



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

JOÃO FILOMENO BARROS

**CONTRIBUIÇÃO DE ISÓTOPOS AMBIENTAIS NA IDENTIFICAÇÃO DE
INTERAÇÃO ÁGUA SUBTERRÂNEA/ÁGUA SUPERFICIAL NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO DA PRATA - MA**

FORTALEZA

2013

JOÃO FILOMENO BARROS

CONTRIBUIÇÃO DE ISÓTOPOS AMBIENTAIS NA IDENTIFICAÇÃO DE
INTERAÇÃO ÁGUA SUBTERRÂNEA/ÁGUA SUPERFICIAL NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO DA PRATA - MA

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Marlúcia Freitas Santiago.

FORTALEZA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

B278c Barros, João Filomeno.

Contribuição de isótopos ambientais na identificação de interação água subterrânea/água superficial na Bacia Hidrográfica do Rio da Prata-MA / João Filomeno Barros. – Fortaleza, 2013.

115 f.: il., enc.; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Fortaleza, 2013.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago.

1. Hidrografia. 2. Água Superficial. 3. Água Subterrânea. 4. Bacia Hidrográfica. 5. Aquíferos I. Título.

CDD 551.46

JOÃO FILOMENO BARROS

CONTRIBUIÇÃO DE ISÓTOPOS AMBIENTAIS NA IDENTIFICAÇÃO DE
INTERAÇÃO ÁGUA SUBTERRÂNEA/ÁGUA SUPERFICIAL NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO DA PRATA - MA.

Tese apresentada ao Doutorado em Física do
Departamento de Física da Universidade
Federal do Ceará, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em Física.
Área de concentração: Física da Matéria
Condensada.

Aprovada em: ___/___/___.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Maria Marlúcia Freitas Santiago (Orientadora)
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. Horst Frishkorn
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. José Joaquim de Souza Melo
Instituto Federal do Maranhão (IFMA)

A Deus.

Em memória de meu pai Joaquim Roldão Barros.

À minha mãe Eulália Aranha Barros, responsável pelo meu desenvolvimento físico e mental.

À Minha esposa, Sebastiana Pereira Silva Barros pelo amor e paciência.

Aos meus filhos, Romário Silva Barros e Rennan Silva Barros e à minha neta, Maria Eduarda Mendes Barros, fontes de inspiração... **DEDICO.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente àqueles que permitiram hoje fazer este agradecimento: A Deus, em quem deposito minha fé particular, autor da vida, da sabedoria e da alegria própria das crianças, fonte viva de todo saber, todo meu louvor e toda minha gratidão, meus pais, Joaquim Roldão Barros (*in memoriam*) por todo legado que ele me deixou, a minha querida e amada mãe, Eulália Aranha Barros, pelo seu amor incondicional, pelo seu exemplo de vida, seus ensinamentos e porque, sua preocupação maior é com o bem estar de seus filhos, netos e bisnetos.

Agradeço à minha querida esposa Sebastiana Pereira Silva Barros pela sua imensa compreensão e apoio nesta etapa de minha vida e também por me estimular em meus propósitos. Aos meus dois filhos, Romário Silva Barros e Rennan Silva Barros e à minha princesinha, minha neta, Maria Eduarda Mendes Barros, as fontes de inspiração para este trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Maria Marlúcia Freitas Santiago, pela dedicada e segura orientação, que apostou e estimulou meu desenvolvimento dando as condições e desafios necessários para a construção de novos conceitos e prática que resultaram neste trabalho e durante todas as etapas do curso de Pós-Graduação, agradeço, ainda, pela amizade e respeito que se consolidou durante o processo de orientação.

À Universidade Federal do Ceará, especialmente ao Departamento de Física, em nome do Prof. Dr. Josué Mendes Filho, expresso minha gratidão pela oportunidade de fazer parte do Laboratório de Física Isotópica da UFC, pelo incentivo e pela amizade concedida.

À coordenação de Pós-Graduação do Departamento de Física da UFC, na pessoa do coordenador Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho.

À coordenação do Programa DINTER/UFC, São Luís/MA, Prof. Dr. Fábio Henrique Silva Sales, o meu sincero obrigado pelo incentivo recebido, pela amizade e respeito e pela competente condução de suas tarefas no decorrer do curso.

Aos professores Dr. José Ramos Gonçalves e Dr. Euclimar Passos da Silva pelas valiosas sugestões, esclarecimentos e incentivos durante todas as etapas do curso de Pós-Graduação.

À Profa. Dra. Carla Maria Salgado Vidal Silva pela disponibilidade do laboratório de Hidroquímica da UFC e pelas análises dos parâmetros hidroquímicos Na⁺ e K⁺ e pela consideração e respeito.

Ao Instituto Federal do Maranhão (IFMA) – Campus Maracanã, na pessoa do seu diretor, Prof. Vespasiano Abreu da Hora, pelo apoio e incentivo ao programa DINTER – UFC/IFMA e à professora Lucimere Amorim, atual diretora, pela continuidade do programa com a mesma dedicação e empenho.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Física do IFMA – Campus Monte Castelo, em especial, aos professores, Prof. Dr. Adalto, Prof. Dr. Paulo Wilson Mauriz, MSc. Márcio da Silva Tavares e MSc. Joaquim Teixeira Lopes.

Pela minha vida estudantil agradeço a todos os Docentes formais ou informais de todos os níveis que fizeram parte desta caminhada desenvolvendo em mim competências e habilidades que permitiram a credibilidade e puderam impulsionar-me cada vez mais no alcance dos meus objetivos pessoais, profissionais e acadêmicos.

À FUNASA, na pessoa do Dr. Raimundo e demais funcionários, em especial, ao técnico Antônio José, pelos primeiros passos na etapa de coleta das amostras, análises químicas e pela amizade.

À técnica Maria do Carmo Germano (Carminha), Laboratório de Carbono – 14, pela convivência harmoniosa, amizade e excelente atenção dispensada.

À CAPES, pelo auxílio financeiro e a todos seus membros que direta ou indiretamente colaboraram com esta pesquisa.

À Universidade de Brasília – Laboratório – LAIS/IG/UnB, em nome dos analistas Mancini e Eduardo, pelas análises de oxigênio-18 e deutério.

Aos meus amigos de Pós-Graduação, João Batista Almeida, Francisco de Assis Miranda, Pedro dos Remédios Ribeiro, Márcio da Silva Tavares e Raimundo Macedo, pelos grandiosos momentos de estudos e companheirismo.

À comunidade do Bairro Vila Esperança (São Luís/MA), pela atenção e colaboração durante as coletas de águas subterrâneas, em especial, à senhora Laurentina onde foi instalado o coletor de água de chuva para o período da pesquisa.

Não podendo de forma alguma esquecer os amigos Bruno Alves de Mesquita e Felipe Sayta, doutorando em Física–UFC e estudante de graduação em Ciências Agrárias no IFMA – Campus Maracanã, respectivamente, que deram todo o apoio ao desenvolvimento da pesquisa, solucionando algumas dificuldades para a boa compreensão dos métodos e programas de computação, além de se tornarem no espaço curto de tempo grandes amigos que sempre estiveram presentes nas horas de dificuldades e adaptação ao contexto e rotina acadêmica.

À amiga Michelle do Departamento de Física da UFC pela sua ajuda imprescindível para realização deste trabalho. Muito obrigado, de coração.

A todos os amigos, pelos incentivos, e a todas as pessoas e instituições que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento e finalização deste trabalho.

“... águas que movem moinho são as mesmas águas que encharcam o chão. E sempre voltam humildes pro fundo da terra, pro fundo da terra. Terra planeta água... Terra planeta água...” (Guilherme Arantes)

RESUMO

Os isótopos ambientais oxigênio-18 e deutério, excelentes traçadores das águas, foram utilizados como ferramenta na identificação de interação água subterrânea/água superficial na Bacia Hidrográfica do Rio da Prata - Maranhão. Estes isótopos guardam o efeito de processos físicos, como evaporação, podendo ser utilizados para identificar a origem das águas subterrâneas. Foram georreferenciados 19 pontos distribuídos na Bacia Hidrográfica do Rio da Prata, 02 no lago, 02 nascentes, 14 poços tubulares e uma cacimba, para coleta de amostras no período seco e no período chuvoso e análise isotópica e hidroquímica; também foram coletadas e analisadas isotopicamente águas de chuva da bacia hidrográfica. Com a análise dos isótopos, oxigênio-18 e deutério, nas chuvas foi determinada a Reta Meteorica Local $\delta D = 7,8 \delta^{18}O + 9,4$ (‰ VSMOW). As águas das nascentes mostram a composição isotópica média igual à das águas das chuvas mais intensas ($\delta^{18}O = - 3,46$ ‰) e as do lago apresentaram os valores mais altos por efeito do processo de evaporação. As águas amostradas nos poços tiveram as mais largas faixas de valores nas duas coletas; observou-se que a maioria dos valores apresentou-se na faixa das chuvas mais intensas em 2012, ou seja, o sistema aquífero por eles explorado é recarregado por este tipo de chuva. Foram medidos também os parâmetros condutividade elétrica e pH e feitas medidas químicas dos íons maiores. Os valores da condutividade elétrica mostram dois grupos de poços, 11 poços com média de 68 ± 33 ($\mu S/cm$) e 04 poços, (P3, P10, P11 e P12) com valores numa faixa muito superior, com média de 278 ± 65 ($\mu S/cm$). A área está situada em região costeira, mas não foi encontrada intrusão salina pela água do mar.

Palavras-chave: Oxigênio-18 e deutério. Água superficial e subterrânea. Bacia hidrográfica do Rio da Prata.

ABSTRACT

The environmental isotopes oxygen-18 and deuterium, excellent tracers for water, were used as a tool to identify the interaction of groundwater/surface water in the basin Hydrographic of the Rio da Prata - Maranhão. These isotopes retain the effect of physical processes such as evaporation, and may be used to identify the source of the groundwater. Were georeferenced 19 points distributed in the Watershed of the Rio da Prata, 02 in the lake, 02 springs, 14 drilled wells and one dug well to collect samples in the dry season and in the rainy season and for isotopic analysis and hydrochemistry; were also collected and analyzed isotopically rainwater, collected in the area of the river basin. With the analysis of isotopes oxygen-18 and deuterium in rainfall, it was determined the local meteoric water line $\delta D = 7.8 \delta^{18}O + 9.4$ (‰ VSMOW). The spring waters have average isotopic composition of the more intense rainfall ($\delta^{18}O = -3.46$ ‰) and lake waters have higher values due to the effect of the evaporation process. Sampled from the wells have the widest ranges of values in both sampling campaigns, it is observed that most of the values are in the range of the most intense rains in 2012; in other words, the aquifer system exploited is recharged by this type of rain. It was identified surface/groundwater interaction only in the samples of one well. We also measured the parameters electrical conductivity and the pH and analyzed the major ions. The values of electrical conductivity show two groups of wells, 11 wells with an average of 68 ± 33 ($\mu S/cm$) and 04 wells (P3, P10, P11 and P12) with much higher values, averaging 278 ± 65 ($\mu S/cm$). The area is in the coastal region, but no saline intrusion by seawater was detected.

Keywords: Oxygen-18 and deuterium. Surface and underground water. Watershed of the Rio da Prata river.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 -	Mapa dos limites geográficos da Ilha de São Luís.....	30
Figura 2.2 -	Localização da Bacia Hidrográfica do Rio da Prata em São Luís/MA, limitada pela linha vermelha.....	32
Figura 2.3 -	Parque Estadual do Bacanga do lago do Rio da Prata.....	32
Figura 2.4 -	Histograma de pluviometria no período de janeiro de 2011 a dezembro de 2012 no posto meteorológico NUGEO-UEMA.....	35
Figura 2.5 -	Temperatura média mensal em 2011 e 2012.....	36
Figura 2.6 -	Umidade relativa do ar em 2011 e 2012.....	36
Figura 2.7 -	Vegetação típica de várzea encontrada na APA – Reserva do Batatã.....	37
Figura 2.8 -	Solo laterítico da APA – Reserva do Batatã.....	41
Figura 2.9 -	Vista da Área Degradada, Argissolos na APA– Reserva do Batatã.....	44
Figura 2.10 -	Voçoroca em área de extração mineral.....	45
Figura 3.1 -	Localização dos pontos amostrados.....	47
Figura 3.2 -	Nascente 1.....	48
Figura 3.3 -	δD versus $\delta^{18}O$ com a Reta Meteórica Mundial (RMM) que lhe deu origem (Reta A) e uma linha de evaporação (RE).....	57
Figura 3.4 -	Esquema geral de um espectrômetro de massa.....	60
Figura 4.1 -	$\delta^{18}O$ em águas de chuvas dos meses de janeiro a junho/2012 e pluviometria.....	65
Figura 4.2 -	δD em águas de chuvas dos meses de janeiro a junho/2012 e pluviometria.....	66
Figura 4.3 -	Reta Meteórica Local na bacia do Rio da Prata RML: Reta Meteórica Local; RMM: Reta Meteórica Mundial.....	66
Figura 4.4 -	Histogramas com medidas de $\delta^{18}O$ (a) coleta de dezembro/2011; (b) coleta de junho/2012; com medidas de δD (c) na coleta de dezembro/ 2011; (d) coleta de junho/ 2012; com medidas de excesso de deutério (e) coleta de dezembro/2011; (f) coleta/ junho de 2012.....	69
Figura 4.5 -	$\delta^{18}O$ em águas subterrâneas coletadas em dezembro/ 2011 e junho/2012.....	70
Figura 4.6 -	δD em águas subterrâneas coletadas em dezembro/ 2011 e junho/ 2012.....	70
Figura 4.7 -	Variação com o tempo de deutério e oxigênio-18 em águas subterrâneas; (a) δD ; (b) $\delta^{18}O$	72

