tem aproximadamente o mesmo coeficiente angular da segunda coleta, mostrando que nesse período também o processo de evaporação permanece fraco em relação à coleta 1. A reta (azul) continua paralela e acima da RMM.

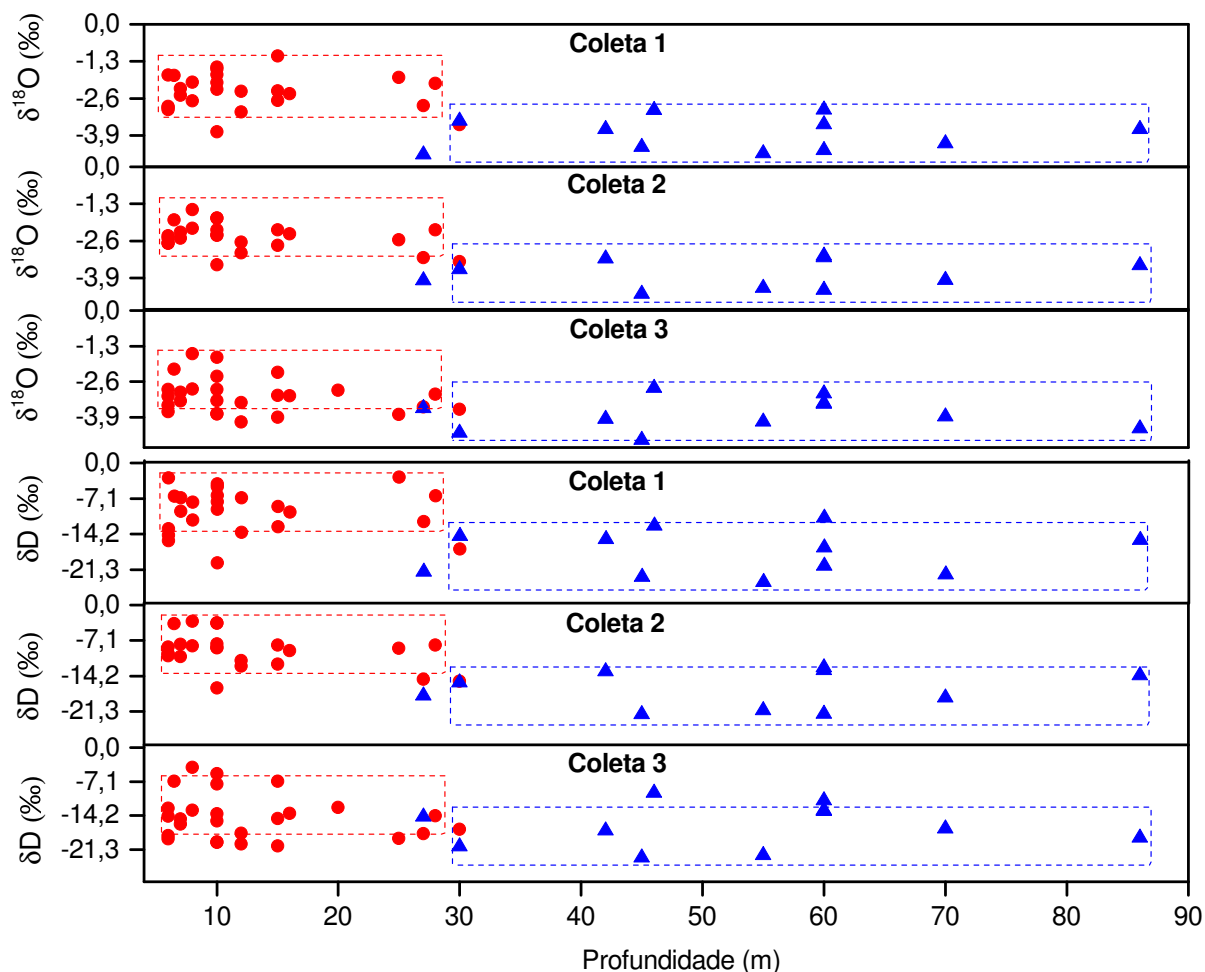
Considerando o erro de 1 ‰ nas medidas de deutério e 0,1 ‰ nas medidas de oxigênio-18 as retas das águas da costa nas coletas em março e em fevereiro de 2015 não são distintas.

Figura 5.11:  $\delta^{18}\text{O}$  versus  $\delta\text{D}$  dos poços amostrados em Agosto de 2015, para as duas áreas, costa e interior.



Pode-se concluir das relações  $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$ , que em geral, a recarga dos aquíferos nas duas áreas é feita diretamente pelas chuvas sem contribuição de reservas superficiais; a área na costa apresenta um maior fracionamento isotópico de oxigênio-18 e deutério, devido ao processo de evaporação durante a recarga, influenciada principalmente pela geologia local (dunas) e a baixa profundidade dos poços (Tabela 2.2), quando comparada aos poços do interior, como mostra a Figura 5.12.

Figura 5.12:  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  versus profundidade dos poços amostrados em todas as coletas, para as duas áreas, costa e interior.



### 5.5.3 Excesso de Deutério

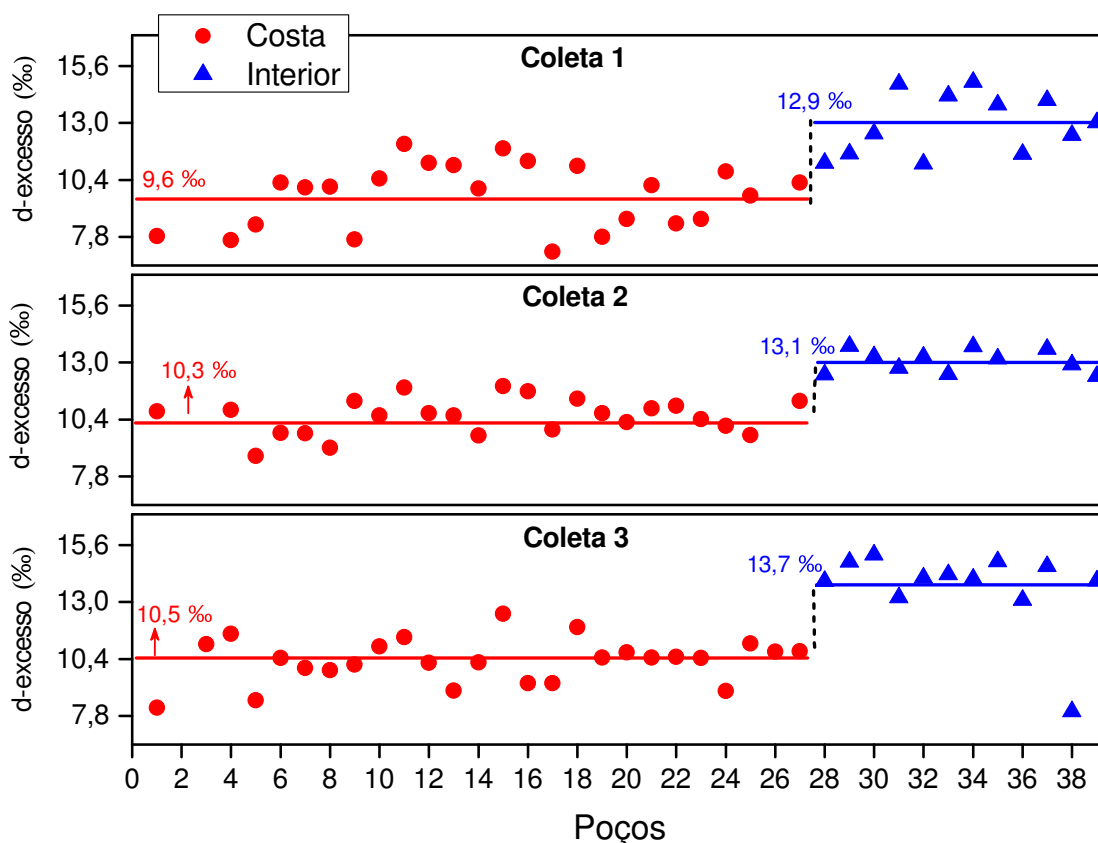
Excesso de deutério ( $d$ ) introduzido por Dansgaard (1964), definido como  $d = \delta\text{D} - 8 \delta^{18}\text{O}$ , foi determinado, nas duas áreas em estudo, para identificar os diferentes níveis de evaporação, durante a recarga. Esse parâmetro também fornece informações complementares sobre o ciclo hidrológico, associados à sazonalidade, temperatura e umidade.

Na coleta 1, Março de 2014, o excesso de deutério ( $d$ ) médio para as águas nas áreas na costa e no interior são  $9,6 \pm 1,4 \text{ ‰}$  e  $12,9 \pm 1,3 \text{ ‰}$ , respectivamente. Na coleta 2, Fevereiro de 2015, as médias para as áreas na costa e no interior são  $10,3 \pm 0,8 \text{ ‰}$  e  $13,1$

$\pm 0,5 \text{ ‰}$ , respectivamente; e na coleta 3, Agosto de 2015, as médias para as áreas na costa e no interior são  $10,5 \pm 1,0 \text{ ‰}$  e  $13,7 \pm 1,8 \text{ ‰}$ , respectivamente.

Comparando o excesso de deutério nas três coletas para as duas áreas, em todas as coletas, na costa apresentam valores médios menores do que na área no interior, como mostra Figura 5.13, indicando que na região costeira há um maior efeito do processo de evaporação em relação ao interior, justificado pela proximidade desses poços (costa) com a fonte evaporativa formadora das chuvas (oceano Atlântico).

Figura 5.13: Excesso de deutério dos poços amostrados em todas as coletas, para as duas áreas, costa e interior. As retas vermelha e azul representam as médias de  $d$  para as áreas da costa e do interior, respectivamente.



As águas subterrâneas das duas áreas apresentam efeitos de sazonalidade no excesso de deutério relacionada com os períodos seco e chuvoso na área. Da coleta 1 para a coleta 2 ocorria o período seco, na maioria dos meses, sem chuva significativa. Da coleta 1 para coleta 3, percebe-se um enriquecimento na média de  $d$  (representado pelas retas vermelhas e azuis na Figura 5.13) para as duas áreas diminuindo, desta forma, o efeito da evaporação, a cada coleta. Isso ocorre porque, no período seco (coleta 1), quando as precipitações e o teor de umidade atmosférica são menores, as temperaturas são maiores e conseqüentemente aumenta o efeito de evaporação, ocasionando o empobrecimento no excesso de deutério nas águas subterrâneas, indicando contribuição da recarga proveniente de chuvas deste período.

É importante ressaltar que apesar da coleta 1 ter sido feita no início do período chuvoso, a área em estudo passava por um período de estiagem, portanto, sem contribuição significativa de recarga (Figura 2.2). Por isso, nessa coleta a média de  $d$  é menor, para as duas áreas; enquanto, na coleta 3, com maior influência pluviométrica, é maior, para as duas áreas.

#### 5.5.4 Carbono-13

Através do teor de carbono-13, determinado no carbono inorgânico dissolvido (DIC) é possível identificar a principal origem do carbono dissolvido no sistema aquoso (CARREIRA *et al.*, 2007); as principais fontes naturais de carbono são de origem orgânica e/ou mineral (proveniente da dissolução de carbonatos). As assinaturas de  $\delta^{13}\text{C}$  são mostradas na Figura 3.5, que apresenta o ciclo do carbono-13.

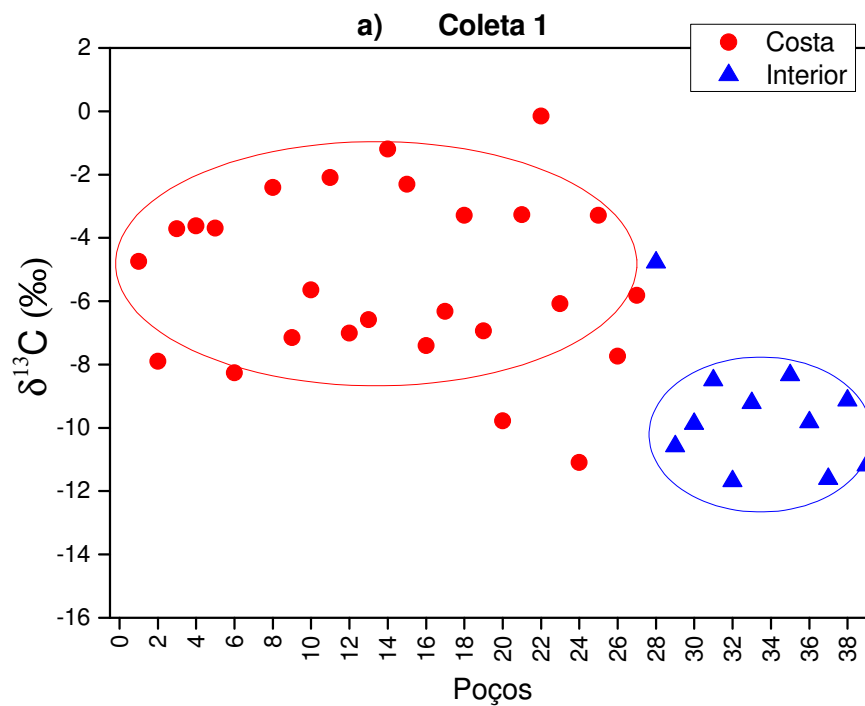
Na Figura 5.14, para as duas coletas, observa-se diferentes faixas de valores para o  $\delta^{13}\text{C}$  em cada área; em média há um maior enriquecimento de carbono-13 na costa quando comparada ao interior, retratando diferentes origens de carbono entre as águas nas áreas em estudo.

Na área na costa, para as coletas 1 (antes recarga) e 3 (após recarga), confirma-se a interação da água/rocha, com contribuição de carbono devido à dissolução de minerais carbonatados ( $\delta^{13}\text{C} \approx 0 \text{‰}$ ), fazendo com que os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  fiquem mais enriquecidos; além disso, não há uma variação significativa de carbono-13 após a recarga, sugerindo que

nessa área a recarga ocorre de forma rápida, visto que não há tempo para o fracionamento antes da infiltração.

No interior, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  mais negativos, revelam uma forte influência da vegetação sobre as águas subterrâneas que é abundante na área (Figura 5.15). Ao contrário das amostras da costa, as do interior apresentaram valores de  $\delta^{13}\text{C}$  mais negativos após a influência da recarga, como mostra na coleta 3 em relação à coleta 1, sugerindo que a recarga acontece mais lentamente (em relação à costa), uma vez que a água meteórica precisa de uma intensa interação com o solo para “carregar” sua assinatura isotópica até o aquífero, onde não há assinatura de carbono dissolvido por rochas carbonatadas, ratificando o que já havia sido mencionando com os dados físico-químicos.

Figura 5.14: Medidas de  $\delta^{13}\text{C}$  para as duas áreas em estudo, costa e interior. a) Coleta 1 e b) Coleta 3.