Figura 4.8 -	δD versus $\delta^{18}O$ nas águas subterrâneas coletadas em: (a) dezembro/2011; (b) junho 2012.....	73
Figura 4.9 -	Varição da condutividade elétrica com o tempo, em amostras de água subterrânea na bacia hidrográfica do Rio da Prata São Luís/MA.....	74
Figura 4.10 -	Condutividade elétrica em águas subterrâneas coletadas em dezembro/2011 e em junho/2012.....	76
Figura 4.11 -	Histogramas de CE, STD e relação entre eles.....	77
Figura 4.12 -	Profundidade dos poços e cacimba amostrados.....	78
Figura 4.13 -	Condutividade elétrica nas coletas de dezembro/2011 e junho/2012 versus profundidade dos poços amostrados.....	78
Figura 4.14 -	Temperatura das águas subterrânea amostradas em dezembro/2011 e junho/2012.....	79
Figura 4.15 -	$\delta^{18}O$ versus condutividade elétrica em água subterrânea em dezembro/2011 e em junho/2012.....	80
Figura 4.16 -	Diferença de $\delta^{18}O$ versus diferença de CE entre amostras coletadas em dezembro/2011 e junho/2012.....	82
Figura 4.17 -	rCl^- versus rNa^+ em onze poços em: (a) dezembro/2011; (b) junho/2012; (c) nos poços P3, P10, P11 e P12 em dezembro/2011 e (d) P10, P11 e P12 em junho/2012.....	86
Figura 4.18 -	CE versus Cl^- em: (a) dezembro/ 2011; (b) junho/2012.....	87
Figura 4.19 -	$rHCO_3^-$ versus rCa^{2+} em dezembro/2011 e junho/2012.....	88
Figura 4.20 -	$\delta^{18}O$ em águas de nascentes e lago, em dezembro/2011, março e junho/2012.....	90
Figura 4.21 -	δD em águas de nascentes e lago, em dezembro/2011, março e junho/2012.....	90
Figura 4.22 -	Varição com o tempo do oxigênio-18 e deutério em nascentes e lago: (a) $\delta^{18}O$ (‰); (b) δD (‰).....	91
Figura 4.23 -	Relação δD versus $\delta^{18}O$, nas águas das nascentes e lago.....	92
Figura 4.24 -	Condutividade elétrica em nascentes e lago em dezembro/ 2011, março e junho/ 2012.....	93
Figura 4.25 -	Valores mínimos, médio, máximo e mediana da condutividade elétrica, em nascentes e lago, em dezembro/2011 e junho /2012.....	94
Figura 4.26 -	Valores mínimos, médio, máximo e mediana do pH em nascentes e lago em dezembro de 2011 e junho de 2012.....	94
Figura 4.27 -	$\delta^{18}O$ versus condutividade elétrica em nascentes e lago, em dezembro/2011, março e junho/2012.....	95
Figura 4.28 -	Diferença de $\delta^{18}O$ versus diferença de CE em nascentes e lago, entre dezembro de 2011 e junho de 2012.....	96
Figura 4.29 -	Faixas de $\delta^{18}O$ nas chuvas, nascentes, lago e poços.....	101
Figura 4.30 -	Faixas de δD nas chuvas, nas nascentes, lago e poços.....	102
Figura 4.31 -	$\delta^{18}O$ em amostras dos poços P2 e P5: (a) em dezembro/2011 e junho/2012. (b) versus CE.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Pluviometria (P), Temperatura Ambiente (T) e Umidade Relativa (h) para os anos de 2011 e 2012.....	34
Tabela 2.2 -	Árvores encontradas na bacia hidrográfica do Rio da Prata.....	38
Tabela 2.3 -	Coluna estratigráfica da Bacia de São Luís.....	39
Tabela 3.1 -	Fator de enriquecimento isotópico entre as fases gasosa e líquida em função da temperatura.....	53
Tabela 3.2 -	Métodos de análises hidroquímicas.....	62
Tabela 4.1 -	Localização, uso e regime dos poços amostrados na área estudada. R: rio; P: poços; Da: dessedentação animal; D: doméstico; L: lazer comunidade; Ir: Intermitente.....	64
Tabela 4.2 -	Características hidráulicas e condições de exploração de três poços amostrados. NE: nível estático; ND: nível dinâmico; Q: vazão; s: rebaixamento; Q/L: vazão específica; Pb: profundidade da bomba; Prof.: profundidade do poço.....	64
Tabela 4.3 -	Medidas de $\delta^{18}\text{O}$, δD , excesso de deutério (d) e pluviometria no Posto Meteorológico da chácara Laurentina Vila Esperança em São Luís. d: excesso de deutério; P: pluviometria.....	65
Tabela 4.4 -	$\delta^{18}\text{O}$, δD e excesso de deutério nas águas subterrâneas coletadas em dezembro de 2011 e junho/2012.....	68
Tabela 4.5 -	Variação da condutividade com o tempo, em amostras de água subterrânea na bacia hidrográfica do rio da Prata em São Luís/MA.....	75
Tabela 4.6 -	Temperatura nas amostragens de poços medidas em campo, nas coletas de dezembro/2011 e junho/2012.....	79
Tabela 4.7 -	Diferença entre os valores de δD , $\delta^{18}\text{O}$ e CE em junho/2012 e dezembro/2011 para os poços amostrados nas duas coletas.....	81
Tabela 4.8 -	Concentrações dos cátions maiores em amostras de água subterrâneas coletadas em dezembro/2011 e Junho/2012. (P: poço, C: cacimba).....	83

Tabela 4.9 -	Concentrações dos íons ânions (meq/L) em amostras de água subterrâneas coletadas em dezembro/ 2011 e Junho/ 2012. (P: poço, C: cacimba).....	83
Tabela 4.10 -	Estatística dos parâmetros físico-químicos de águas subterrâneas com valores das duas coletas, em dezembro/2011 e junho/2012.....	84
Tabela 4.11 -	Estatística dos parâmetros hidroquímicos, em mg/L, de águas subterrâneas na Bacia do Rio da Prata.....	84
Tabela 4.12 -	Estatística dos parâmetros hidroquímicos, em meq/L, de águas subterrâneas na Bacia do Rio da Prata.....	84
Tabela 4.13 -	δO^{18} , δD e excesso de deutério (d) em nascentes e lago.....	89
Tabela 4.14 -	Média, o desvio padrão e a mediana de δD e de $\delta^{18}O$ em nascentes e no lago, em dezembro/2011, março e junho de 2012.....	91
Tabela 4.15 -	Condutividade elétrica e pH, medidos no campo, em nascentes e lago...	93
Tabela 4.16 -	Concentrações (em mg/L) dos íons maiores em nascentes e lago, em dezembro/2011 e junho/2012.....	98
Tabela 4.17 -	Concentrações (em meq/L) dos íons maiores em nascentes e lago coletadas em dezembro/ 2011 Junho/2012.....	99
Tabela 4.18 -	Estatística dos íons maiores (em mg/L) em nascentes e lago, em dezembro de 2011 e junho de 2012.....	100
Tabela 4.19 -	Estatística dos íons maiores (em meq/L) em nascentes e lago, em dezembro de 2011 e junho de 2012.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAS – Associação Brasileira de Águas Subterrâneas.

ANA – Agência Nacional de Águas.

APA – Área de Preservação Ambiental.

CAEMA – Companhia de Água e Esgoto do Estado do Maranhão.

CE – Condutividade Elétrica.

CLA – Centro de Lançamento de Alcântara.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde.

IBAMA – Instituto Brasileiro de Meio Ambiente.

IAEA – Agência Internacional de Energia Atômica.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

IDH – Índice de Desenvolvimento Humano.

IFMA – Instituto Federal do Maranhão.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia.

ITCZ – Zona de Convergência Intertropical.

Lr – Líquido Remanescente.

RE – Linha de Evaporação.

MOS – Matéria Orgânica do Solo.

NUGEO – Núcleo Geoambiental.

ONU – Organização das Nações Unidas.

RG – Registro Geral.

RMM – Reta Meteórica Mundial.

STD – Sólidos Totais Dissolvidos.

SUDENE – Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste.

α – símbolo representativo do fator de fracionamento.

δ – símbolo representativo do desvio entre razões isotópicas em referência a um padrão oficial.

δ_L – Composição isotópica de uma chuva.

δ_V – Condensação de um vapor.

UC – Unidade de Conservação.

UEMA – Universidade Estadual do Maranhão.

UnB – Universidade de Brasília.

VSMOW – Vienna Standard Mean Ocean Water.

^{14}C - símbolo representativo da espécie isotópica de massa atômica 14 do elemento químico carbono.

^2H ou D - símbolo representativo da espécie isotópica de massa atômica 2 do elemento químico hidrogênio.

^3H – símbolo representativo da espécie isotópica de massa atômica 3 do elemento químico hidrogênio.

^{18}O – símbolo representativo da espécie isotópica de massa atômica 18 do elemento química oxigênio.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.2 Objetivos	19
<i>1.2.1 Objetivo geral</i>	19
<i>1.2.2 Objetivos específicos</i>	19
1.3 Revisão bibliográfica	20
<i>1.3.1 Hidroquímica</i>	22
<i>1.3.2 Isótopos ambientais</i>	25
2 ÁREA DE ESTUDO	30
2.1 Localização geográfica	30
2.2 Clima	33
2.3 Vegetação	37
2.4 Geologia regional	38
<i>2.4.1 Formação Itapecuru – Cretáceo superior</i>	39
<i>2.4.2 Grupo Barreiras – Terciário</i>	40
<i>2.4.3 Formação Açuí – Quaternário</i>	41
2.5 Hidrogeologia	41
2.6 Solos	43
3 METODOLOGIA	46
3.1 Trabalho de campo	46
<i>3.1.1 pH</i>	48
<i>3.1.2 Condutividade elétrica</i>	49
<i>3.1.3 Isótopos ambientais</i>	49
<i>3.1.3.1 Ocorrência na natureza</i>	49
<i>3.1.3.2 Fracionamento isotópico: efeito cinético e termodinâmico</i>	51
<i>3.1.3.3 Composição isotópica das precipitações no globo terrestre</i>	54
<i>3.1.3.4 Reta Meteorica Mundial</i>	56
<i>3.1.3.5 Excesso de deutério</i>	58
3.2 Trabalho de laboratório	59
<i>3.2.1 O Espectrômetro de massa</i>	59
<i>3.2.2 Preparação das amostras</i>	62
3.3 Análises hidroquímicas	62

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.1 Oxigênio-18 e deutério em águas de chuva	65
4.2 Oxigênio-18 e deutério em águas subterrâneas	67
4.3 Variação de δD e $\delta^{18}O$ com o tempo em águas subterrâneas	71
4.4 δD versus $\delta^{18}O$ em águas subterrâneas	71
4.5 Parâmetros físico-químicos em águas subterrâneas	74
4.6 Variação da condutividade elétrica com a profundidade dos poços	78
4.7 Condutividade elétrica versus $\delta^{18}O$	80
4.8 Parâmetros hidroquímicos em águas subterrâneas	82
4.9 Oxigênio-18 e deutério nas nascentes e lago	89
4.10 Variação de δD e $\delta^{18}O$ com o tempo em nascentes e lago	92
4.11 Parâmetros físico-químicos em nascentes e lago	92
4.12 $\delta^{18}O$ versus condutividade elétrica em nascentes e lago	95
4.13 Parâmetros hidroquímicos em nascentes e lago	97
4.14 Circulação das águas na Bacia Hidrográfica do Rio da Prata	101
5 CONCLUSÃO	104
REFERÊNCIAS	106

1 INTRODUÇÃO

As reservas hídricas estudadas neste trabalho fazem parte do Sistema de Abastecimento da cidade de São Luís/MA e apresentam indícios de ação antrópica inadequada, o que pode torná-la imprópria ao consumo humano, exigindo ações de melhoria da qualidade e alto custo para o seu aproveitamento.

Os resultados desta pesquisa mostrarão o cenário atual das reservas hídricas da bacia do Rio da Prata, que contribuem para a represa Batatã, responsáveis por 15% do abastecimento da Ilha de São Luís. São dados importantes que, a nível mundial, em conhecimento moderno de reservas hídricas, abre perspectivas de financiamento governamental para a construção de obras hídricas através de Agências como o Banco Mundial, que solucionem os problemas detectados.

O Rio da Prata tem duas de suas nascentes localizadas na área do Instituto Federal do Maranhão – Campus Maracanã, que integra o Parque Estadual do Bacanga, responsável por parte do abastecimento de São Luís. Nesta área, o rio está represado formando um lago que embora esteja numa área de preservação ambiental, parte dela é ocupada por residências.

A principal importância do Rio da Prata está na sua identidade como um manancial de abastecimento hídrico, utilizado pela CAEMA. O Rio da Prata possui uma bacia de 1,72 km² e tem suas águas represadas e coletadas desde 1969 para o Sistema ItaLuís, que é destinado ao abastecimento de água potável para a cidade de São Luís. Sua contribuição média é de 40 L/s bombeados para uma caixa de passagem da adutora do Batatã, responsável por cerca de 15% (quinze por cento) do abastecimento da Ilha de São Luís.

Os principais mananciais de abastecimento de água de São Luís são o Rio Itapecuru, com nascente nas serras da: Cruieira, Itapecuru e Alpercatas, localizadas no município de Mirador, e a Barragem do Batatã, localizada no Parque Estadual do Bacanga com contribuição principal do Rio da Prata, microrregião escolhida para a realização da pesquisa. Ambos os mananciais vêm sofrendo perdas significativas de matas ciliares, principalmente o Rio Itapecuru, que sofre também com assoreamento e lançamento de esgotos ao longo de sua extensão. Um projeto foi proposto para a recuperação de matas ciliares nas nascentes e margens da bacia hidrográfica do Rio da Prata (IFMA, 2009). Na bacia e nas margens do rio, são desenvolvidas atividades agropecuárias com uso de defensivos agrícolas; portanto, há possibilidade de contaminação. O sistema de abastecimento de São Luís recebe água de poços tubulares profundos e tem duas Estações de Tratamento de Água Convencionais (ItaLuís e Sacavém). O sistema ItaLuís, localizado no km 56 da BR 135, capta

água do Rio Itapecuru; o sistema Sacavém recebe água da barragem do Batatã, Rio da Prata e Riacho Mãe Isabel, além de ter contribuição do sistema Paciência, que recebe água de 16 poços tubulares profundos, 8 pertencentes ao Sistema Paciência I e 8 ao Sistema Paciência II. (CAEMA, 2010).

As águas subterrâneas, como reserva mais protegida do que as águas superficiais são cada vez mais sua exploradas, assim, a qualidade das águas subterrâneas se constitui como uma das principais variáveis ambientais capazes de limitar a utilização do enorme potencial de diversos sistemas aquíferos.

O uso de isótopos ambientais, principalmente medidas de oxigênio-18 e de deutério, tem contribuído para identificação de condições de recarga e de armazenamento em cada aquífero e para identificação de interação entre água subterrânea e água superficial fazendo parte, em escala mundial, de dados sobre as reservas subterrâneas a partir da década de 1960.

A escolha da Bacia Hidrográfica do Rio da Prata para a realização da pesquisa foi a sua localização no Parque Estadual do Bacanga.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Utilizar medidas isotópicas e hidroquímicas para a caracterização das reservas hídricas da área de proteção ambiental, Bacia do Rio da Prata, em São Luís/MA, onde está localizado o IFMA.

1.2.2 Objetivos específicos

Obter as características isotópicas das águas subterrâneas e superficiais na Bacia do Rio da Prata.

Identificar condições de recarga do sistema de aquíferos na Bacia do Rio da Prata, utilizando medidas dos isótopos naturais oxigênio-18 e deutério em águas subterrâneas e superficiais.

Identificar interação entre as reservas superficiais e as reservas subterrâneas, disponibilizando informações e conhecimentos sobre a ocorrência, potencialidades e

circulação das águas subterrâneas na Bacia do Rio da Prata, com a finalidade de identificar efeito das ações antrópicas.