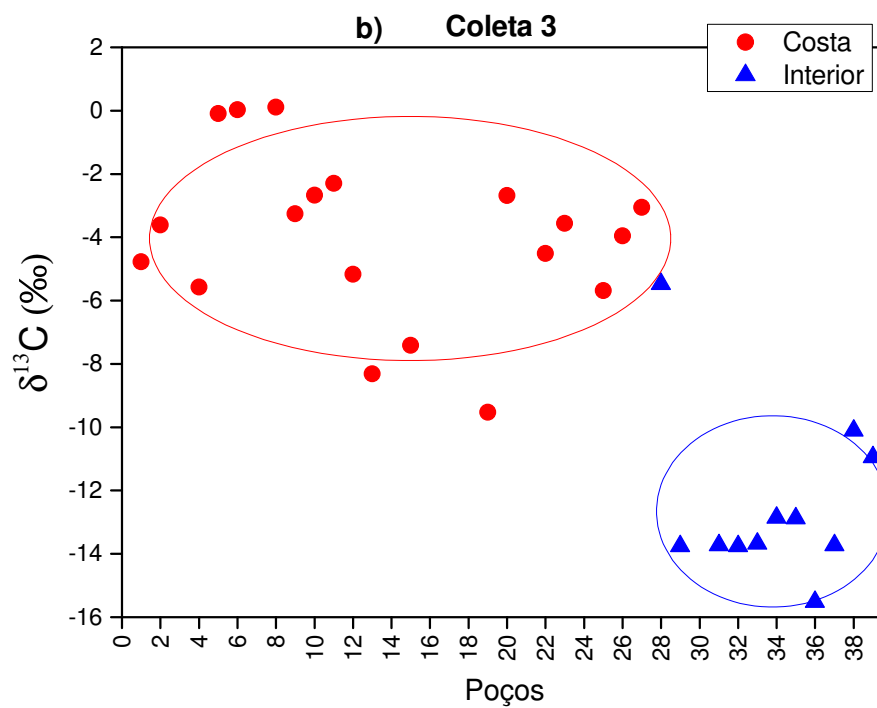


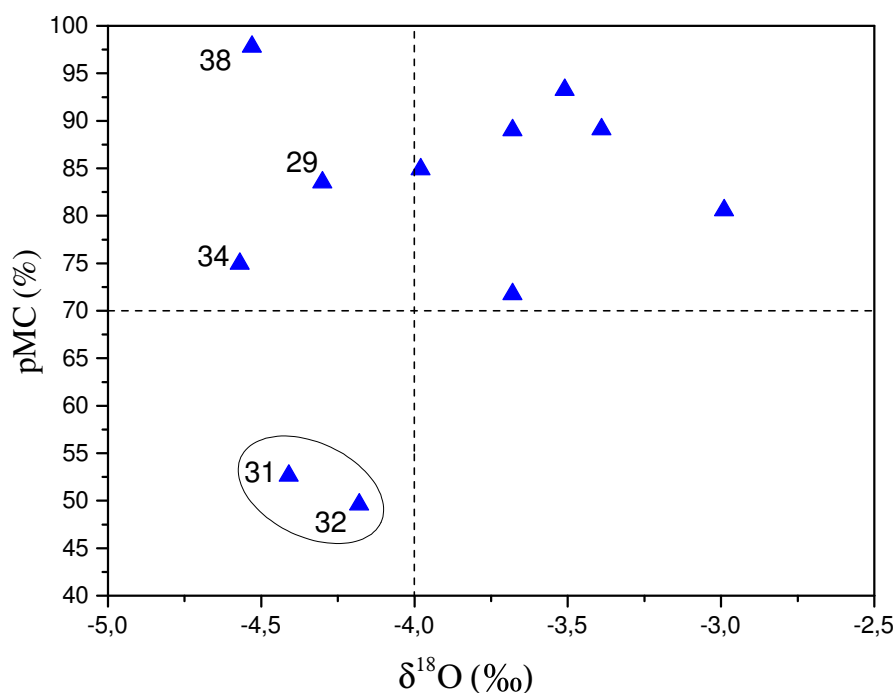
Figura 5.15: Vegetação próxima ao poço 35, na área no interior. Os poços dessa área estão em uma área sob vasta vegetação, que é refletida nas águas subterrâneas, através da análise de  $\delta^{13}\text{C}$ .



### 5.5.5 Tempo de Trânsito

Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  iguais ou abaixo de  $-4\text{‰}$  podem vir de eventos chuvosos intensos ou de mistura com paleoáguas; para identificar o processo, medidas de radiocarbono foram realizadas em amostras do interior. No gráfico pMC versus  $\delta^{18}\text{O}$  seis amostras tem uma porcentagem de carbono moderno acima de 70 % e valores de  $\delta^{18}\text{O} > -4\text{‰}$ , revelando recargas recentes; exceções são: i) os poços 29, 34 e 38, com  $\delta^{18}\text{O} < -4\text{‰}$ , mas pMC  $> 70\%$ , que também garante águas modernas com recargas feita por chuvas torrenciais; e ii) os poços 31 e 32, com  $\delta^{18}\text{O} < -4\text{‰}$  e pMC  $< 55\%$ , que sugere a presença de paleoáguas em mistura com águas recentes.

Figura 5.16: Valores de pMC versus  $\delta^{18}\text{O}$  para os poços na área no interior, dados relativos à coleta 1.



A partir dos dados de pMC (Tabela 5.3), das águas subterrâneas na área no interior, foram calculadas as idades corrigidas, pelos modelos de Pearson e de Tamers. Esses dados estão apresentados na Tabela 5.7. Por estes modelos de correção isotópico e hidroquímico, verifica-se que as amostras de águas subterrâneas nos poços do interior são

todas modernas, isto é, águas que tiveram forte contribuição de recargas recentes, excluindo a possibilidade de presença de paleoáguas na área.

Tabela 5.7: Idade aparente, em anos, de águas subterrâneas dos poços do interior e suas correções pelos métodos de Pearson e Tamers.

Poço	pMC (%)	Idade <sub>(Pearson)</sub>	Idade <sub>(Tamers)</sub>
28	93,27	moderna	moderna
29	83,53	moderna	moderna
30	89,10	moderna	moderna
31	51,57	moderna	moderna
32	59,61	moderna	63
33	71,74	moderna	moderna
34	74,95	-	moderna
35	84,89	moderna	moderna
36	-	-	-
37	89,01	moderna	moderna
38	97,81	moderna	moderna
39	80,57	moderna	moderna



## 6 CONCLUSÃO

Mesmo estando no mesmo município, por isso, em mesmas condições climáticas, as águas subterrâneas armazenadas nas Dunas, região costeira, e no Cristalino, área do interior, estão expostas a diferentes processos de salinização, dando a elas diferenças quanto ao tipo de água armazenada.

Nas Dunas, as águas são do tipo bicarbonatadas sódicas cálcicas, com dureza temporária e sob efeito de ação antrópica, que as tornam inadequadas para o consumo humano, de acordo com a legislação do Ministério da Saúde. O intemperismo, através da interação água-rocha, é a fonte que mais contribui para a salinidade na região costeira, com o auxílio do software NETPATH, o modelo mais plausível identificou a alteração de plagioclásio para caulinita de forma mais intensa, enquanto, em menor proporção, há dissolução de calcita e de biotita. Os aerossóis marinhos contribuem relativamente pouco na região costeira, mesmo com a proximidade do mar, apresentando baixos valores de sódio e cloreto, em relação a região do interior. A concentração média de cálcio é duas vezes a de magnésio, devido a presença de rochas carbonatadas. O processo de evaporação é forte, antes da recarga, que é feita pelas chuvas recentes, de forma rápida, e sem contribuição de águas superficiais.

No Cristalino predominam águas salinas do tipo cloretadas sódicas, sendo a maioria não apropriada ao consumo humano por sua elevada concentração de cloreto e de sódio, efeito da presença de aerossóis marinhos, que acompanhada pelo clima semi-árido e a orografia local, influencia intensamente a área do interior. Há também contribuições de intemperismos para salinidade, a elevada concentração média de magnésio, que é duas vezes maior que na região costeira, pode ser explicada pela hidrólise do diopsídio; o intemperismo de minerais ferromagnesianos também justifica outras concentrações iônicas. O processo de evaporação é menos intenso, antes da recarga, do que na costa, porém mais intenso após a recarga, garantindo a presença de sal. Assim como na região costeira, a recarga é feita pelas chuvas recentes, de acordo com os dados isotópicos; entretanto, de forma mais lenta do que na Dunas, interagindo mais com o solo, onde percebe-se a assinatura da vegetação local.

Através da análise estatística de agrupamento, utilizando a técnica MST (*Minimum Spanning Tree*), é confirmada a polarização das duas áreas, costa (Dunas) e interior (Cristalino). As águas do poço 3, com maior salinidade da região costeira devido a forte influência de aerossóis marinhos, o tornam uma ponte com os poços do interior, que apresentam alta salinidade, exceção é o poço 35 com águas de baixa condutividade elétrica.

**ANEXO A**

**TABELAS DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE  
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA COSTA E NO INTERIOR,  
REFERENTES ÀS COLETAS DE MARÇO/14,  
FEVEREIRO/15 E AGOSTO/15**

Tabela A.1: Medidas dos parâmetros físico-químicos para as duas áreas, litoral e interior, coletados em Março de 2014 (ID: identificação dos poços, CE: condutividade elétrica).