Identificar pontos onde estas interações podem se transformar em fontes de contaminação das reservas subterrâneas.

1.3 Revisão bibliográfica

A percolação da água varia de intensidade em função do tipo de terreno encontrado em seu caminho; algumas formações apresentam vazios relativamente importantes e contínuos facilitando o fluxo descendente. Entretanto, se encontrar camadas menos permeáveis, a água será retardada e, eventualmente, preencherá todos os interstícios da região sobrejacente, formando zonas saturadas que recebem a designação de lençóis subterrâneos. Quando um lençol subterrâneo é estabelecido em uma formação suficientemente porosa capaz de admitir uma quantidade considerável de água e permitir seu escoamento em condições favoráveis para utilização, recebe o nome de aquífero (PINTO *et al.*, 1976).

O manancial subterrâneo acha-se relativamente melhor protegido dos agentes de contaminação que afetam a qualidade das águas dos rios, pois ocorre sob uma zona não saturada (aquífero livre) ou sob uma camada relativamente pouco permeável (aquífero confinado). Como resultado, a água subterrânea, em geral, tem como característica básica importante ser naturalmente potável. Ela representa a parcela do ciclo hidrológico que transita “escondida” na subsuperfície da Terra; ocorre preenchendo os vazios intergranulares dos sedimentos ou rochas sedimentares, as fraturas, falhas, fissuras e outras formas de vazios das rochas compactadas. Esses vazios têm, muitas vezes, dimensões milimétricas, porém, ocorrem em tão grande número que os volumes da água doce estocados no subsolo dos continentes, até a profundidade de 4000 m, são estimados entre 8 e 10 milhões de km³ (PEIXOTO; OORT, 1990).

Segundo Silva *et al.* (1998), usos cada vez mais competitivos da água exigem a definição de um perfil de qualidade para cada fim de aplicação. Os aspectos qualitativos das águas subterrâneas tendem a receber maior atenção em regiões economicamente abastadas ou onde elas são a principal, senão a única, fonte de abastecimento. Ainda segundo os autores, o estudo da matriz iônica da água é essencial ao planejamento e à sustentabilidade dos diversos usos dos recursos.

Sousa (2000) ressalta a alta vulnerabilidade natural e risco à poluição do sistema aquífero da Ilha de São Luís, capital do Maranhão, causada por atividades antrópicas e

relacionada com a existência de aquíferos não confinados e do lençol freático pouco profundo, identificada em outro trabalho realizado por Sousa (2001) que ressalta a diminuição da recarga dos aquíferos da Ilha de São Luís em função da existência de estratos lateríticos na Formação Barreiras e pelo desmatamento que impermeabiliza o solo, diminuindo a sua umidade e causando o assoreamento das reservas hídricas superficiais e subterrâneas.

O acesso à água é determinado pela classe social à qual se pertence e ao país no qual se estar inserido. Apesar de o Brasil possuir 11% dos recursos hídricos doces do planeta, 45 milhões de brasileiros ainda não têm acesso à água potável (ASC, 2004).

As regiões mais ricas em água são a América do Norte e principalmente o Canadá, o sudeste da Ásia e a parte oriental da América do Sul, a Amazônia em particular. (CAMDESSUS *et al.* 2005).

Os países que apresentam IDH > 0,7 e maior longevidade (esperança de vida ao nascer > 60 anos) apresentam maior cobertura dos serviços de saneamento (cobertura de água > 60% e cobertura de esgoto > 50%). Por sua vez, países com menor IDH (< 0,7 e menor longevidade) se encontram em pior situação sanitária (LIBÂNIO, 2005).

Os terrenos sedimentares onde ficam as mais importantes reservas de água subterrânea ocupam cerca de 4,13 milhões de km², ou seja, 48,5% do Brasil, associando-se às grandes bacias sedimentares do Proterozoico/Paleozoico, Proterozoico/Mesozoico e às bacias menores do Mesozoico e Cenozoico. Nesses terrenos, encontram-se 27 aquíferos de porosidade granular e, subordinadamente, cársticos e fraturados, com área de afloramento ou de recarga de 2,76 milhões de km² (32% do país). A principal bacia sedimentar proterozoica brasileira é a do rio São Francisco. Os terrenos cristalinos pré-cambrianos, que se comportam como aquíferos fraturados típicos ocupam a área de cerca de 4,38 milhões de km² (aproximadamente 51,5% do território brasileiro) e coincidem, em grande parte, como o Cráton do Amazonas e os cinturões de dobramento do Neoproterozoico, englobando parte do embasamento do Cráton do São Francisco (HIRATA *et al.* 2006).

As águas utilizadas para abastecimento do consumo humano e de atividades socioeconômicas são captadas nos rios, lagos, represas e águas subterrâneas. Certamente, pelo fato desses mananciais se encontrarem nos domínios terrestres – continentes e ilhas – são, também, referidos como “águas interiores” (REBOUÇAS *et al.* 2006).

Segundo Rebouças (2008), a mineralização das águas subterrâneas é caracterizada pelo produto das interações entre fatores endógenos (sistemas de fluxo, tipo litológico, tipo de estruturas, processos geoquímicos e microbiológicos em subsuperfície) e exógenos (aspectos climáticos e geofisiográficos), constituindo-se em um extenso campo de pesquisa,

principalmente quando consideradas as condições de intemperismo típicas de regiões tropicais.

A integridade hidrológica de uma região decorre de mecanismos naturais de controle, como a estreita relação existente entre a cobertura vegetal e a água, especialmente nas regiões das nascentes dos rios. O equilíbrio hidrológico é mantido pelas matas ciliares por meio da estabilização das ribanceiras do rio, pelo emaranhado de raízes, pelo controle do aporte de nutrientes e de produtos químicos aos cursos d'água, pelo controle de alteração da temperatura no ecossistema aquático e pela formação de barreiras para o carreamento de sedimentos para os cursos d'água, evitando o seu assoreamento. Além disso, as matas ciliares são fundamentais para proporcionar alimentação para os peixes e outros organismos vivos aquáticos. As florestas amenizam ainda os efeitos das enchentes e impedem a erosão de terrenos montanhosos, prevenindo a queda de barreiras (ANA, 2012).

1.3.1 Hidroquímica

Análises físico-químicas das águas que circulam nas formações porosas restritas ao Sistema Aquífero Guarani e ao Aquífero Rio do Rasto no Oeste Catarinense/SC, realizadas por Machado *et al.* (2002) mostraram que: (i) As águas de tipo geoquímico bicarbonatada, com predominância dos cátions cálcio e magnésio, estão associadas com as áreas de recarga do aquífero fraturado através das precipitações pluviométricas e compreendem as águas de menor tempo de residência ou circulação. (ii) Considerando a evolução geoquímica das águas naturais $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ para águas recém - infiltradas e $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ e $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ para águas de maior tempo de residência, concluíram que os aquíferos captados, pelos estudos dos poços, encontram-se provavelmente em áreas de descarga.

Soares (2004) avaliou qualitativamente as águas subterrâneas da área de Itaquí-Bacanga em São Luís, concluindo que os resultados mostram claramente a baixa vocação hidrogeológica da área, porque poços salinizados foram desativados. A CAEMA substituiu grande parte do Sistema de Abastecimento Local, com águas subterrâneas, pelo sistema Italuís.

Brito *et al.* (2005) avaliaram os impactos das atividades agrícolas sobre a qualidade das águas da Bacia Hidrográfica do Rio Salitre/BA, concluindo que: (i) não havia variação de qualidade das águas entre os períodos de chuva e de estiagem, porém, nas áreas sob influência da irrigação, ocorre aumento significativo nas variáveis, principalmente no pH, condutividade elétrica e no extrato de saturação do solo; (ii) elevados valores de STD, Cl^- ,

HCO_3^- e Ca^{2+} , vem de processos naturais, devido principalmente a fatores climáticos e geológicos, e que 82,7% e 58,9% das águas superficiais e subterrâneas, respectivamente, eram classificadas como bicarbonatadas; (iii) há necessidade de medidas de preservação e conservação dos recursos hídricos e dos solos, como adequado manejo do sistema solo-água-planta, para reduzir os riscos de salinização dos solos e das águas e permitir sustentabilidade ambiental.

Costa *et al.* (2007) avaliaram qualitativamente a água de chuva na cidade de João Pessoa/PB a partir de parâmetros físico-químicos e concluíram que a chuva não era adequada para fins potáveis, podendo ser utilizadas, se tratada adequadamente de acordo com os padrões de potabilidade estabelecido pelo ministério da Saúde Portaria 518 (MS, 2004) e (CONAMA, 2005).

Lucena (2007) propôs um modelo de balanço hídrico em nível de solo, capaz de estimar a recarga em áreas urbanas costeiras para subsidiar a gestão integrada das águas superficiais e subterrâneas, tendo como desafios: (i) parametrizar um modelo de balanço hídrico em nível de solo para cálculo da recarga, utilizando dados cadastrais da Prefeitura Municipal, sondagem do solo e dados pluviométricos do local; (ii) integrar os resultados da recarga a um modelo de fluxo subterrâneo e (iii) validar o modelo de recarga através da comparação entre os níveis piezométricos do aquífero calculado pelo modelo e os níveis gerados a partir da observação em campo.

Os valores do índice de qualidade das águas dos aquíferos do Estado da Bahia, encontrados para os 1.899 poços distribuídos nos diversos domínios hidrogeológicos determinados por Negrão (2007) mostram-se bastante satisfatórios. O autor observou que os maiores valores de cloretos estão nos aquíferos cristalinos e os menores valores nos aquíferos sedimentares. O resultado obtido está perfeitamente compatível com o que acontece na realidade hidroquímica da qualidade das águas subterrâneas do Estado da Bahia.

Castro Sousa (2009) utilizando análises físico-químicas da água da Baía de São Marcos em São Luís/MA, concluiu que os parâmetros físico-químicos pH, salinidade, condutividade elétrica e temperatura no período estudado, não apresentam alterações significativas, estando todos de acordo com os padrões estabelecidos pela Resolução 357/2005 (CONAMA, 2005) e Resolução 430/2011 (CONAMA, 2011).

Alves (2010) utilizando medidas físico-químicas e microbiológicas de águas subterrâneas e superficiais na microrregião de Itapecuru – Mirim/MA; identificou: (i) em geral, as águas de múltiplos usos, procedentes tanto de fontes hídricas superficiais quanto subterrâneas, oferecem riscos à saúde da população; (ii) a contaminação por *Escherichia Coli*

pode estar primariamente ligada à proximidade de animais de criação com os corpos hídricos ; (iii) fontes pontuais de poluição como escoamento de esgotos domésticos sugerem aporte de nitrato de origem antrópica lixiviado para as fontes; (iv) fontes difusas de poluição, como escoamento pluvial de defensivos agrícolas, substâncias químicas usadas nas olarias e curtumes e os efluentes dos laticínios, podem estar associadas com a presença de fósforo e nitrato nos corpos hídricos pesquisados.

Andrade *et al.*(2010) utilizaram medidas hidroquímicas de águas da região do Baixo Acaraú/CE, e observaram que predominam solos aluviais arenosos e derivados do arenito e cristalino, em função dos fatores edáficos e hidrogeológicos, visto que o DIBAU se encontra na parte baixa do terço inferior da Bacia do Rio Acaraú.

Análises físico-químicas e microbiológicas das águas subterrâneas no Bairro Três Vendas do município de Pelotas/RS, realizadas por Blank *et al.* (2010) mostram que as águas dos poços investigados não estão de acordo com a Portaria 518 do Ministério da Saúde (MS, 2004) e com a Resolução 396 (CONAMA, 2008) nos parâmetros microbiológicos para o consumo humano. Foram detectadas variações nos parâmetros físico-químicos nos poços avaliados indicando a necessidade de um aprofundamento dos estudos na região.

Mesquita (2010) estudando as águas subterrâneas armazenadas nos municípios de Missão Velha e Barbalha/CE, concluiu que o tipo químico predominante nas amostras de água dos dois municípios e nas duas coletas, é de água bicarbonatada mista, mostrando que são recentes e que o processo de mineralização ocorre durante a recarga.

Neres *et al.* (2011) concluíram que os valores de pH mais baixos, nas águas na Região do Parque Municipal do Mico Leão Dourado pertencente à Reserva Biológica de Poço das Antas – Rebio, no domínio da APA do Rio São João – Cabo Frio/RJ, podem ser explicados pela maior ocorrência de matéria orgânica presente na água subterrânea, onde a decomposição da mesma gera ácidos flúvicos e úmicos que produzem aumento na escala do pH da água.

Andrade *et al.* (2012) identificaram que a condutividade elétrica nas águas subterrâneas na região semiárida de Pernambuco tende a aumentar ao longo da direção longitudinal do vale, nas áreas onde o nível da água está mais próxima à superfície do solo.

Embora os padrões hidroquímicos constituam a principal ferramenta para classificação e caracterização da qualidade das águas subterrâneas, eles representam o resultado das interações entre os recursos hídricos e os ambientes de circulação. De maneira geral, tais padrões podem ser entendidos como a assinatura geoquímica do meio sobre o fluido percolante (AZEVEDO, 2012). A água que infiltra no reservatório subterrâneo, ao

lixiviar os solos e as rochas, se enriquece em sais minerais, provenientes da dissolução dos seus minerais. Estas reações são favorecidas pelos seguintes fatores: (i) baixas velocidades de circulação das águas subterrâneas, (ii) maiores pressões e temperaturas, (iii) facilidade de dissolver CO_2 ao percolar o solo não saturado. Por essas razões, em geral as águas subterrâneas têm concentrações de sais superiores às das águas continentais superficiais.

Azevedo (2012) através de medidas hidroquímicas, mostrou que os aquíferos rasos da área estudada ao sul do Estado de Tocantins são: (i) em geral, mantidos, por sistemas de fluxo local cujos processos de recarga são mais acentuados em solos podzolizados (Argissolos/Nitossolos); (ii) dentre os diversos tipos petrográficos existentes, os metabasaltos/metacalcários e os xistos carbonáticos são os principais responsáveis pela caracterização hidroquímica das águas da região, classificadas como bicarbonatadas cálcicas e magnesianas e (iii) fortemente constituídos de carbonatos de cálcio, que caracterizam as águas subterrâneas com elevada capacidade tamponante, definida pelos processos de solubilidade ou precipitação dessa espécie química.

1.3.2 Isótopos ambientais

O uso de isótopos ambientais em estudos hidrogeológicos iniciou-se na década de 1950 com os trabalhos pioneiros de Urey *et al.* e Epstein e Mayeda (In CLARK; FRITZ 1997).

A aplicação dos isótopos ambientais, em recursos hídricos brasileiros, tem se intensificado nas quatro últimas décadas por ser uma ferramenta poderosa para identificar processos e condições de armazenamentos superficiais e subterrâneos de água. Os primeiros estudos com isótopos ambientais em uso hidrológico no Brasil datam do final da década de 60, o início da década de 70 com os trabalhos de Gat *et al.* (1968) tendo como alvos principais o Nordeste Brasileiro e a Amazônia.