ID	pH	CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	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>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Fe
<b>Área na Costa</b>												
1	6,28	825	1,44	0,60	4,02	0,412	3,39	0,533	2,71	0,435	0,457	0,0000
2	6,60	564	0,88	0,24	3,39	0,263	2,85	0,222	2,05	0,119	0,440	0,0024
3	6,60	1465	1,96	1,28	7,41	0,251	8,28	0,573	3,53	0,287	0,302	0,0000
4	6,12	946	1,76	0,88	4,21	0,274	3,39	0,608	3,04	0,948	0,440	0,0000
5	6,07	1018	2,12	0,48	4,05	0,361	3,12	0,606	3,21	1,060	0,764	0,0000
6	6,87	640	1,44	0,48	2,94	0,146	2,17	0,352	2,96	0,466	0,432	0,0000
7	6,82	530	0,96	0,48	2,34	0,187	1,90	0,326	2,14	0,318	0,274	0,0000
8	6,28	766	1,28	0,56	3,92	0,274	3,04	0,455	2,47	0,554	0,570	0,0000
9	6,38	564	1,20	0,64	2,30	0,138	2,28	0,226	2,72	0,157	0,505	0,0000
10	6,53	751	1,84	0,36	3,36	0,212	2,39	0,925	3,04	0,233	0,369	0,0000
11	6,57	420	0,79	0,30	1,65	0,200	1,63	0,057	2,26	0,068	2,260	0,0100
12	6,50	440	1,16	0,60	1,03	0,120	0,92	0,117	2,88	0,302	0,520	0,0000
13	6,37	1050	1,80	0,68	4,92	0,568	2,93	1,150	3,78	0,724	0,573	0,0000
14	6,09	802	1,40	0,80	3,39	0,281	2,58	0,195	3,08	0,160	0,632	0,0046
15	6,83	498	0,84	0,32	2,82	0,166	2,82	0,132	2,47	0,052	0,443	0,0073
16	6,57	844	1,52	0,60	4,22	0,233	3,96	0,527	1,97	0,530	0,374	0,0000
17	6,52	740	1,92	0,80	2,67	0,192	2,12	0,099	5,26	0,218	0,667	0,1200
18	6,49	282	0,56	0,44	1,00	0,123	0,59	0,078	2,05	0,022	0,312	0,0160
19	6,37	588	1,36	0,40	2,54	0,179	2,06	0,415	2,05	0,562	0,645	0,0000
20	8,34	154	0,12	0,08	1,09	0,097	0,87	0,097	0,41	0,000	0,687	0,0067
21	6,78	245	0,68	0,24	0,89	0,097	0,71	0,101	1,64	0,000	0,525	0,0340
22	6,74	574	1,84	0,44	1,69	0,138	0,98	0,460	4,44	0,000	0,579	0,0086
23	4,64	303	1,12	0,32	0,70	0,107	0,49	0,035	3,04	0,000	0,369	0,0260
24	6,44	380	1,16	0,28	1,16	0,107	0,71	0,176	2,88	0,210	0,446	0,0170
25	6,31	203	0,68	0,12	0,56	0,074	0,38	0,103	1,40	0,112	0,359	0,0000
26	6,27	310	0,72	0,12	1,61	0,084	1,41	0,037	1,56	0,000	0,377	0,0016
27	6,54	810	1,04	0,28	3,77	0,099	2,93	0,277	2,38	0,708	0,576	0,0024
<b>Área no Interior</b>												
28	4,46	2700	2,10	3,00	15,3	0,263	19,4	0,875	3,70	0,005	1,810	0,0035
29	3,71	3170	2,30	4,10	17,2	0,200	24,0	0,858	3,70	0,010	1,911	0,0270
30	4,01	2190	1,20	2,60	13,9	0,161	15,3	0,580	3,49	0,010	1,645	0,0083
31	4,52	7740	5,09	9,79	50,3	0,330	67,3	1,730	5,55	0,024	1,911	0,0035
32	5,34	3660	2,00	3,90	24,1	0,604	28,6	0,312	4,52	0,000	1,309	0,0083
33	4,93	1760	1,20	1,80	4,13	0,200	11,4	0,273	2,88	0,016	1,429	0,0100
34	5,16	4070	2,69	5,50	24,8	0,276	31,5	0,270	5,75	0,005	1,417	0,0260
35	5,44	580	0,24	0,20	4,63	0,102	2,39	0,621	1,89	0,042	1,584	0,0410
36	4,32	7010	4,99	10,1	39,8	0,545	59,2	1,280	5,55	0,270	1,837	0,0120
37	4,87	2200	0,79	1,60	11,9	0,246	12,2	0,343	4,31	0,000	1,529	0,0083
38	5,41	2450	0,69	1,50	19,7	0,169	13,6	1,290	7,60	0,089	1,851	0,0083
39	4,83	1630	0,39	1,30	13,0	0,095	5,43	2,110	5,55	0,250	2,021	0,0120

Tabela A.2: Medidas dos parâmetros físico-químicos para as duas áreas, litoral e interior, coletados em Fevereiro de 2015 (ID: identificação dos poços, CE: condutividade elétrica).

ID	pH	CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	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>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Fe
concentrações (mmol L <sup>-1</sup> )												
Área na Costa												
1	4,98	805	1,60	0,70	3,13	0,136	2,94	0,228	3,65	0,126	0,207	0,0290
2	4,62	1039	1,40	0,80	4,35	0,414	4,28	0,203	4,12	0,239	0,416	0,1090
3	4,46	1480	2,00	1,50	5,22	0,299	8,57	0,279	3,76	0,052	0,171	0,0309
4	4,97	998	2,10	0,80	4,05	0,258	3,81	0,530	3,18	0,165	0,327	0,0881
5	4,67	1077	1,90	0,75	3,91	0,366	3,75	0,364	4,00	0,343	0,319	0,0317
6	4,79	607	1,30	0,55	2,61	0,138	2,01	0,144	3,29	0,052	0,261	0,0261
7	5,25	810	0,99	0,60	4,39	0,299	3,55	0,198	2,94	0,115	0,427	0,0403
8	4,24	862	1,25	0,75	4,05	0,304	3,41	0,389	2,23	0,136	0,400	0,0204
9	4,10	589	0,89	0,75	2,44	0,138	2,21	0,223	2,82	0,055	0,406	0,0373
10	4,40	670	1,60	0,65	2,99	0,166	2,21	0,695	3,06	0,024	0,214	0,0392
11	4,01	948	1,90	0,55	3,65	0,289	2,81	0,425	3,65	0,236	0,304	0,0234
12	5,71	445	1,20	0,60	1,01	0,099	0,80	0,076	3,41	0,008	0,196	0,0252
13	4,40	978	1,65	0,50	3,48	0,463	3,01	0,894	3,53	0,160	0,274	0,0279
14	5,80	727	1,70	0,50	3,13	0,243	2,34	0,144	4,23	0,032	0,181	0,0271
15	4,96	949	0,49	0,85	6,09	0,220	5,56	0,216	2,82	0,000	0,707	0,0459
16	4,72	822	1,15	0,65	4,09	0,215	3,81	0,530	2,35	0,092	0,561	0,0572
17	4,94	788	1,70	0,70	2,74	0,156	2,01	0,234	4,94	0,000	0,197	0,1250
18	4,21	433	0,35	0,60	2,83	0,200	1,41	0,084	3,06	0,000	0,904	0,0185
19	4,05	488	1,30	0,30	1,78	0,102	1,20	0,146	3,41	0,016	0,146	0,0328
20	4,32	240	0,45	0,10	1,13	0,102	1,00	0,093	1,41	0,000	0,279	0,0392
21	5,95	298	0,70	0,30	0,96	0,082	0,67	0,069	2,23	0,008	0,186	0,0854
22	6,49	633	1,90	0,70	1,75	0,136	1,20	0,193	5,18	0,000	0,145	0,1270
23	4,74	363	1,25	0,25	0,62	0,074	0,67	0,109	3,06	0,000	0,226	0,1700
24	4,32	330	1,10	0,20	0,84	0,089	0,47	0,051	2,94	0,010	0,255	0,0843
25	4,89	155	0,35	0,15	0,52	0,066	0,33	0,053	1,18	0,000	0,204	0,0223
26	6,22	271	0,45	0,25	1,44	0,082	1,00	0,045	1,65	0,000	0,140	0,0215
27	6,18	518	1,20	0,20	2,13	0,177	1,27	0,206	2,59	0,092	0,210	0,0309
Área no Interior												
28	4,36	2740	1,90	3,60	15,0	0,210	19,0	0,470	4,00	0,021	2,165	0,0328
29	4,20	3100	2,00	4,00	16,5	0,217	22,4	0,400	4,23	0,055	2,385	0,1610
30	4,97	2090	1,30	2,90	12,2	0,148	14,9	0,276	3,53	0,000	2,216	0,0392
31	4,59	7920	4,59	12,6	50,0	0,327	66,4	0,829	6,12	0,021	2,333	0,0723
32	3,70	3620	2,00	3,80	23,7	0,599	27,8	0,167	5,18	0,000	0,000	0,0411
33	4,75	1910	1,10	2,10	10,5	0,230	12,3	0,221	3,76	0,005	1,084	0,0279
34	3,85	4160	2,59	5,90	22,7	0,558	32,0	0,158	4,71	0,000	1,554	0,0497
35	6,45	670	0,40	0,35	4,13	0,156	2,48	0,219	3,29	0,008	1,514	0,0553
36	4,52	7860	4,59	12,0	48,3	0,253	63,7	0,815	7,06	0,079	1,244	0,0223
37	5,47	1870	0,70	1,60	12,3	0,061	11,9	0,180	4,71	0,000	1,449	0,0535
38	3,92	2360	0,70	1,50	19,6	0,177	13,0	0,616	8,47	0,037	2,508	0,0355
39	6,74	1530	0,30	1,60	9,87	0,115	6,96	0,511	5,41	0,024	2,262	0,0271

Tabela A.3: Medidas dos parâmetros físico-químicos para as duas áreas, litoral e interior, coletados em Agosto de 2015 (ID: identificação dos poços, CE: condutividade elétrica).