Os isótopos ambientais são tipos de átomos encontrados no meio ambiente em quantidades que permitem seu uso como traçadores ou marcadores cronológicos; a sua utilização, em nível mundial, é considerada como uma ferramenta tradicional no meio técnico hidrogeológico (FRITZ; FONTES, 1980).

Segundo McKenzie (1985), a composição isotópica do carbono inorgânico dissolvido em um lago é controlada por três fatores: (i) a composição isotópica das fontes de carbono; (ii) trocas de CO_2 com a atmosfera e (iii) o balanço entre fotossíntese e respiração sendo este o principal fator.

Utilizando dados hidroquímicos e isotópicos Frischkorn et al. (1988), concluíram que a salinização no Aquífero Açú, Bacia Potiguar/RN, recebe uma contribuição do processo de dissolução de sais dentro do aquífero pela proporcionalidade entre a condutividade elétrica e idade da água.

Medindo oxigênio-18 em amostras de fontes da escarpa da Chapada do Araripe e em amostras de águas de chuva, Frischkorn et al. (1990) identificaram o Efeito de Altitude de 0,2% por 100 m, permitindo distinguir as contribuições de infiltração profunda através da Chapada e recarga local para o aquífero Missão Velha.

Santiago *et al.* (1990) estudando as águas do Cariri/CE, através de medidas dos isótopos radioativos ^{14}C e ^3H , observaram que as águas no aquífero Missão Velha Superior tinham idades até 3.100 anos BP e no aquífero Missão Velha Inferior, idades de 1.900 a 9.200 anos, BP.

Medidas isotópicas mostraram diferença entre as águas armazenadas nos aquíferos sedimentares profundos (aquífero Rio da Batateira e Missão Velha) e as armazenadas nas aluviões (SILVA *et al.*, 1996). Nos aquíferos, Rio da Batateira e Missão Velha foi identificada correlação negativa entre o conteúdo de carbono-14 e condutividade elétrica, de modo que quanto menor o conteúdo de carbono-14, maior a idade da água, mais efetivo é o processo de dissolução, aumentando a condutividade elétrica. Nas aluviões, correlação positiva foi associada à entrada de águas modernas com alta concentração de carbono-14; a lavagem de aerossóis do ar e do solo pela chuva e pelo escoamento aumenta a condutividade elétrica.

Com medidas de ^{18}O e ^{14}C em poços da bateria do Riacho dos Macacos em Juazeiro do Norte/CE foi possível identificar conexões hidráulicas, entre os aquíferos Rio da Batateira e Missão Velha, e os percentuais da contribuição de cada um deles. (MENDONÇA et al. 1997).

Santiago *et al.* (1997), utilizando medidas de ^{18}O e de ^{14}C em águas subterrâneas armazenadas no aquífero Missão Velha, identificou que ele, além de realimentado pela área de afloramento, recebe contribuição de água que percola pela Chapada do Araripe. Os resultados também mostraram que o intenso bombeamento do aquífero Rio da Batateira propicia um fluxo ascendente das águas do Missão Velha para o aquífero Rio da Batateira.

Batista *et al.* (1998) realizaram um estudo das águas subterrâneas no município de Picos/PI, com base nos isótopos ambientais deutério, oxigênio-18 e de condutividade elétrica, identificando a presença de paleoáguas armazenadas no sistema aquífero Serra Grande e a presença de águas armazenadas nos arenitos entre folhelhos argilosos da formação Serra

Grande. Os resultados também mostraram que as águas subterrâneas na Formação Cabeças são, na maioria, do Holoceno, tendo também mistura com paleoáguas do Pleistoceno. As águas na formação Pimenteiras são cloretadas distinguindo-se das demais que são bicarbonatadas.

Carneiro *et al.* (1998) usando medidas isotópicas e de condutividade elétrica em águas subterrâneas no Vale do Gurgueia/PI, identificaram a presença de paleoáguas, nas quais o processo de mineralização não está presente, distinguindo estas águas das demais paleoáguas do Nordeste Brasileiro.

Costa Filho *et al.* (1998), utilizando medidas dos isótopos ambientais oxigênio-18 e deutério em águas da Região Metropolitana do Recife, concluíram que não havia água oriunda da intrusão salina nas amostras analisadas e que existe um processo interno de salinização por dissolução ou por mistura com águas salinizadas provenientes dos manguezais e paleomangues.

Frischkorn e Santiago (2000) observaram uma mudança climática marcadas nas águas subterrâneas da Bacia Potiguar, no Rio Grande do Norte e na Bacia Sedimentar do Araripe, no sul do Ceará, mostrando que as paleoáguas são provenientes de um regime climático mais favorável para recarga e que a sua exploração significa a “mineração” de um recurso não renovável.

Santiago *et al.* (2001) utilizaram medidas hidroquímicas junto com medidas isotópicas para identificar os mecanismos de recarga no Baixo Jaguaribe, em Limoeiro do Norte/CE e concluíram que a recarga é feita pelas águas das chuvas sem evaporação.

Os estudos na Amazônia tiveram início com o objetivo de calcular a vazão dos rios Negro e Solimões e a contribuição dos seus afluentes, utilizando os isótopos ambientais deutério e o oxigênio-18. Paralelamente a esta linha de pesquisa, a caracterização da composição isotópica da chuva foi monitorada para determinação de uma Reta Meteórica Local (SILVEIRA; SILVA JÚNIOR, 2002).

Pereira (2002), através de medidas hidroquímica e isotópicas, mostrou que o Aquífero Itapecuru, na Ilha de São Luís/MA é semiconfinado e não confinado como apontavam estudos geológicos anteriores.

O trabalho de Pereira *et al.* (2004) utilizando medidas isotópicas e hidroquímicas em águas subterrâneas que abastecem o município de São Luís/MA, permitiu identificar: (i) recarga rápida dos dois aquíferos na área; (ii) recargas regulares do aquífero Itapecuru, semi-confinado; (iii) influência dos aerossóis marinhos nas águas de recarga do aquífero Barreiras;

(iv) processo de dissolução de carbonatos no aquífero Itapecuru e (v) exploração mais intensa do aquífero Barreiras do que do Itapecuru.

A interconexão entre água superficial e água subterrânea foi estudada por Silva *et al.* (2004) utilizando medidas de oxigênio-18 e condutividade elétrica em amostras do açude São Gabriel e de dois poços em Juá/CE, localizados no domínio de rochas cristalinas; os resultados identificaram a existência de interconexão hidráulica entre os poços e o açude.

Gomes *et al.* (2007) realizaram medidas hidroquímicas e isotópicas para identificar a origem da recarga do aquífero no Baixo Jaguaribe/CE, e a interação Rio-Aquífero, identificando constante alimentação do aquífero aluvial pelo Rio Jaguaribe, sobretudo na época de estiagem.

Utilizando medidas de isótopos ambientais, as águas subterrâneas armazenadas na Bacia do Riacho do Meio e na Bacia do Rosário, em Lavras da Mangabeira, foram estudadas por Granjeiro *et al.* (2007). Os resultados mostraram diferentes tipos de água nas duas bacias com valores mais elevados de concentração de sódio na primeira.

Nascimento e Barbosa (2009) estudando a origem das águas subterrâneas do Alto Cristalino de Salvador/BA verificaram que existe um processo de evaporação diferenciado da água subterrânea entre o Planalto Costeiro e a Planície Costeira Litorânea devido a pequena profundidade do nível hidrostático (4,0 m) neste último compartimento geomorfológico. A correlação negativa entre o Cl e o $\delta^{18}\text{O}$ na água subterrânea é um indicativo de que os mecanismos de salinização são independentes dos mecanismos de recarga d'água no Alto Cristalino de Salvador.

Maldaner (2010) usou medidas isotópicas e hidroquímicas para o estudo da origem da água de recarga do aquífero freático na zona urbana do município de Urânia/SP, identificando: (i) que para haver recarga é necessário que o volume médio mensal de chuva durante o ano hidrológico seja superior à 100 mm; (ii) os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ nas águas das chuvas variaram de -13,9 a -0,3‰ e de -100,0 a 11,0‰, respectivamente, sendo os valores mais negativos referentes aos meses com maior volume de chuva. A Reta Meteorica Local de Urânia para o período monitorado pode ser expresso pela equação:

$$\delta\text{D} = 8,5 \delta^{18}\text{O} + 17 (\text{‰VSMOW})$$

Santiago *et al.* (2010) ao analisarem as concentrações de oxigênio-18 e deutério juntamente com as medidas de condutividade elétrica das águas dos aquíferos Jandaíra e Açú, da Bacia Sedimentar Potiguar/RN, puderam caracterizar as águas do aquífero Jandaíra como águas modernas, e as águas do aquífero Açú como paleoáguas.

Leal de Brito (2012), utilizando medidas dos isótopos naturais, oxigênio-18 e deutério, em amostra de água subterrânea, identificou a recarga do sistema de aquíferos na Bacia Sedimentar do Araripe, no sul do Estado do Ceará.

Águas subterrâneas do Distrito Federal foram estudadas, sob o aspecto do efeito de sazonalidade e características associadas aos isótopos de deutério, oxigênio e carbono, por Pacheco (2012). Os resultados mostraram que: (i) as águas subterrâneas do Distrito Federal possuem uma faixa de variação de δD e $\delta^{18}O$ próxima às variações encontradas para a Reta Meteórica Local (1967 a 1987 – IAEA/WMO); (II) existe um comportamento distinto entre o deutério e o oxigênio que está muito associado ao espaço e seus usos praticados pela população.

A área de estudo, a bacia hidrográfica do Rio da Prata (Figura 2.2), está localizada na porção sudoeste da Ilha de São Luís, identificada pela coordenada UTM 23 – 580893; 9712071 (SAD-69), conforme indicado na Figura.

A Bacia Hidrográfica do Rio da Prata limitada pela linha vermelha na (Figura 2.2) tem área de 1,84 km² (184, 166 ha) e está inserida na Bacia do Rio Bacanga, localizada entre as coordenadas geográficas Norte: 02° 35' 40" e 44° 16' 30"; Sul: 02° 36' 56" e 44° 16' 14"; Leste: 02° 36' 19" e 44° 16' 3" e Oeste: 02° 36' 11" e 44° 16' 47". Algumas nascentes estão localizadas na área da antiga Escola Agrícola do Maranhão, atualmente IFMA Campus do Maracanã, São Luís/MA, ou sob sua influência, e mantém contato direto com o Parque Estadual do Bacanga (Figura 2.3).

O Parque Estadual do Bacanga criado pelo governo do Estado do Maranhão com o Decreto-Lei nº 7.545 de 2 de março de 1980, está localizado na região norte do Estado do Maranhão e ocupa a área centro-oeste da Ilha de São Luís e parte da zona central do município de São Luís, (PINHEIRO JÚNIOR *et al.* 2007) numa área de 2.634 ha.

Geograficamente, encontra-se em área próxima ao Equador a 2° 18', abrangendo parte da área sul da sede do município de São Luís, confinada entre zonas de forte pressão demográfica e o Distrito Industrial (CASTRO *et al.*, 2002).

O Parque Estadual do Bacanga é de grande importância para a Ilha de São Luís, pois é um dos únicos fragmentos florestais de mata pré-amazônica conservadas, uma grande área verde na Ilha, contribuindo para a conservação da qualidade ambiental através da conservação dos recursos hídricos locais, recreação, educação e lazer ambiental. No entanto, no decorrer dos anos ele tem sofrido intervenções que tendem a reduzir sua funcionalidade como unidade de conservação.

O Rio da Prata (Figura 2.3) contribui em média com 40 L/s, bombeados para a adutora do Batatã, que é responsável por cerca de 15% do abastecimento da Ilha de São Luís. Ele é um afluente da margem direita do Rio Bacanga e componente expressivo da sub-bacia do Rio Batatã. No canal do Rio Batatã foi construído o Açude do Batatã (Reservatório do Batatã), praticamente único reservatório superficial de água doce da Ilha de São Luís que, além de auxiliar no abastecimento de água para uso humano, exerce múltiplos papéis de equilíbrio ambiental.

Figura 2.2 - Localização da Bacia Hidrográfica do Rio da Prata em São Luís/MA, limitada pela linha vermelha.
1. Reservatório Batatã. 2. Lago do Rio da Prata.

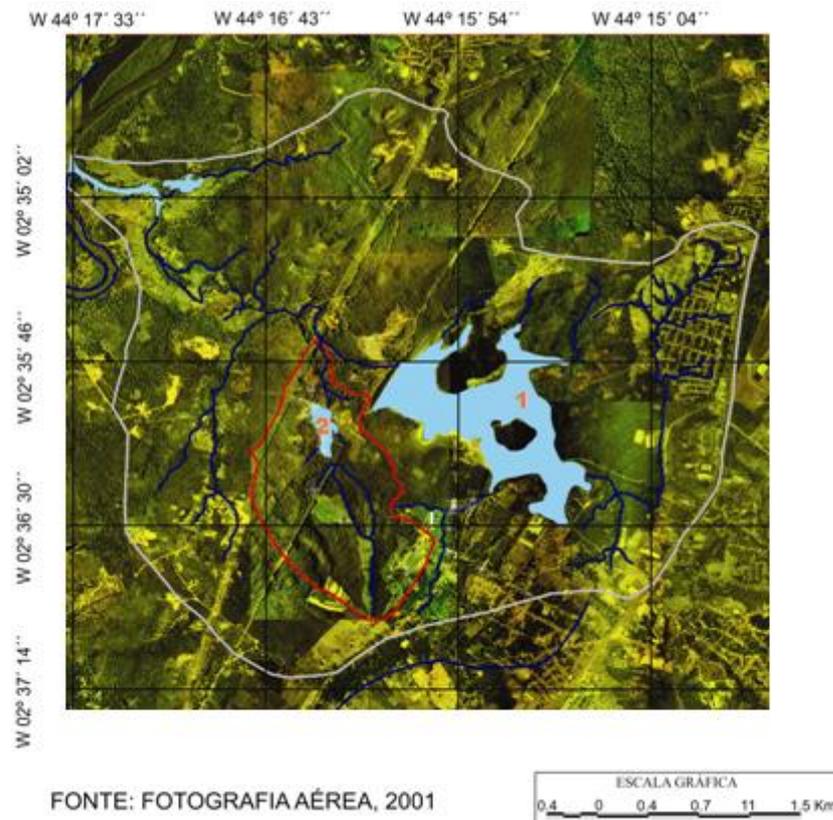
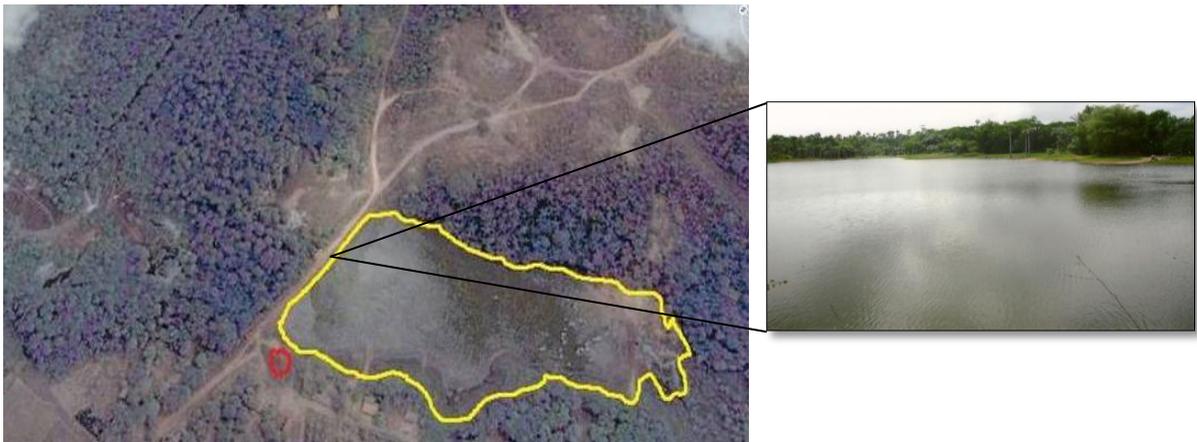


Figura 2.3 - Parque Estadual do Bacanga do lago do Rio da Prata



Fonte: IFMA (2009).