ID	pH	CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	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>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Fe
<b>Área na Costa</b>												
1	4,41	838	1,50	0,55	4,13	0,210	3,21	0,279	3,41	0,165	0,237	0,0000
2	4,50	830	1,30	0,60	4,39	0,253	3,08	0,177	4,47	0,134	4,470	0,0000
3	4,77	1080	1,55	0,95	4,84	0,089	4,75	0,210	4,35	0,110	0,191	0,0000
4	4,79	965	2,20	0,65	3,48	0,179	3,41	0,448	3,06	0,294	0,350	0,0000
5	6,42	1122	2,20	0,75	4,09	0,228	3,95	0,313	3,76	0,354	0,326	0,0000
6	5,47	695	1,25	0,70	3,00	0,079	2,01	0,209	3,65	0,202	0,233	0,0000
7	4,87	533	1,05	0,50	2,04	0,105	1,67	0,169	2,59	0,102	0,281	0,0000
8	4,97	327	0,40	0,55	1,14	0,056	1,34	0,077	1,29	0,060	0,313	0,0000
9	4,90	517	0,85	0,75	2,06	0,048	1,94	0,077	2,82	0,105	0,329	0,0000
10	5,04	620	1,60	0,55	2,15	0,069	1,34	0,228	4,00	0,102	0,171	0,0000
11	5,13	518	1,45	0,35	1,47	0,113	1,20	0,164	3,65	0,052	0,268	0,0000
12	5,29	410	1,10	0,50	0,85	0,015	0,74	0,116	2,59	0,092	0,218	0,0110
13	6,48	908	1,50	0,50	3,35	0,409	2,48	0,562	2,82	0,537	0,261	0,0000
14	5,13	770	1,90	0,60	2,61	0,141	2,28	0,316	3,53	0,280	0,253	0,0000
15	7,44	513	1,20	0,40	1,89	0,000	1,54	0,219	2,94	0,023	0,210	0,0196
16	4,50	657	1,85	0,60	2,42	0,038	1,94	0,124	4,82	0,005	0,074	0,0000
17	5,38	776	2,10	0,80	2,55	0,089	2,07	0,444	4,82	0,000	0,321	0,0261
18	5,86	464	0,50	0,50	2,57	0,102	1,54	0,088	2,35	0,071	0,245	0,0000
19	5,34	447	1,20	0,30	1,35	0,015	0,94	0,113	3,29	0,110	0,895	0,4735
20	4,93	636	2,35	0,20	0,92	0,325	0,80	0,374	5,18	0,142	0,187	0,0000
21	5,38	289	0,75	0,15	0,95	0,000	0,87	0,104	1,88	0,034	0,119	0,2780
22	5,24	633	1,75	0,35	1,98	0,076	1,27	0,297	4,35	0,021	0,222	0,1754
23	6,95	364	1,35	0,45	0,61	0,015	0,74	0,087	2,94	0,000	0,245	0,0242
24	7,41	258	0,85	0,60	0,65	0,074	0,47	0,049	2,82	0,013	0,235	0,2160
25	5,44	177	0,45	0,20	0,48	0,048	0,34	0,058	1,06	0,000	0,331	0,0000
26	5,13	183	0,65	0,25	0,43	0,054	0,20	0,041	2,23	0,000	0,236	0,0365
27	4,96	381	0,65	0,10	2,09	0,128	1,61	0,203	2,59	0,094	0,188	0,7309
<b>Área no Interior</b>												
28	4,78	3080	2,20	2,80	18,7	0,187	19,8	0,566	3,53	0,003	2,093	0,0000
29	4,80	3330	2,00	4,00	21,8	0,125	23,8	0,468	4,23	0,034	2,833	0,3935
30	4,47	1880	0,89	2,40	12,5	0,061	12,3	0,301	3,29	0,000	2,049	0,0253
31	5,31	7410	4,39	8,99	45,7	0,217	55,7	0,767	4,71	0,041	2,407	0,0000
32	5,09	3550	1,90	3,60	23,2	0,468	24,9	0,206	4,47	0,000	1,195	0,0000
33	4,86	1310	0,59	1,10	7,40	0,082	6,96	0,145	3,29	0,008	1,531	0,0000
34	5,15	3660	2,30	4,80	20,5	0,171	27,7	0,177	5,65	0,013	1,803	0,0000
35	5,06	550	0,15	0,30	4,31	0,010	2,14	0,239	2,35	0,013	1,100	0,0347
36	6,91	6790	4,59	9,19	40,9	0,471	55,1	0,695	6,12	0,357	0,649	0,0000
37	5,17	1860	0,80	1,60	13,5	0,156	12,4	0,203	3,53	0,000	1,627	0,0000
38	5,55	1708	0,40	0,89	14,4	0,046	7,36	0,490	9,65	0,055	2,660	0,0000
39	6,90	1720	0,60	1,50	12,7	0,048	7,63	0,620	5,88	0,039	2,266	0,0046

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, R. B.; SANTIAGO; M.M.F; MENDES FILHO, J.; FRISCHKORN, H. A origem dos sais nas águas subterrâneas dos aquíferos costeiros no município de Caucaia-Ceará. *In: Congresso Mundial Integrado de Águas Subterrâneas*, I, v. 1, p. 178-178, 2000. **Anais...** Fortaleza.

ALMEIDA, B. A.; BARROS, J. F.; MESQUITA, B. A; SILVA, C. M. S. V.; MENDES FILHO, J.; FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M. M. F. Análise de agrupamentos e processos geoquímicos para caracterização do sistema aquífero no Maracanã/São Luís/MA. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 21, n. 4, p. 832-840, 2016.

ANDERSON, D. Z.; FRISCH, J.C.; MASSER, C. S. Mirror reflectometer based on optical cavity decay time. **Applied Optics**, v. 23, p. 1238-1245, 1984.

APHA, **Standard Methods for the examination of water and wastewater**, 18. ed. AWWA-WPCP, 2005.

ASANO, T.; BHATTACHARYA, B.; KEIL, M.; YAO, F. Clustering algorithms based on minimum and maximum spanning trees. *In: Proceedings of the 4th Annual Symposium on Computational Geometry*, SGG. ACM Press, New York. p. 252-257, 1988.

AWOYEMI, O. M. ; ACHUDUME, A.C.; OKOYA, A. A. The Physicochemical Quality of Groundwater in Relation to Surface Water Pollution in Majidun Area of Ikorodu, Lagos State, Nigeria. **American Journal of Water Resources**, v. 2, n. 5, p. 126-133, 2014. doi:10.12691/ajwr-2-5-4

BALSLEV-CLAUSEN, D. M. **Application of cavity ring down spectroscopy to isotopic bio-geo & climate-sciences & the development of a mid-infrared CRDS**

**analyzer for continuous measurements of N<sub>2</sub>O isotopomers**. 2011, 204 p. Thesis (PhD School of Science) - Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, 2011.

BARKAN, E. and LUZ, B. Diffusivity fractionations of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O/H<sub>2</sub><sup>17</sup>O and H<sub>2</sub><sup>16</sup>O/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O in air and their implications for isotope hydrology. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 21, p. 2999-3005, 2007. doi:10.1002/rcm.3180

BOLLENBACHER, A. F.; GUENTHER, P. R.; KELLING, C. D.; STEWART, E. F.; WAHELN, M. E WHORF, T. P. Calibration methodology for the Scripps 13C/12C and 18O/16O stable isotope program, 1992-1996, 143 p., 2002.