A área de estudo está localizada na APA do Maracanã que é uma UC estadual maranhense, onde ainda foi implementado um Plano de Manejo, pois, isso exige a consolidação de conhecimento científico sobre os vários aspectos geambientais da região:

clima, geomorfologia, recursos hídricos, fauna, flora e socioculturais (socioeconômica e tradição cultural).

O conceito de APA originou-se no modelo dos “parques nacionais”, um tipo de área protegida, compatível com a propriedade privada submetida a uma regulamentação especial de uso, existente em Portugal, Espanha, França e Alemanha (IBAMA, 1999).

A APA do Maracanã, criada pelo Decreto Estadual nº 12.103 de 01 de outubro de 1991 tem uma área de 1.831 hectares e está localizada a 18 km de São Luís; limita-se, ao norte, com o Parque Estadual do Bacanga, e ao sul, com o Rio Grande, englobando as localidades do Maracanã, Alegria, Bacanguinha, Ferventa, Alto Alegre, parte da Vila Maranhão, Vila Sarney, Vila Esperança e Rio Grande. Além de ser uma Unidade de Conservação de Uso Sustentável – que objetiva disciplinar as atividades humanas de forma a proporcionar o uso sustentável dos recursos naturais e a qualidade ambiental para as comunidades locais, por meio de planos de manejo e zoneamento – ela funciona como uma continuidade e suporte a outra legalmente protegida, que é o Parque Estadual do Bacanga (FARIAS FILHO, 2010).

2.2 Clima

O clima da APA do Maracanã, onde está localizada a área de estudo, é tropical quente e úmido, por influência da Zona de Convergência Intertropical, caracterizado por duas estações bem definidas: uma seca e outra chuvosa. A estação chuvosa, no período de dezembro a junho, tem o mês de abril como o mais chuvoso, com pluviosidade que ultrapassa 2000 mm/ano, o que impõe aos solos maior fragilidade e limitação agrícola, já que as intensas chuvas provocam erosão e constante lixiviação (IFMA, 2009).

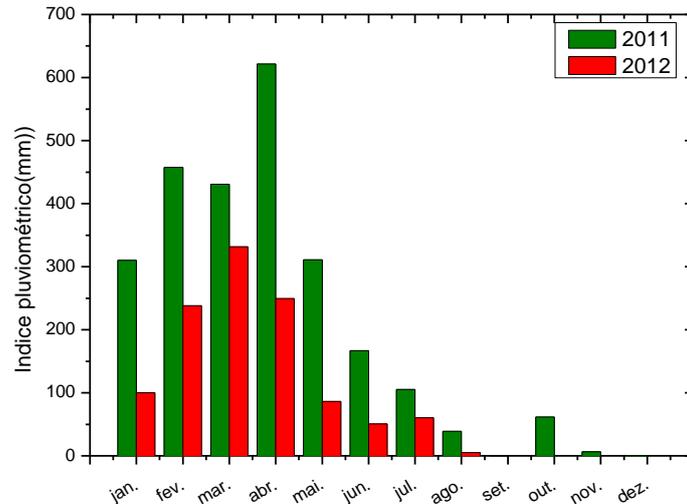
A temperatura da região tem média de 26°C, com amplitude térmica não superior a 7°C no ano; é influenciada diretamente pela maré, pois, durante a preamar, quando está mais ou menos nublado, as massas de ar perdem parcialmente sua dinâmica deixando de circular, impedindo que o calor seja dissipado para a atmosfera, ocasionando, conseqüentemente, aumento de temperatura. A temperatura local também é influenciada consideravelmente pela vegetação, principalmente nos brejos que, associada aos recursos hídricos a ela inerentes, tornam o local apazível em muitos dias do ano. Há pequenas áreas de floresta Amazônica que resistiram ao processo de urbanização da cidade, todas protegidas por parques ambientais (FORTES, 2010).

Os dados de pluviometria (Figura 2.4), temperatura (Figura 2.5) e umidade relativa do ar (Figura 2.6) são do INMET (2012) para o período da pesquisa, 2011 e 2012 (Tabela 2.1). A Figura 2.4, mostra que em 2011 o mês mais chuvoso foi abril, com 621,5 mm, e o mais chuvoso em 2012, foi março com 331,7 mm.

Tabela 2.1 – Pluviometria (P), Temperatura Ambiente (T) e Umidade Relativa (h) para os anos de 2011 e 2012

Mês	Pluviometria (mm)		Temperatura (°C)		Umidade relativa (%)	
	2011	2012	2011	2012	2011	2012
janeiro	500,3	100,2	26,3	26,9	82,5	77,5
fevereiro	457,4	238,1	26,0	26,6	82,5	82,6
março	430,9	331,7	26,7	26,6	82,5	87,5
abril	621,5	249,5	26,2	27,2	87,6	82,5
maio	310,8	86,4	26,5	29,2	82,6	77,5
junho	166,8	50,8	26,6	27,1	77,4	77,2
julho	105,2	60,5	26,8	26,9	77,5	82,5
agosto	38,7	5,4	27,0	26,9	77,5	82,3
setembro	0,2		27,4	26,8	82,5	82,2
outubro	61,6		27,5		72,5	75,5
novembro	6,5		27,7		77,5	77,4
dezembro	0,6		27,8		72,5	72,6

Figura 2.4 – Histograma de pluviometria no período de janeiro de 2011 a dezembro de 2012 no posto meteorológico NUGEO-UEMA

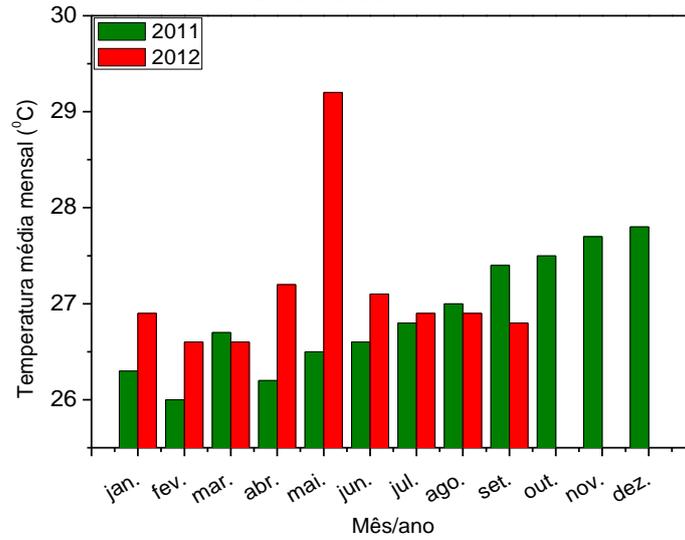


O ano de 2011 teve pluviosidade muito acima da média histórica em algumas localidades do Estado do Maranhão, especialmente nas do setor Centro-Norte. Neste ano, as chuvas no mês de abril, causaram muitos danos à população. Elas foram provocadas pela ação da Zona de Convergência Intertropical que forma intensa nebulosidade com chuvas acompanhadas de trovoadas e rajadas de ventos, comuns nesta época do ano.

No mês de abril de 2012, choveu em São Luís 249,5 mm, bem menos do que metade da pluviosidade média para o mês. O ano de 2012 foi um ano de La Niña, que deveria favorecer as chuvas da Região Nordeste do país, mas as condições climáticas não auxiliaram o estabelecimento da Zona de Convergência Intertropical, que é responsável por 70% das chuvas na Ilha de São Luís (NUGEO-UEMA, 2012).

A Figura 2.5 mostra a temperatura média mensal em 2011 e 2012; no primeiro semestre de 2011, março registrou a maior temperatura, 26,7°C. São Luís teve recorde de calor em 19 de setembro, com 33,4°C (INMET, 2012), mas a média mensal de setembro 2011 não foi suficiente para superar a média em dezembro do mesmo ano, que foi de 27,8°C.

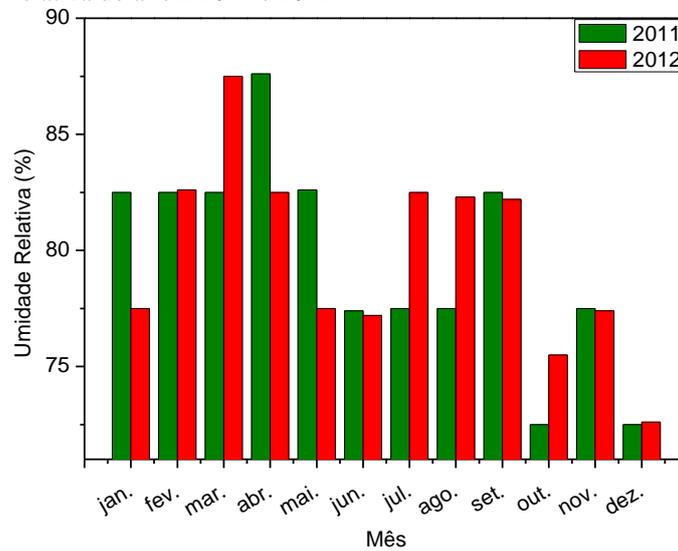
Figura 2.5 – Temperatura média mensal em 2011 e 2012



Fonte: NUGEO – UEMA (2012).

A umidade relativa do ar (Figura 2.6) teve em abril de 2011 o maior valor, 87,6% no mesmo mês, em 2012, foram registrados 82,5%.

Figura 2.6 – Umidade relativa do ar em 2011 e 2012



Fonte: INMET (2012).

2.3 Vegetação

As características que envolvem o estrato vegetal original da Ilha de São Luís relacionam-se diretamente com condições climáticas regionais e, nesse contexto, destaca-se o padrão amazônico. A vegetação da ilha é diversificada; a zona litorânea, com grande número de coqueiros e vegetação de restinga e de mangue; nos locais mais elevados, não atingidos pelas cheias das marés, encontram-se espécies vegetais de padrão arbóreo intercalado entre babaçuais classificados como Capoeirão Misto (NUNES, 2004).

Na APA do Maracanã são encontrados fragmentos de vegetação remanescentes da flora nativa do Maranhão, mas em forte desequilíbrio, e diversas espécies da fauna que outrora se distribuía por toda a região da Ilha, hoje urbanizada. A vegetação encontrada atualmente é constituída, predominantemente, de juçarais/buritizais (típica de várzea), por vegetação secundária (Figura 2.7) e por árvores frutíferas que compõem sítios e chácaras, como mangueiras, cajueiros, abacateiros, jambeiros, dentre outras (FORTES, 2010).

Figura 2.7 - Vegetação típica de várzea encontrada na APA – Reserva do Batatã



Os ecossistemas presentes na bacia hidrográfica do Rio da Prata refletem os aspectos transacionais do clima e das condições edáficas da região de transição; ou seja, entre o clima superúmido da região Norte e condições de semiárido da região Nordeste.

A Tabela 2.2 mostra as principais espécies de árvores integrantes da mata local (IFMA - Campus Maracanã, 2009).

Tabela 2.2– Árvores encontradas na bacia hidrográfica do Rio da Prata

Abacateiro	Babaçu	Cupuaçu	Jacarandá	Pinho
Abricozeiro	Bacuri	Fruta Pão	Janaúba	Pequizeiro
Anajá	Bambu	Goiabeira	Jenipapeiro	Sapotizeiro
Andiroba	Bananeira	Gravioleira	Juçara (açai)	Tucum
Ariri	Buriti	Ipê	Mamoeiro	Tuturubá
Ateira	Cajueiro	Jaqueira	Paparaúba	Urucum

2.4 Geologia regional

O Maranhão está quase totalmente inserido na Bacia Sedimentar do Parnaíba; as águas subterrâneas são abundantes, sendo o sistema aquífero Itapecuru o mais explorado e de maior potencialidade hídrica. A disponibilidade hídrica dos aquíferos se reflete nos mananciais utilizados no Estado, sendo que 74% das sedes municipais são abastecidas exclusivamente por água subterrânea; as águas superficiais abastecem 21% dos municípios e 5% são abastecidos por mananciais superficiais e por subterrâneos (ANA, 2010). A Ilha de São Luís está localizada numa feição geológica-geomorfológica denominada Golfão Maranhense, uma articulação regional da costa brasileira caracterizada por ser um grande e complexo sistema estuarino, onde destacam-se as baías de São Marcos e São José de Ribamar, a oeste e leste da Ilha, respectivamente. Na área de estudo, como em toda Ilha de São Luís, as estruturas geológicas superficiais são construídas por rochas da Formação Itapecuru, originárias do Cretáceo, sobrepostas, em algumas áreas, pela Formação Barreiras que data do Terciário, e por sedimentos Quaternários da Formação Açuí, configurando terrenos recentes (Tabela 2.3). As rochas de idade terciária estão dispostas, principalmente nos tabuleiros e nas vertentes, enquanto os sedimentos Quaternários estão na zona litorânea e nas desembocaduras dos rios (FEITOSA, 1996).

Tabela 2.3 – Coluna estratigráfica da Bacia de São Luís

ERA/PERÍODO		Unidades estratigráfica		Litologia	Potencial Mineral	
CENOZÓICA	Quaternário	Pleistoceno	FORMAÇÃO AÇUÍ		Areia fina a média, matura a submatura, com estratificação cruzada, argila arenosa, maciça bioturbada	Areia, Argila
			Terciário	Meso-Mioceno	FORMAÇÃO BARREIRAS	
	Mioceno	TERCIÁRIO PALEOGENO			Areia fina a silte, com bolas de argilito, submatura, conglomerados, estratificação ondulada e cruzada.	Areia, argila, água subterrânea
MESOZÓICO		Cretáceo Superior	Formação Itapecuru	Membro Alcântara	Calcilutitos, silte e areia muito fina, com argila, texturalmente imaturo, micáceo, estratificação plano-paralela.	Calcário Argila
	Membro Psamítico			Arenito fino a médio, quartzo com feldspato, caulinzado, mica, nódulos ferrugizados, estratificação plano-paralela e cruzada.	Água subterrânea	

Fonte: adaptado de RODRIGUES *et al.* (1994).