BRAND, W. A.; GEILMANN, H.; CROSSON, E. R.; RELLA, C. W. Cavity ring-down spectroscopy versus high-temperature conversion isotope ratio mass spectrometry; a case study on δ<sup>2</sup>H and δ<sup>18</sup>O of pure water samples and alcohol/water mixtures. **Rapid Communications**, v. 23, p. 1879-1884, 2009. doi:10.1002/rcm.4083

BRANDÃO, R.L. Sistema de Informações para Gestão e Administração Territorial da Região Metropolitana de Fortaleza **Projeto SINFOR**: Mapa Geológico da Região Metropolitana. Texto Explicativo: CPRM, 34 p., 1995.

CAROL, E.; GARCIA, L.; BORZI, G. Hydrogeochemistry and sustainability of freshwater lenses in the Samborombón Bay wetland, Argentina. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 60, p. 21-30, 2015. doi:10.1016/j.jsames.2015.03.002

CAROL, E. S.; KRUSE, E. E. Hydrochemical characterization of the water resources in the coastal environments of the outer Río de la Plata estuary, Argentina. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 37, p. 113-121, 2012. doi:10.1016/j.jsames.2012.02.009

CARREIRA, P. M.; GALEGO FERNANDES, P.; NUNENS, D. Técnicas isotópicas em hidrologia no Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN): casos de estudo. O Valor Acrescentado das Ciências da Terra no Termalismo e no Engarrafamento da Água. **II Fórum**



**Ibérico de Águas Engarrafadas e Termalismo** (Chaminé, H. I. & Carvalho, J. M. Eds). p. 383-405, 2007. Departamento de Engenharia Geotécnica/Laboratório de Cartografia e Geologia Aplicada (LABCARGA), Instituto Superior de Engenharia do Porto. ISBN: 978-989-20-0892-9.

CLARK, I.; P. FRITZ. **Environmental Isotopes in Hydrogeology**. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 328 p., 1997.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 396** de 03/04/2008, Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências, p. 11, 2008.

COPLIN, T. B.; KENDALL, C.; HOPPLE, J. Comparison of stable references sample. **Nature**, v. 302, p. 236-238, 1983.

CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais/Serviço Geológico do Brasil. **Mapa Geológico do Brasil**, 2003. Escala 1:2.500.000. CD-ROM.

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

CRAIG, H. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen18 in natural waters. **Science**, New York, v.133, p. 1833-1834, 1961b.

CROSSON, E. R.; RICCI, K. N.; RICHMAN, B. A.; CHILESE, F. C.; OWANO, T. G.; PROVENCAL, R. A.; TODD, M. W.; GLASSER, J.; KACHANOV, A. A.; PALDUS, B. A.; SPENCE, T. G.; ZARE, R. N. Stable isotope ratios using cavity ring-down spectroscopy: Determination of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  for carbon dioxide in human breath. **Analytical Chemistry**, v. 74, p. 2003-2007, 2002. doi:10.1021/ac025511d.

CROSSON, E. R. WS-CRDS: Precision Trace Gas Analysis and Simplified Stable Isotope

Measurements. *American Laboratory*, v. 40, n. 20, p. 37, 2008.

CULKIN, F. **Chemical Oceanography. Chapter 4: The major constituents of seawater.** 1. ed. J.P. Riley and G. Skirrow, p. 121-161, 1965.

DANSGAARD, W. Stable isotope in precipitation. *Tellus*, [S.I.], v. 16, n. 4, p. 136., 1964.

DAVIS, J.C., **Statistics and Data Analysis in Geology**, 3 ed., John Wiley Sons, Inc. New York, NY, USA. 656 p., 2002.

DREVER, J. I. **The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments.**, 3. ed., 416 p., Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall, 2002.

DIAS, C.M. **Emissão de  $^{14}\text{C}$  pelas unidades I e II da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAEA) e seu efeito local nos níveis ambientais.** 2006. 220 p. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

DIJKSTRA, E.W. A note on two problems in connexion with graphs. *Numerische Mathematik* **1**, p. 269-271, 1959. doi:10.1007/BF01386390.

ELLEHOJ, M. D.; STEEN-LARSEN, H. C.; JOHNSEN, S. J.; MADSEN, M. B. Ice-vapor equilibrium fractionation factor of hydrogen and oxygen isotopes: experimental investigations and implications for stable water isotope studies. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 27, p. 2149-2158, 2013. doi:10.1002/rcm.6668

ESSINGTON, M. E. **Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach.**, 2. ed., 656p., CRC Press, 2015.

EKWERE, A. S. ; EDET, A. E. ; EKWERE, S. J. Groundwater chemistry of the Oban Massif, South-Eastern Nigeria. *Revista Ambiente & Água*, v. 7, n. 1, p. 51-66, 2012.

doi:10.4136/ambi-agua.812

FAN, B. L.; ZHAO, Z. Q. ; TAO, F. X.; LIU, B. J.; TAO, Z. H.; GAO, S.; ZHANG, L. H. Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: A comparison among the upstream, midstream and downstream. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 96, p. 17-26, 2014. doi:10.1016/j.jseaes.2014.09.005

FITAS, I. R. **Estudo paramétrico de detectores a gás**. 1998. 102 p. Dissertação (Mestrado em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Univerisade de São Paulo, São Paulo, 1998.

FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M.M.F. e BRASIL, R. Aspectos hídricos do Cariri. *In: Simpósio sobre a bacia sedimentar do Araripe e bacias interiores do Nordeste*, Crato, p. 99-110, 1990.

FRITZ, P.; FONTES, J. Ch. **Handbook of Environmental Isotope Geochemistry**. New York: Elsevier, v. 1A, 545 p., 1980.

FUNCEME - Fundação Cearense de Meterologia e Recursos Hídricos. **Dados de precipitação pluviométrica**. Período 2005 a 2015. Disponível em: <<http://www.funce-me.com.br>>. Acesso em: 15 jan. 2016.

FUNCEME - Fundação Cearense de Meterologia e Recursos Hídricos. **Comunicação**. Disponível em: <http://www.funce-me.br/index.php/comunicacao/noticias/740-ceara-passa-pela-pior-seca-prolongada-desde-1910>. Acesso em:20 fev. 2017.

GAILLARDET, J.; DUPRÈ, B.; LOUVAT, P.; ALLEGRE, C. J. Global silicate weathering and CO<sub>2</sub> consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. **Chemical Geology**, v. 159, p. 3-30, 1999. doi:10.1016/S0009-2541(99)00031-5

GARLICK, G. D.; WEDEPOHL, K. H. **Handbook of geochemistry**. Berlin: Springer-

Verlag v. 8B, 442 p., 1969.

GARRELS, R. M.; MACKENZIE, F. T. **Origins of the chemical compositions of some springs and lakes.** In: *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems.* ACS Advances in Chemistry. v. 67, Capítulo 10, p. 222-242, 1967.

GEIGER, H.; MÜLLER, W. Technische Bemerkungen zum Elektronenzählrohr. **Zeitschrift für Physik** 30: 489 p. In German, 1929.

GEYH, M.A.; STUTE, M.; FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M.M.F. Contribuição para a história climática do Nordeste do Brasil. *In: BASES PARA O FUTURO: 20 ANOS DE COOPERAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA*, 1991, Julich, Alemanha. São Paulo: Ed. KFA, 1991.

GIANFRANI, L.; GAGLIARDI, G.; VAN BURGEL, M.; AND KERSTEL, E. Isotope analysis of water by means of near infrared dual-wavelength diode laser spectroscopy. **Opt. Express**, v. 11, 15661576, 2003.

GIBBS, R. J. Mechanisms controlling world water chemistry. **Science**, v. 70, n. 3, p. 1088-1090, 1970. doi: 10.1126/science.170.3962.1088.

GRANJEIRO, M. L.; SANTIAGO, M. M. F.; SILVA, C. M. S. V; MESQUITA, B. A; FRISCHKORN, H.; MENDES FILHO, J. Factor Analysis in the Study of Geochemical Processes in the Apodi Sedimentary Basin, Northeast of Brazil. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 19, n. 2, 2014.

GRYGORASH, O.; ZHOU, Y.; JORGENSEN, Z. Minimum spanning tree based clustering algorithms. *In: 18th IEEE International Conference on Tools with Artificial Intelligence*, Computer Society, p. 73-81, 2006. <http://www4.ncsu.edu/zjorgen/ictai06.pdf>

HEDBERG, M.; THEODÓRSSON, P. External radon disturbance of  $^{14}\text{C}$  measurements

- in gas-proportional counters. **Radiocarbon**, v. 37, n. 2, p. 759-765, 1995.
- HOEFS, J. **Stable isotope geochemistry**. Berlin: Springer, 6. ed., 285 p., 2009.
- HORVATINCIC, N. Sources of radon contamination in  $^{14}\text{C}$  dating. **Radiocarbon**, v. 37, n. 2, p. 749-757, 1995.
- HOUNSLOW, A. W. **Water Quality Data: Analysis and Interpretation**. 1ed., 416 p., CRC Press, Boca Raton, 1995.
- KÖPPEN, W.; GEIGER, R. **Klimate der Erde**. Gotha: Verlag Justus Perther, 1948.
- INGERSON R.; PEARSON F.J. Estimation of age and rate of motion of groundwater by the  $^{14}\text{C}$  method. *In*: Recent Research in the Field of Hydrosphere, Atmosphere and Nuclear Geochemistry, eds. Y. Miyake and T. Koyama, Marusen, Tokyo, p. 263-283, 1964
- IHAKA, R., GENTLEMAN, R. A language for data analysis and graphics. **Journal of Computational and Graphical Statistics** 5, p. 299-314, 1996.
- KHASKA, M. ; SALLE, C. L. G. L. ; LANCELOT, J. ; ASTER TEAM; MOHAMAD, A. ; VERDOUX, P. ; NORET, A.; SIMLER, R. Origin of groundwater salinity (current seawater vs. saline deep water) in a coastal karst aquifer based on Sr and Cl isotopes. Case study of the La Clape massif (southern France). **Applied Geochemistry**, v. 37, p. 212-227, 2013. doi: 10.1016/j.apgeochem.2013.07.006
- KEETER, K.J.; DURBEN,D.; ZEHFUS, M.; GALBIATI, C.; MEI, D.; SUN, Y.; ALTON, A. Development of a Custom CRDS-based Trace Gas Analyzer for Argon and Xenon. **Nuclear Physics A**, v. 834, p. 819c-822c, 2010.
- KERSTEL, E.; GAGLIARDI, G.; GIANFRANI, L.; MEIJER, H.; VAN TRIGT, R.; RAMAKER, R. Determination of the  $2\text{H}/1\text{H}$ ,  $17\text{O}/16\text{O}$ , and  $18\text{O}/16$ . O isotope ratios in water by means of tunable diode laser spectroscopy at  $1.39\ \mu\text{m}$ . **Spectrochim. Acta**

A, v 58, p. 2389-2396, 2002.

KERSTEL, E.R.T. Isotope Ratio Infrared Spectrometry. *In*: Groot, P.A. (Org.) **Handbook of stable isotope analytical techniques**, v. 1, Cap. 34, Amsterdam: Elsevier, 2004.

KERSTEL, E.R.T; MEIJER, H.A.J. Optical Isotope Ratio Measurements in Hydrology. *In*: Aggarwal, P. K.; Gat, J.; Froehlich, K. (Org.) **Isotope in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science**, IAEA Hydrology Section. Dordrecht: Springer, 2005.

KERSTEL, E.R.T. Advances In Optical Water Isotope Ratio Measurements. *Advances In Isotope Hydrology And Its Role In Sustainable Water Resources Management*. 2007 (Proc. Symp. Vienna, 2007). IAEA, Vienna, 2007. 705 p.

KRISHNARAJ, S.; MURUGESAN, V.; VIJAYARAGHAVAN, K.; SABARATHINAM, C.; PALUCHAMY, A. RAMACHANDRAN, M. Use of Hydrochemistry and Stable Isotopes as Tools for Groundwater Evolution and Contamination Investigations. **Geosciences**, v. 1, n. 1, p. 16-25, 2011. doi:10.5923/j.geo.20110101.02

LAFRANCHI, B. Cavity Ring Down Spectroscopy: History, Fundamentals, and Applications. **Chemistry**, 226, p. 1-18, 2003.

LECOMTE, K. L.; BICALHO, C. C.; SILVA FILHO, E. V. Geochemical characterization in karst basin tributaries of the San Franciscan depression: The Corrente River, western Bahia, NE-Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 69, p. 119-130, 2016. DOI = 10.1016/j.jsames.2016.03.011.

LIRA, I. F. **Caracterização hidroquímica das águas subterrâneas que abastecem a localidade de Boqueirão - Caucaia - CE**. 2009. 83 p. Dissertação (Mestrado em Geologia na Área de Hidrogeologia) - Departamento de Geologia, Univerisade Federal do

Ceará, Fortaleza, 2009.

LUCENA, L. R. F.; ROSA FILHO, E. F. Aspectos da Otimização do Cálculo de Reservas Permanentes - Um exemplo no aquífero Barreiras. *In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. ABAS*, p. 1-6, 2006.

LYONS, W. B; BIRD, D. A. Geochemistry of the Madeira River, Brazil: comparison of seasonal weathering reactions using a mass balance approach. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 8, p. 97-101, 1995. doi:10.1016/0895-9811(94)00044-3.

MACHADO, C. J. F.; SANTIAGO, M. M. F. ; MENDONÇA, L. A. R.; FRISHKORN, H.; MENDES FILHO, J.. Evolução da salinidade das águas subterrâneas no aquífero Mauriti - Bacia Sedimentar - do Araripe. *In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, XII, v. 1, 2002. **Anais...** Florianópolis.

MAGHRABY; M. E. Groundwater Chemistry in an Area Covered by Lava Flows, Aqool Area, Eastern Al Madinah Al Munawarah City, Saudi Arabia. **European Academic Reserch**, v. 1, n. 11, p. 4436-4463, 2014.

MAJOUBE, M. Fractionnement en oxygène 18 et en deutérium entre leau et sa vapeur. **Journal de Chimie Physique**, v. 68, p. 1423-1436, 1971.

MARTINELLI, L.A.; OMETTO, J. P. H. B.; FERRAZ, E.S.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P.B.; MOREIRA, M.Z. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis**. São Paulo: Oficina de Textos, p. 144, 2009.

MCNAUGHT, A.D.; WILKINSON, A. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**, Cambridge: Blackwell Science, 2nd ed, 450 p, 1997.

MENDONÇA, L. A. R.; FRISCHKORN, H; SANTIAGO, M. M. F.; CAMARGO, P. B; LIMA, J. O. G.; MENDES FILHO, J. Identificação de mudanças florestais por  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$

dos solos da Chapada do Araripe, Ceará. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, p. 314-319, 2010.

MERLIVAT, L.. Molecular diffusivities of  $H_2^{16}O$ ,  $HD^{16}O$  and  $H_2^{18}O$  in gases. **The Journal of Chemical Physics**, v. 69, p. 2864-2871, 1978.

MERLIVAT, L. and NIEF, G.. Fractionnement isotopique lors des changements d'état solide-vapeur et liquide-vapeur de l'eau à des températures inférieures à  $0^{\circ}C$ . **Tellus**, v. 19, p. 122-127, 1967. doi:10.1111/j.2153-3490.1967.tb01465.x.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria No 2.914, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.** Governo Federal - Brasil, 2011. <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/>.

MOOK, W.G. Natural abundance of radioactive isotopes of C and H. *In: IAEA, Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle. Principles and Applications*, v. 1, Amsterdam: Elsevier. p. 75-85, 2000.

MOLLER, D.; The Na/CL ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle. **Tellus B**, v. 42, p. 254-262, 1990.

MÜNNICH, K.O. Messungen des  $^{14}C$ -Gehalts von harten Grundwasser. **Die Naturwissenschaften**. Berlin, v. 44, p. 32-29, 1957.

NAGARAJU, A.; KUMAR, K. S.; THEJASWI, A.; SHARIFI, Z. Statistical Analysis of the Hydrogeochemical Evolution of Groundwater in the Rangampeta area, Chittoor District, Andhra Pradesh, South India. **American Journal of Water Resources**, v. 2, n. 3, p. 63-70, 2014. doi:10.12691/ajwr-2-3-2

NAKAEMA, W. M. **Espectroscopia de cavidade ressonante tipo Ring-Down Su-**



**percontinuum resolvida no tempo para detecção de multicomponentes gasosos.** 2010. 102 p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NARANY, T. S.; RAMLI AND, M. F.; ARIS, A. Z.; SULAIMAN, W. N. A.; JUAHIR, H.; FAKHARIAN, K. Identification of the Hydrogeochemical Processes in Groundwater Using Classic Integrated Geochemical Methods and Geostatistical Techniques, in Amol-Babol Plain, Iran. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 15 p., 2014. doi:10.1155/2014/419058

NUR, A. ; ISHAKU, J. M.; YUSUF, S. N. Groundwater Flow Patterns and Hydrochemical Facies Distribution Using Geographical Information System (GIS) in Damaturu, Northeast Nigeria. **International Journal of Geosciences**, v. 3, n. 5, p. 1096-1106, 2012. doi:10.4236/ijg.2012.35111

O'CONNOR, J. T. **Iron and Manganese.**, *In*: M.E. Flentje and R.J. Faust (ed.) p. 380-396, *Water quality and treatment a handbook of public water supplies*. 3rd Edition. Prepared by The American Water Works Association, Inc. McGraw-Hill Book Co., New York. 1971.