A Geologia e a Geomorfologia da Ilha têm seu início com a configuração da faixa (ou zona) costeira brasileira. Os esforços tectônicos, na então Godwana, a fragmentaram em diversas porções continentais, dentre as quais a América do Sul e a África. Este evento data de, aproximadamente 140 milhões de anos, ou seja, do período Cretáceo Inferior. A Bacia Costeira de São Luís se individualiza da Bacia do Parnaíba ou Maranhão e da Bacia Costeira de Barreirinhas por altos estruturais, sendo eles o Arco Férrer - Urbano Santos e o Horst de Rosário (DIAS, 2009).

2.4.1 Formação Itapecuru – Cretáceo superior

Desse período, apresenta-se como paleoambiente de configuração, a Formação Itapecuru, com características de mar raso ou pela presença de sedimentos costeiros não marinhos e de ambientes estuarinos, pela concentração de sedimentos finos a muito finos, e de sedimentos mais grosseiros, como areias que culminaram na origem dos arenitos desta feição estratigráfica. Esta unidade é bastante espessa, sendo nitidamente visível em sopés

das falésias do litoral da Ilha de São Luís, como nas praias da Guia, São Marcos, Olho D'água, Meio e Araçagi, na Baía de São Marcos e Panaquatira, Ponta Vermelha, Caúra e Juçatuba, na Baía de São Jose de Ribamar (DIAS, 2009).

As rochas do Cretáceo são tratadas, por vários autores, como pertencentes a uma única unidade estratigráfica denominada de Formação Itapecuru. Esta unidade é constituída, quase exclusivamente, de arenitos de cores diversas, predominando o cinza, o róseo e o vermelho, finos, argilosos, com estratificações cruzadas e silificações, principalmente no topo, intercalados por leitos de siltitos e folhelhos cinza-esverdeados. Em algumas áreas, aparece um conglomerado basal contendo seixos de basalto alterado. Na Bacia Cratônica de São Luís foram acumulados mais de 2000 m de sedimentos da Formação Itapecuru como resultado da subsidência ao longo das falhas que limitam a fossa tectônica (SOUSA, 2000).

2.4.2 Grupo Barreiras – Terciário

O sistema aquífero Barreiras ocorre comumente como aquífero livre e tem grande participação no abastecimento de várias capitais brasileiras, particularmente nas litorâneas; ele abastece a cidade de São Luís juntamente com o sistema Itapecuru. Ocupa, essencialmente, todo o domínio continental de São Luís e é constituída de sedimentos clásticos mal selecionados variando de siltitos a conglomerados (Figura 2.8). As cores dependem do local, variando de creme a róseo/avermelhado. Os arenitos, em geral, são caulínicos com lentes de folhelhos e sua espessura varia de 50 a 145 m, no sentido de oeste para leste da Ilha de São Luís (SOUSA, 2000).

Durante o Cenozoico, especificamente no período Terciário, após um ciclo erosivo de grande intensidade da Formação precedente, houve a conformação da Formação Barreira, entre os períodos Mioceno e Plioceno. Esta Formação é de fundamental importância para a compreensão analítica dos intervalos lito-estratigráficos a se configurarem a partir deste período de sedimentação, já que é responsável pela configuração geológica-geomorfológica que forma falésias na costa e bancos nas margens dos rios costeiros. Os sedimentos Barreiras são mais propensos aos diversos tipos de intemperismo e erosão em toda a ilha, dadas suas características litológicas de rochas mal selecionadas e mal consolidadas, perceptíveis pela presença das voçorocas existentes nos sopés das falésias do Farol de São Marcos, na praia do Araçagi, em Panaquatira, em processo de desenvolvimento.

2.4.3 Formação Açuí – Quaternário

O Quaternário é o segundo período geológico da Era Cenozoica, com início a cerca de 1,5 milhões de anos. As paisagens litorâneas e costeiras na Ilha de São Luís datam do Quaternário Superior (Formação Açuí), idade Holocênica com variações abruptas de configuração geomorfológica (DIAS, 2009).

O quaternário de São Luís é constituído de (BRAUNA, 2000):

- Depósito aluvionares: sedimentos heterogêneos, com mistura de detritos de granulometria variável, desde areia fina até seixos;
- Dunas: areias quartzosas bem classificadas desagregáveis, com pequena fração argilosa;
- Solo laterítico: coloração vermelho-escura a preta com blocos de cimento ferruginoso e matriz quartzosa (Figura 2.8).

Figura 2.8 - Solo laterítico da APA – Reserva do Batatã



2.5 Hidrogeologia

A forma como as rochas armazenam e transmitem a água subterrânea influencia diretamente na quantidade e qualidade das águas armazenadas. Os terrenos sedimentares, dão origem aos aquíferos porosos, os terrenos cristalinos e os cárticos constituem os aquíferos cárstico fraturados, ocupando 4.380.000 km², ou seja, 52% da área do país.

O sistema hidrogeológico de São Luís é constituído de dois aquíferos que estão presentes em toda ilha; um livre, denominado de Aquífero Barreiras, com espessura variando de 15 a 80 m e litologia composta, a partir da base, por arenitos e argilitos continentais e, no topo, por areias brancas quartzosas. É a unidade geológica mais promissora à captação de água subterrânea (SOUSA, 2000).

O aquífero Barreiras é constituído por clásticos finos a grosseiros, heterogêneos, mal consolidados e reúne arenitos médios a conglomerados, siltitos e argilas de cores variadas; é um sistema aquífero descontínuo, heterogêneo e de boa permeabilidade.

Este aquífero acha-se influenciado pelas feições topográficas do terreno, sendo suas águas comumente drenadas para locais mais baixos, onde o lençol subterrâneo aflora, dando origem a fontes ou surgências que, em alguns casos, correspondem às nascentes de pequenos córregos ou aumentam o caudal de rios, que constituem os principais exutórios desse aquífero (MACEDO, 2005). A região hidrográfica dominante é o Atlântico Leste, Atlântico Sudeste, Atlântico Nordeste Oriental, Atlântico Nordeste Ocidental e Tocantins-Araguaia, com uma área de recarga de 176.532 km² (ZOBY, 2008).

O outro constituinte desse sistema é o aquífero semiconfinado denominado Itapecuru (PEREIRA *et al.*, 2004). Etimologicamente, o nome Itapecuru é indígena e significa “água que caminha entre pedras”. Na língua nativa, “Ita” é pedra, “Pe” significa caminho e “Curu” é influência. É, sem dúvida, o aquífero mais explorado do Maranhão, sobretudo em São Luís e São José de Ribamar, onde se captam águas subterrâneas do Itapecuru em poços que apresentam profundidade variando, de 30 a 100 m, e vazão de 5 a 12 m³/hora (MACEDO, 2005); tem uma área de recarga de 204.979 km², e a região hidrográfica dominante é Tocantins-Araguaia e Parnaíba (ZOBY, 2008).

O Itapecuru é composto por uma sequência de sedimentos clásticos finos predominantemente arenosos, com interdigitações de argilas e siltitos na parte superior. A partir de 40 m de profundidade, apresenta uma espessura variando de 20 a 95 m. A camada argilosa da base com cerca de 100 m de espessura constitui uma barreira praticamente impermeável protegendo o aquífero dos riscos de contaminação pelas águas salgadas que saturam o horizonte arenoso encontrado logo abaixo (SOUSA, 2000).

2.6 Solos

Na Ilha de São Luís, os solos pertencem, predominantemente, à classe dos latossolos, mas existem manchas de plintossolos e de argissolos restritos a pontos situados no entorno dos pequenos cursos d'água que compõem a sub-bacia hidrográfica do Maracanã (EMBRAPA, 2006).

Em geral, os solos da APA são quimicamente pobres e a vegetação, assim como na Floresta Amazônica, se mantém basicamente da matéria orgânica do solo (MOS) produzida pela flora, o que pode ser evidenciado pela presença marcante de raízes finas ou raticelas, responsáveis pela nutrição das plantas, junto à superfície dos solos, local onde há teor considerável de MOS (FORTES, 2010).

Na área de estudo, predominam os solos lateríticos, que são solos intemperizados, encontrados principalmente nas regiões tropicais do mundo. Os minerais encontrados nesses solos são muitas vezes umedecidos e ricos em óxidos de alumínio e de ferro; pela presença de óxido de ferro, o solo é geralmente vermelho. O termo laterítico é usado em regiões tropicais quentes para descrever este tipo de solo que inclui latossolos e outros tipos de grupo de solos como o podzólicos; os solos lateríticos são muito utilizados como material de construção.

A maioria dos solos altamente oxidados apresenta baixa fertilidade, resultando em reserva de nutrientes muito baixas, alta retenção de fósforo pelos minerais óxidos e baixa capacidade de troca de cátions. Nas regiões tropicais e semitropicais onde as chuvas são frequentes, estes solos são muitas vezes desprovidos de matéria orgânica devido ao rápido enfraquecimento que ocorre. A maioria dos nutrientes no ecossistema do latossolo é contida na vegetação e na decomposição do material das plantas. Apesar da baixa fertilidade, os latossolos podem ser bastante produtivos com a adição de fertilizantes e cal (FAÉ, 2011).

Os plintossolos ocupam grandes porções do território maranhense e a maioria está sujeita aos ciclos repetitivos de saturação e secagem; eles são solos formados sob condições de restrição à percolação de água e ocupam áreas de relevo predominantemente plano ou suave ondulado e raramente ondulado. Como os argissolos, os plintossolos podem ser cultivados por produtos como mandioca, milho, feijão, arroz e com frutíferas em geral, como manga, caju e banana.

Os argissolos são solos constituídos normalmente por argila de baixa atividade derivada predominantemente das caulinitas. Essa categoria apresenta horizonte Bt (B textural) que é um mineral subsuperficial com textura franco arenosa ou mais fina e ocorre onde houve aumento de argila, (fração < 0,002 mm) orientada ou não, e não exclusivamente por

descontinuidade de material originário; resulta de acumulação ou concentração absoluta ou relativa, decorrente de processos de iluviação e/ou formação *in situ* e/ou herdada do material de origem e/ou infiltração de argila; é moderadamente ácido, de profundidade variável e coloração que vai de avermelhada a amarelada (EMBRAPA, 2006). Esses solos possuem características resultantes da influência do excesso de umidade permanente ou temporária, em decorrência de longo período chuvoso (hidromorfismo), como na APA do Maracanã e do seu entorno (Figura 2.9). Os argissolos são normalmente cultivados, mediante o sistema de corte e queimada, com arroz, feijão, milho e, predominantemente, mandioca, produto que não tolera o alagamento típico das regiões mais baixas.

Figura 2.9 – Vista da Área Degradada, Argissolos na APA– Reserva do Batafã



As classes de solos da APA do Maracanã apresentam fortes limitações químicas, o que inibe o desenvolvimento da agricultura de grãos. Estas limitações são mais severas nos latossolos, cujos sedimentos estão frequentemente associados a fragmentos de quartzo (SiO_2). Por isso, as práticas agrícolas estão mais restritas à fruticultura, mesmo porque o cultivo de hortaliças e de grãos é também dificultado pela elevada incidência de pragas e de doenças que se desenvolvem em função das características climáticas locais, dos desequilíbrios ecológicos e das deficiências nutricionais dos solos (FORTES, 2010).

Os problemas encontrados para o desenvolvimento da agricultura, somados à ocorrência de cargas lateríticas e de depósitos de areia na região, propiciam a exploração dos solos, a partir da extração mineral que é voltada ao abastecimento local e ao atendimento da

demanda da construção civil em diversos bairros de São Luís. Essa situação acaba sendo uma alternativa econômica para os moradores locais, ainda que incorram em diversos problemas ambientais (Figura 2.10).

Figura 2.10 – Voçoroca em área de extração mineral



Fonte: LEBAC (2010).

3 METODOLOGIA

A tese foi desenvolvida com trabalho de campo, medidas laboratoriais e tratamento dos dados; as coletas de amostras de água subterrânea e de chuvas foram realizadas para análise hidroquímica e isotópica. Com um GPS de navegação, GPSmap 76CSx, e da carta DSG MI-549 de São Luís, foram georreferenciados 19 pontos distribuídos na bacia hidrográfica do Rio da Prata, 02 nascentes, 02 no lago do Rio Prata, 14 poços e 01 cacimba. Com estas informações, foi criado um banco de dados, no software SPRING 4.2, onde os pontos georreferenciados foram importados para uma fotografia aérea com produto no CorelDraw x5.

3.1 Trabalho de campo

As coletas de amostras d'água foram realizadas em períodos seco e de chuva. As duas primeiras campanhas foram realizadas de outubro a dezembro de 2011 (final de período seco) e as outras, nos meses de janeiro a setembro de 2012, quando ocorre o pico do período chuvoso e o início de período seco.

A escolha dos pontos de amostragem (Figura 3.1) foi feita a partir de informações do IFMA, indicados na Figura 3.1. N1 e N2, respectivamente Nascente 1 e Nascente 2, L1 e L2 meio do lago, Rio da Prata Meio e Barragem, respectivamente. Os 14 poços e 01 cacimba estão localizados no entorno do Rio da Prata, caracterizados como P1, P2,... P14 e C1 identificados na Figura 3.1. Em cada ponto foram coletadas três amostras em frascos de plásticos esterilizados com capacidade para 500 mL e destinadas à análise hidroquímica. Uma amostra foi coletada para análise isotópica, armazenada em frascos de 100 mL com tampa de boa vedação para evitar fracionamento isotópico.