OIKAWA, H. **Estudos das características de um sistema para datação por carbono-14.** 1978. 66 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Energia Atômica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1978.

PEREIRA, L. ; SANTIAGO, M. M. F. ; MENDONCA, L. A. R.; FRISCHKORN, H.; MENDES FILHO. J. Caracterização isotópica das águas subterrâneas da Ilha de São Luís/MA - Brasil. *In*: **Congresso Brasileiro de águas subterrâneas**, 12., p. 16, 2002, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABAS, 2002.

PIPER, A. M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. **American Geophysical Union**, p. 914-928, 1944.

PLUMMER, L.N.; PRESTEMON, E. C.; PARKHURST, D. L. Water-Resources Investigations Report. An interactive code (NETPATH) for modeling NET geochemical reactions along a flow PATH, version 2.0. **U.S. Geological Survey**. 130 p., 1994.

PRIM, R.C. Shortest connection networks and some generalizations. **Bell System Technical Journal**, v. 36, p. 1389-1401, 1957. doi:10.1002/j.1538-7305.1957.tb01515.x.

POVINEC, P. P.; LITHERLAND, A. E.; REDEN, K. F. Developments in radiocarbon technologies: from the Libby counter to compound-specific AMS analyses. **Radiocarbon**, v. 51, n. 1, p. 45-78, 2009.

RIBAS R. V. **Instrumentação Nuclear**. São Paulo, 38 p., 2011.

RODRIGUES, G. B.; FAUTH, G. Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo: metodologias, aplicações e desafios. **Terraedidática**, v. 9(1), p. 34-39, 2013.

ROZANSKI, K.; ARAGUAS-ARAGUAS, L.; GONFIANTINI, R. Isotopic patterns in modern global precipitation. *In*: SWART, P.K. *et al.* (Ed.). **Climate change in continental isotopic records**. Washington, D.C.; American Geophysical Union, p. 1-36, 1993 (Geophysical Monograph Series, 78).

RStudio Team. **Rstudio: Integrated Development Environment for R**. MA: RStudio, Inc. 2011. <https://www.rstudio.com>.

SANTIAGO, M.M.F. **Mecanismos de salinização semi-áridas. Estudo dos açudes Pereira de Miranda e Caxitoré no Ceará**. 1984. 189 p. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociência, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.

SANTIAGO, M.M.F.; SILVA, C.M.S.V; MENDES FILHO, J.; FRISCHKORN, H. Caracterização isotópica da água subterrânea na bacia sedimentar do Cariri. *In*: **Congresso**

**Latinoamericano de Hidrologia Isotópica**, II, 1994, Santiago. ALHSUD, v. 2, p. 731-740, 1994.

SANTIAGO, M. M. F. Laboratório de Carbono-14. **Manual de preparação e análise de amostras**. 3. ed. Fortaleza, 32 p., 1999.

SANTIAGO, M. M. F.; FRISCHKORN, H.; MENDES FILHO, J.; AGUIAR, R. B. Fatores condicionantes da qualidade das águas subterrâneas na região costeira de Caucaia, Ceará - Brasil. **Revista de Geologia**, v. 20, n. 1, p. 23-32, 2007.

SANTIAGO, M.M.F.;FRISCHKORN, H. e SILVA, C.M.S.V. 2008. Métodos Isotópicos. *In: Hidrogeologia. Conceitos e Aplicações*. Org. Feitosa *et al.* Ed. CPRM, 812 p., 2008.

SANTIAGO, M.M.F.; SILVA, C.M.S.V; FRISCHKORN, H.; TEIXEIRA, Z. A.; MENDES FILHO, J. Oxigênio-18 e deutério nas águas dos aquíferos Jandaíra e Açu no Ceará. *In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, XVI, 2010, São Luís. **Anais...** p. 11, 2010.

SILVA, B.; RIVAS, T.; GARCÍA-RODEJA, E.; PRIETO, B. Distribution of ions of marine origin in Galicia (NW Spain) as a function of distance from the sea. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 4396-4407, 2007. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.01.045

SINGH, A. K.; RAJ, B.; TIWARI, A. K.; MAHATO, M. K. Evaluation of hydrogeochemical processes and groundwater quality in the Jhansi district of Bundelkhand region, India. **Environmental Earth Sciences**, v. 70, n. 3, p. 1225-1247, 2013. doi:10.1007/s12665-012-2209-7

SPRAWLS, P. **The Physical Principles of Medical Imaging**. Medical Physics Publishing Corporation. 2nd Ed., 656 p., 1995.

SUESS, H. E. Radiation concentration in modern wood. **Science**, 122 (3166), p. 414-417, 1955.

TAMERS, M.A. Validity of radiocarbon dates on groundwater. **Geophysical surveys**, v. 2, p. 217-239, 1975.

TAN, S. M.; WAHL, E. H.; KACHANOV, A.; PALDUS, B. Through the Looking Glass and What Cavity Ringdown Found There. **Photonics Spectra**, v. 38, p. 76-85, 2004.

TANSEY M. K.; PEETERS L.A.; PHILLIPS F. M. An Isotopic Investigation of Groundwater in Central San Juan Basin, New Mexico: Carbon 14 Dating as a Basis for Numerical Flow Modeling. **Water Resources Research**, New Mexico, v. 25. n. 10, p. 2259-2273, oct. 1989.

TERWEY, J.L. Isotopes in Groundwater Hydrology. *In: Proceedings Of Harare Symposium - Challenges In African Hydrology And Water Resources*, The Hauge. IAHS Publ. no. 144., 1984

UNSCEAR - United Nations Scientific Committee on Effects of Atomic Radiation. Sources and Effects of Ionizing Radiation. *In: Report to the General Assembly, with scientific annexes*. New York, 2000.

VALLENCE, C. Innovations in cavity ringdown spectroscopy. **New Journal of Chemical**, v. 29, p. 867-874, 2005.

VELBEL, M. A. Weathering of hornblende to ferruginous products by a dissolution-precipitation mechanism: Petrography and stoichiometry. **Clays and Clay Minerals**, v. 37, p. 515-524, 1989.

VOGEL, J.C. Carbon-14 dating of groundwater. **Isotope Hydrology**. 1970 (Proc. Symp. Vienna, 1970). IAEA, Vienna, 225 p., 1970.

WALLICK, E.D. **Isotopic and chemical considerations in radiocarbon dating of groundwater within the arid Tucson Basin, Arizona**. 1973. Dissertation (Doctorate in Philosophy) - Department of Geosciences, University of Arizona, Tucson, 1973.

WASSENAAR, L. I.; COPLEN, T.; AGGARWAL, K. A. Approaches for Achieving Long-Term Accuracy and Precision of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  for Waters Analyzed using Laser Absorption Spectrometers. **Environmental Science & Technology**, p. 1-32, 2013.

WAY, K.; FANO, L.; SOTT, M.R.E.; THEW, K. Nuclear data. A collection of experimental values of halofites, radiation energies, relative isotopic abundances, nuclear moments and cross-sections. *In: National Bureau Of Standards*. Washington, p. 2-22, 1950. (Circular, 499).

WOTCHOKO, P.; TITA, M. A. ; KOUANKAP, N. G. D.; ALICE, M.; NKEMNJI, J. Z. ; GUEDJEO, C. S.; KAMGANG, K. V. Physico-Chemical Analysis of Water Quality of Springs in Bafia-Muyuka, North-Eastern Flank of Mount Cameroon (South West Region, Cameroon Volcanic Line. **American Journal of Water Resources**, v. 4, n. 5, p. 111-120, 2016. doi:10.12691/ajwr-4-5-2

WINKLER, R.; PETERS, R. Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS): High precision measurements suitable for field, mobile and lab-based work. *In: University of Bristol*, 28. p, 2013.

YIM, MS; CARON, F. Life cycle and management of carbon-14 from nuclear power generation. **Progress in Nuclear Energy**, p. 1-35, in press, 2005.

ZAHN, C.T. Graph-theoretical methods for detecting and describing gestalt clusters. *In: IEEE Transactions on Computers C-20*, p. 3-30, 1971.