Figura 3.1 – Localização dos pontos amostrados

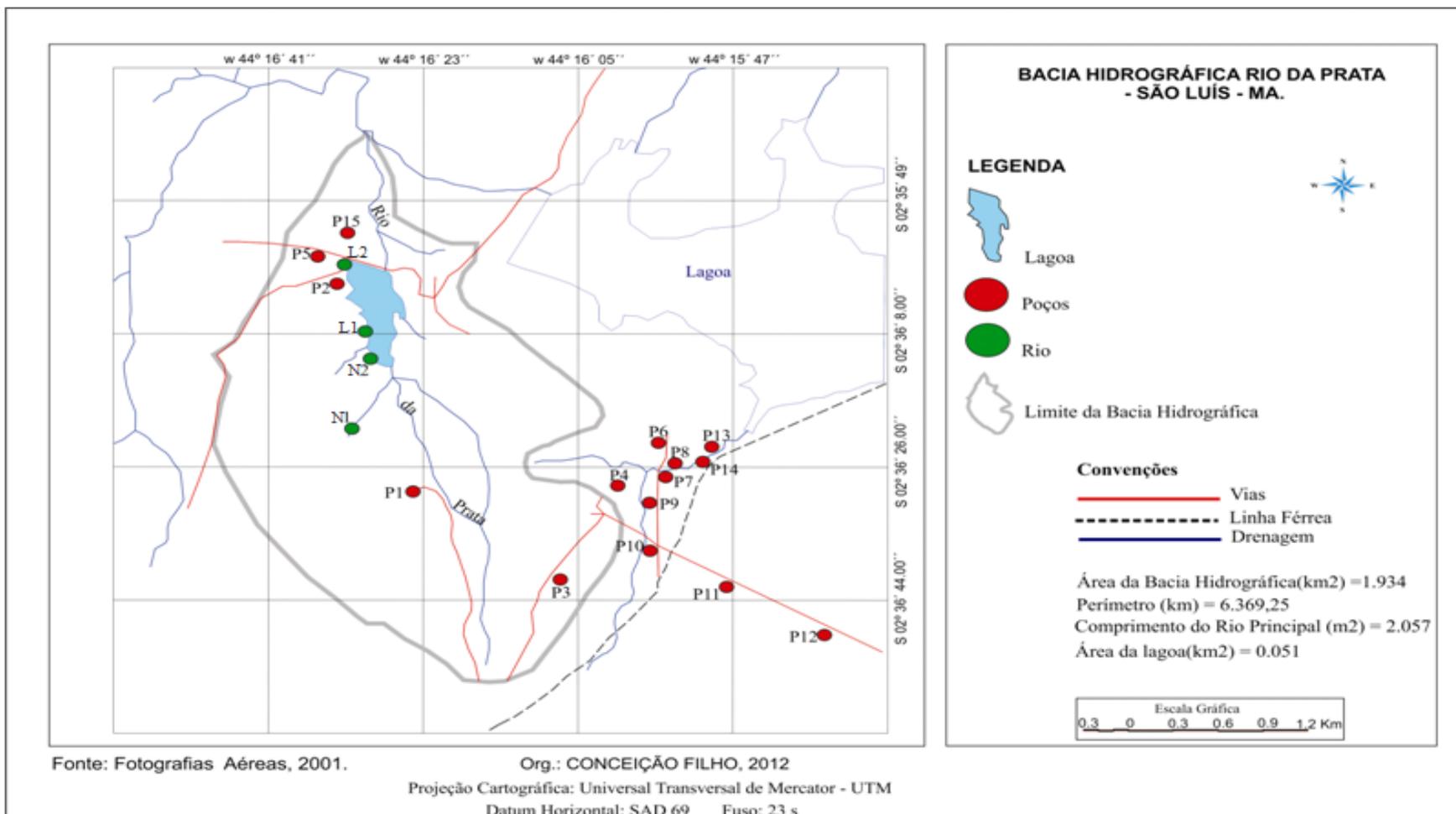


Figura 3.2 – Nascente 1



Os parâmetros físico-químicos, condutividade elétrica e pH ajustados para a temperatura de 2

3.1.1 pH

O pH das águas naturais reflete as condições naturais de armazenamento, como a natureza geológica e a composição geoquímica do solo e subsolo. É um processo decisivo na mobilidade de alguns elementos em ambientes alcalinos em comparação com ambientes ácidos (NEPOMUCENO, 2000).

A maioria das águas subterrâneas tem pH entre 5,5 e 8,5; em casos excepcionais pode variar entre 3,0 e 11,0 (SANTOS, 2000); é um parâmetro importante para a flora e fauna aquática. A legislação brasileira estabelece valores de pH entre 6,5 e 8,5 para águas destinadas ao consumo humano, Resolução N° 357 (CONAMA, 2005).

O pH é o primeiro indicador básico da qualidade da água, nem sempre é produzido por ácidos e bases, mas também por hidrólise de sais dissolvidos. Sais dos ânions de ácidos fracos e cátions de bases fortes, como os carbonatos dos metais e alcalino-terrosos (Na_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_2) podem aumentá-lo até 14 e os sais de cátions de bases fracas e ânions de ácidos fortes (CaCl_2 , MgCl_2 , CaSO_4) podem baixá-los; sais de ferro e amônio com ácidos sulfúrico ou nítrico, podem baixá-lo até zero (POHLING, 2009).

3.1.2 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica, também chamada de condutância específica expressa quantitativamente a capacidade da água conduzir corrente elétrica. Este parâmetro está relacionado com a presença de íons dissolvidos na água, que são partículas carregadas eletricamente, e à alcalinidade, que tem relação direta com a presença e/ou ausência de carbonatos e bicarbonatos (SANTOS, 1997). Sua determinação dá uma estimativa do conteúdo de Sólidos Totais Dissolvidos em uma amostra e de sua mobilidade que, por sua vez, depende da temperatura na qual a medida é realizada.

A mobilidade dos íons de cada substância dissolvida, seus estados de oxidação e suas concentrações relativas afetam a condutividade (SALES; GOUVEIA, 1997). Portanto, a condutividade elétrica, nas águas de composição iônica normal, indica as concentrações de substâncias minerais em solução, sendo, diretamente proporcional à concentração dos cátions e ânions principais.

A condutividade elétrica é considerada como um bom critério na avaliação do grau de mineralização da água, contribuindo para o estudo do efeito de diversos íons sobre o equilíbrio químico, sobre o sistema fisiológico das plantas e animais e sobre a taxa de corrosão; uma das relações frequentemente encontrada está expressa na Equação 3.1 (METCALF; EDDY, 1991).

$$\text{STD} = 0,64 \text{ CE} \quad (3.1)$$

3.1.3 Isótopos ambientais

3.1.3.1 Ocorrência na natureza

Uma das contribuições da ciência moderna para o conhecimento das reservas hídricas é o desenvolvimento de técnicas nucleares aplicadas para medir a concentração dos isótopos ambientais nas águas. Essas técnicas, juntamente com dados convencionais, permitem obter informações que não são acessíveis por outros métodos ou são difíceis de serem obtidas; elas se aplicam aos recursos hídricos superficiais e subterrâneos e às interações entre eles.

O estudo do ciclo desses isótopos na natureza confunde-se com o próprio ciclo da água, basicamente regido por dois fenômenos físicos; a condensação e a evaporação. A chuva é formada pela condensação de uma massa de vapor d'água contida em uma nuvem; na evaporação ocorre o processo inverso, a água passa do estado líquido para o estado de vapor (gás).

Na maioria das vezes, as mudanças de fase levam a um fracionamento isotópico, ou seja, uma das fases ficará isotopicamente mais leve, enquanto a outra ficará isotopicamente mais pesada.

O hidrogênio e o oxigênio, que fazem parte da molécula da água, apresentam cada um deles, três formas isotópicas diferentes; as do hidrogênio são ^1H , D (^2H), e T(^3H) encontrados nas moléculas da água nas seguintes proporções (em %):

Águas jovens: ^1H : 99,985 $^2\text{H(D)}$: 0,015 ^3H : 10^{-16}

O trítio (T ou ^3H) é o isótopo radiativo do hidrogênio com meia-vida de 12,43 anos; ele desaparece em águas velhas.

As três formas isotópicas do oxigênio são: ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O ; todos são estáveis, encontrados aproximadamente nas seguintes proporções (em %):

^{16}O : 99,759 ^{17}O : 0,037 ^{18}O : 0,204

As formas isotópicas mais abundantes das moléculas de água encontradas na natureza, em média, têm os percentuais (%) (DANSGAARD, 1964):

$\text{H}_2^{16}\text{O} = 99,7291(\%)$

$\text{H}_2^{18}\text{O} = 0,2039(\%)$

$\text{HD}^{16}\text{O} = 0,0299(\%)$

Portanto, a quantidade de moléculas de H_2^{18}O e HD^{16}O é muito pequena em relação à quantidade de moléculas de H_2^{16}O , mas estes percentuais podem variar em decorrência de processos físicos e físico-químicos, variação que a hidrologia isotópica explora para estudar, por exemplo, a origem e a interação entre águas superficiais e subterrâneas.

O uso de isótopos estáveis em estudos ambientais baseia-se no fato de que a composição isotópica varia de uma forma previsível, conforme o elemento se move através dos diversos compartimentos de um ecossistema. A variação das abundâncias dos isótopos estáveis decorre, principalmente, de mudanças de fase, como evaporação e condensação; processos químicos, biológicos ou de troca produzem menores variações nas abundâncias.

A razão isotópica (R) de um determinado elemento é expressa pela relação entre o isótopo raro e o isótopo mais abundante, definida na Equação 3.2, ou seja, o menos abundante (N_1) para o mais abundante (N_2). Assim,

$$R = \frac{N_1}{N_2} \quad (3.2)$$

Um processo que altere a razão R determina, portanto uma mudança na quantidade de isótopos pesados e leves presentes em um determinado elemento (ou composto). A adição de nêutrons não altera significativamente a reatividade química dos isótopos, mas altera sua massa, por isso, os isótopos mais pesados são “mais lentos” (MARTINELLI *et al.*, 2009).

Como os valores absolutos são muito baixos, os resultados das medidas dos isótopos estáveis são expressos como desvio, em por mil, em relação a um padrão, o SMOW (Standard Mean Ocean Water) (CRAIG, 1961b); atualmente o padrão usado nos trabalhos de Hidrologia é o VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), uma mistura de águas dos cinco oceanos, que é distribuído pela IAEA em Viena/Áustria; as medidas são expressas em termos de $\delta\%$ (delta por mil).

$$\delta = \frac{R_{amostra}}{R_{padrão}} - 1 \quad (3.3)$$

3.1.3.2 Fracionamento isotópico: efeito cinético e termodinâmico

O fracionamento isotópico é definido como a variação na proporção entre os isótopos estáveis em um determinado composto ao passar por um processo físico-químico, ele é associado a um efeito termodinâmico ou cinético.

O efeito cinético geralmente se relaciona a reações biológicas e a processos físicos ou químicos irreversíveis. Como exemplo de processos biológicos, tem-se a difusão do CO_2 no perfil do solo ou na abertura estomática nas folhas.

O efeito termodinâmico é o do fracionamento que ocorre durante as mudanças de fase em condições de equilíbrio. Isótopos pesados são mais comumente encontrados na fase agregada (água líquida) do que em fase volátil (vapor d'água). Ocorrendo evaporação em um reservatório com valor inicial δ_0 , o vapor com δ_{evap} ficará pobre em isótopos pesados, ou seja, $\delta_{vap} < \delta_0$ e o líquido remanescente ficará enriquecido de isótopos pesados, $\delta_{liq} > \delta_0$. Como os isótopos leves e pesados têm velocidades de reação levemente distintas, no final da reação o valor de R_{liq} tende a ser diferente do valor de R_{vap} .

Por isso, é definido o Fator de Fracionamento (α) como:

$$\alpha = \frac{R_{liq}}{R_{vap}} \quad (3.4)$$

Onde, R_{liq} e R_{vap} são as razões isotópicas do líquido e do vapor, respectivamente.

Os valores de α são geralmente muito próximo da unidade ($\alpha \approx 1$); por isso, a quantidade ($\alpha - 1$) é mais conveniente do que o fator de fracionamento (α). Esta quantidade é o Fator de Enriquecimento Isotópico (ε) definido como,

$$\varepsilon = (\alpha - 1) \quad (3.5)$$

Urey (1947) e Begeleisen (1952) explicaram e quantificaram os efeitos da variação isotópica (fracionamento termodinâmico e cinético) em abundâncias naturais. Interpretar a composição isotópica absoluta de uma amostra não é tarefa trivial, pois os processos naturais não são puramente cinéticos ou reversíveis.

O Fator de Fracionamento (α) e o Fator de Enriquecimento (ε) podem ser redefinidos em notação δ a partir da Equação 3.3.

$$R_{amostra} = R_{padrão} \cdot (\delta + 1) \quad (3.6)$$

Portanto, no processo de evaporação, as Equações 3.4 e 3.5 podem ser reescritas como:

$$\alpha = \frac{\delta_{liq} + 1}{\delta_{vap} + 1} \quad (3.7)$$

$$\varepsilon = \frac{\delta_{liq} - \delta_{vapor}}{\delta_{vapor} + 1} \quad (3.8)$$

O Fator de Enriquecimento representa enriquecimento se $\varepsilon \geq 0$ ou empobrecimento se $\varepsilon < 0$ do isótopo pesado no líquido em relação ao vapor. Tanto o valor R como os valores de δ são numericamente pequenos (da ordem de 10^{-3}); por isso, convencionou-se multiplicar o valor de δ por 10^3 . Assim,

$$\delta \text{ (‰)} = \left(\frac{R_{amostra}}{R_{padrão}} - 1 \right) \times 10^3 \quad (3.9)$$

Os fatores de fracionamento e de enriquecimento em “por mil” são:

$$\alpha = \frac{\delta_{liq} + 10^3}{\delta_{vap} + 10^3} \quad (3.10)$$

$$\varepsilon = \frac{\delta_{liq} - \delta_{vap}}{\delta_{vap} + 1000} \quad (3.11)$$

Escrevendo a Eq. 3.3 em ε por mil, tem-se:

$$\delta \left(\text{‰} \right) = \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right) \cdot 10^3 \quad (3.12)$$

Onde,

R é a razão isotópica na amostra ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) ou (D/H)

R_0 é a razão isotópica do padrão.

Valores positivos de δ indicam que a amostra é mais rica na espécie isotópica pesada do que o padrão; valores negativos de δ indicam que a amostra é mais pobre na espécie isotópica pesada do que o padrão.

O fracionamento isotópico é função da temperatura podendo ser descrito em termos do fator de enriquecimento (ε) e do fator de fracionamento (α), (MAJOUBE, 1971), pelas equações a seguir:

$$\varepsilon = a + bT^{-1} + cT^{-2} \quad (3.13)$$

Como, $\varepsilon = \alpha - 1$, tem-se:

$$\alpha - 1 = a + bT^{-1} + cT^{-2} \quad (3.14)$$

Onde,

T é a temperatura absoluta em Kelvin;

a , b e c são constantes ajustadas de acordo com os dados experimentais.

A Tabela 3.1 apresenta a variação do Fator de Enriquecimento isotópico entre as fases, gasosa e líquida em função da temperatura: ε^D é o fracionamento isotópico do deutério e ε^{18} , o fracionamento do oxigênio. (MARTINELLI, 2009). Observa-se que quanto menor é a temperatura, maior é o fracionamento entre as fases gasosas e líquidas.

Tabela 3.1 – Fator de Enriquecimento isotópico entre as fases gasosas e líquidas em função da temperatura

$T(^{\circ}\text{C})$	ε^D	ε^{18}	$\varepsilon^D / \varepsilon^{18}$
100	29	3,3	8,8
80	37	4,5	8,2
60	46	5,8	7,9
40	60	7,4	8,1
20	79	9,1	8,7
0	106	11,1	9,5
-10	123	12,3	10
-12	146	13,5	10,7

O fracionamento de Rayleigh ocorre quando uma massa de ar é empobrecida no isótopo mais pesado por efeito da evaporação ou da condensação que ocorre em estado de

equilíbrio com uma fase continuamente removida. O exemplo mais clássico de fracionamento de Rayleigh é a condensação de água no interior de uma nuvem; a destilação de Rayleigh ocorre quando o vapor que deixa o líquido é removido da interface vapor/líquido. Neste caso,

$$R_{vap} = R_0 f^{\alpha} \quad (3.15)$$

Onde, f é a fração de líquido remanescente.

Reescrevendo a Eq. 3.15 usando a notação δ , tem-se,

$$\delta_{vap} = \left[\frac{R_0}{R_0 + 1} f^{\alpha} \right] - 1 \quad (3.16)$$

Como,

$$\alpha = \frac{R_{liq}}{R_{vap}}$$

$$\delta_{liq} = \alpha \left[\frac{R_0}{R_0 + 1} f^{\alpha} \right] - 1 \quad (3.17)$$

Os valores do fator de fracionamento utilizados na condensação são válidos no processo de evaporação.

Na maioria dos casos, a evaporação ocorre em condições de não equilíbrio, principalmente pela presença de vapor d'água na atmosfera, que não permite a ocorrência da evaporação em condições de equilíbrio. A tendência geral é que a fase líquida remanescente torne-se isotopicamente mais pesada, e a fase vapor, mais leve.

3.1.3.3 Composição isotópica das precipitações no globo terrestre

A condensação é responsável pela composição isotópica média da precipitação no Globo Terrestre que depende da altitude orográfica, da longitude geográfica, da distância do continente ao oceano e está sujeita a efeitos de temperatura, de quantidade pluviométrica que dão origem ao efeito continental, efeito de altitude, efeito de latitude e efeito sazonal.

Efeito da temperatura

A temperatura é o parâmetro que mais afeta as concentrações isotópicas das precipitações. Quanto maior é a temperatura, menor é o coeficiente de separação, assim, vapor produzido em baixa temperatura é mais pobre em isótopos pesados do que aqueles produzidos

em temperaturas altas, fazendo com que as concentrações de ^{18}O e ^2H nas precipitações diminuam.

Efeito da quantidade

Chuvas mais intensas apresentam valores menores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD , ou seja, ocorre um efeito inverso em relação ao volume de água precipitado. Durante a condensação, o vapor remanescente fica progressivamente empobrecido em isótopos pesados e, com ele, a água produzida com a condensação desse vapor. Assim, a chuva no início de um evento é mais pesada do que no final, e chuvas menos intensas são mais pesadas do que chuvas abundantes (Efeito de quantidade).

Efeito continental ou da distância do continente ao oceano

O efeito da continentalidade ou da distância do continente ao oceano é basicamente uma progressiva redução nas espécies isotópicas mais pesadas da água com o aumento da distância aos oceanos e, conseqüentemente, com o aumento do número de precipitações. Pela equação de Rayleigh, a massa de vapor e, conseqüentemente, a chuva, fica cada vez mais leve à medida que se desloca em direção ao interior do continente, pois o vapor d'água fica com composição isotópica mais leve, à medida que processos de condensação ocorrem nos continentes. Durante seu caminho do mar para o interior do continente, massas úmidas perdem água e empobrecem em isótopos pesados, variando a composição por conta da temperatura e da topografia. O efeito continental descreve o decréscimo dos valores de δ na chuva quando a distância para o mar cresce.

Efeito de altitude

Com o aumento da altitude, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD tornam-se mais baixos, pois diminui a concentração do isótopo pesado. Para o efeito de altitude, contribuem os efeitos de temperatura, e quantidade na atmosfera (pseudo-efeito).

Efeito da latitude

O efeito da latitude provoca aproximadamente um acréscimo de 0,6‰ a cada grau de latitude. Este efeito pode ser também denominado como efeito da temperatura, uma vez que, com o aumento de latitude tem-se cada vez mais aproximação das regiões polares e, conseqüentemente, queda de temperatura. Como a grande concentração de vapor d'água é formada nas regiões de maior temperatura do globo, ou seja, na Zona de Convergência Intertropical – ITCZ, a diminuição de $\delta^{18}\text{O}$ e δD nas chuvas ocorre com o aumento da latitude; eles são maiores nos trópicos e menores em direção às regiões polares, pois o fracionamento aumenta com o decréscimo da temperatura (DANSGAARD, 1964).

Efeito sazonal

O efeito das estações ou efeito sazonal é uma combinação dos efeitos de quantidade e temperatura. O $\delta^{18}\text{O}$ no inverno é mais baixo do que no verão devido à dependência com a temperatura expressa pelo coeficiente “ α ”.

3.1.3.4 Reta Meteórica Mundial

No processo de condensação, ao passar da fase de vapor para líquido, o oxigênio e o deutério se fracionam com intensidades diferentes, variando com a temperatura. No processo de condensação, a relação entre ε^{D} e ε^{18} é aproximadamente constante, cerca de 8 (Tabela 3.1) ou seja,

$$\frac{\varepsilon_{\text{D}}}{\varepsilon_{18}} \cong 8 \quad (3.18)$$

Na faixa de 20°C a 60°C esta razão varia de 8,7‰ a 7,9‰, como mostram os dados da Tabela 3.1 tem-se:

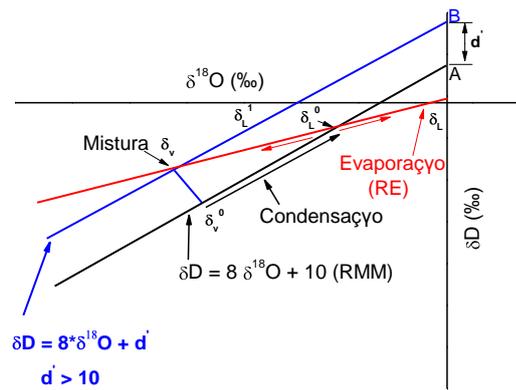
$$\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} \quad (3.19)$$

Essa equação representa uma reta de inclinação igual a 8 conhecida como Reta Meteórica Mundial (RMM) (Figura 3.3); sua inclinação muda quando há evaporação em condições de não equilíbrio. Neste caso, o valor da inclinação passa a ser menor do que 8, pois a evaporação afeta menos o deutério do que o oxigênio; uma linha de evaporação (reta RE) está representada na Figura 3.3.

Os processos responsáveis pela evolução da composição isotópica de uma chuva (δ_{L}) que foi formada pela condensação de um vapor de composição $\delta_{\text{v}}^{\circ}$ são mostrados na

Figura 3.3; o vapor e a chuva estão sobre a reta $\delta D = \delta^{18}O + 10$. Com a evaporação desta água ela fica isotopicamente mais rica e sobre a reta de evaporação; o vapor fica isotopicamente mais pobre do que a água, ele se mistura com o vapor d'água da atmosfera para produzir outro evento de chuva (Modificado de Gat e Matsui, 1991).

Figura 3.3 – δD versus $\delta^{18}O$ com a Reta Meteorológica Mundial (RMM) que lhe deu origem (Reta A) e uma linha de evaporação (RE)



Fonte: Modificado de Gat e Matsui, (1991).

Quando o vapor na atmosfera é condensado produz uma nova chuva e se a condensação do vapor ocorre em condições de equilíbrio, o valor da chuva será dado por:

$$\delta_{chuv} = \delta_{vap} + \varepsilon \quad (3.20)$$

Assim, a chuva, em relação ao vapor que lhe deu origem, resultará em uma reta de inclinação 8, paralela à reta $\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$ e separada do vapor pelo valor ε . Como a nova reta formada fica acima da reta $\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$ a sua interseção com o eixo y será maior que a da reta anterior; portanto, maior que dez.

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + d \quad (3.21)$$

Toda a água da Terra tem origem nos oceanos, a razão isotópica entre deutério e oxigênio-18 ($\delta D/\delta^{18}O$) de qualquer amostra da Terra é praticamente uma constante, ou seja, a relação é uma reta. A equação 3.21, é chamada de Reta Meteorológica Mundial quando $d = 10$. (Craig, 1961a).

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10 \quad (3.22)$$

As primeiras medidas sistemáticas de $\delta^{18}O$ e δ^2H em amostras de águas de chuvas e águas superficiais foram realizadas na década de 1960, com o trabalho de Craig (1961a),

analisando mais de 400 amostras coletadas mundialmente, definindo a Reta Meteórica Mundial – RMM, (GMWL – Global Meteoric Water Line). As chuvas nos mais diferentes locais do mundo caem sobre essa reta; com inclinação aproximadamente 8; mas em clima seco, a evaporação durante a queda das chuvas produz reta com inclinação menor do que 8.

Rozanski *et al.* (1993) obteve uma reta mais precisa:

$$\delta D = 8,17 (\pm 0,07) \delta^{18}O (\text{‰}) + 11,27 (\pm 0,65) \text{‰ (VSMOW)} \quad (3.23)$$

Localmente, esta reta muda tanto no coeficiente angular como na interseção. Maldaner (2010) encontrou a Reta Meteórica Local de Urânia/SP, $\delta D = 8,5 \delta^{18}O + 17$, com inclinação acima da RMM e da Reta Meteórica Local da cidade de São Paulo, $\delta D = 8,2 \delta^{18}O + 5,8$ (DIAS, 2005). Ou seja, as chuvas na região de Urânia são mais enriquecidas em deutério que a média das chuvas mundiais e da cidade de São Paulo.

No Nordeste brasileiro, a Reta Meteórica Local encontrada por Salati *et al.*, (1971) é:

$$\delta D = 7,6 \delta^{18}O + 9,7 \quad (3.24)$$

Quando os parâmetros angular e linear decrescem em relação à RMM, indica que a evaporação sofrida pelas gotas de chuvas, durante sua queda, ocorreu em condições de não equilíbrio; ou seja, houve um fracionamento mais intenso dos isótopos de oxigênio do que dos isótopos de hidrogênio.

3.1.3.5 Excesso de deutério

Como a Reta Meteórica Mundial tem uma intersecção próxima de 10 significa que a evaporação nos oceanos ocorre em condições de não equilíbrio. Se nenhum processo alterar a composição da chuva depois de formada, a sua composição isotópica variará de acordo com a Reta Meteórica Mundial; por isso, foi definido o parâmetro Excesso de Deutério d , calculado por,

$$d = \delta D - 8 \delta^{18}O \quad (3.25)$$

Ele é um importante parâmetro para identificar a origem do vapor d'água que produz as chuvas, pois é controlado por efeitos cinéticos associados com a evaporação da água na superfície dos oceanos e pode dar informações sobre as condições climáticas. Valores maiores que 10, indicam a presença de águas que passaram por sucessivos processos de evaporação.

Este parâmetro é calculado para cada amostra e o excesso de deutério para uma determinada região é obtido pela média aritmética do conjunto de amostras. Para amostras coletadas próximas à costa, d é menor que 10‰, sendo aproximadamente 0‰ na Antártica; em áreas onde a umidade relativa é um pouco acima do oceano, ele é maior que 10‰, por exemplo, $d = +22‰$ no leste do Mediterrâneo (CLARK; FRITZ, 1997).

3.2 Trabalho de laboratório

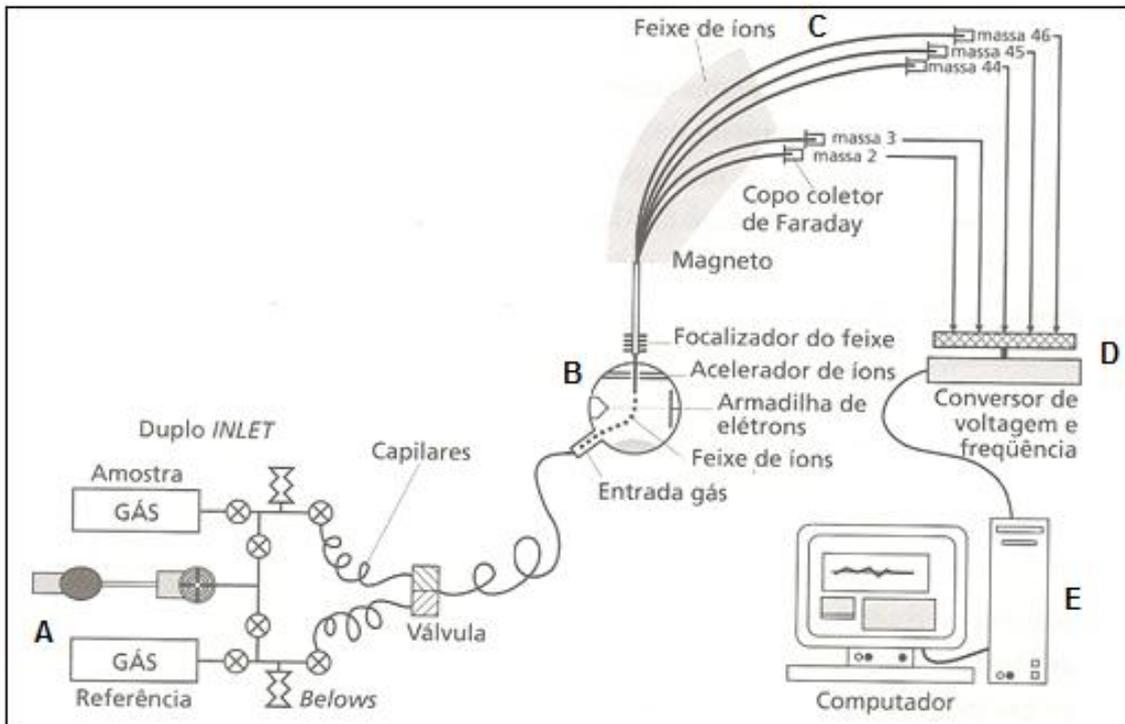
Oxigênio-18 e deutério foram medidos no Laboratório de Isótopos Estáveis do Instituto de Geociências da Universidade Federal de Brasília – LAIS/IG/UnB com erro das medidas de $\pm 1‰$ para o hidrogênio e $\pm 0,2‰$ para o oxigênio. As análises foram realizadas utilizando Espectrômetro de Massa Delta V Plus que é equipado com o HDevice para a análise de deutério e com Gás Bench II com autosampler para a determinação de oxigênio-18. Os valores são expressos em relação ao padrão VSMOW em termos de $\delta‰$.

3.2.1 O Espectrômetro de massa

A Espectrometria de Massa tem como princípio básico a produção de um espectro de massa através da deflexão sofrida por um feixe de moléculas carregadas, ao penetrar num campo magnético. Os espectrômetros de massas modernos (Figura 3.4) para análise de oxigênio-18 e deutério são compostos essencialmente de:

- a) sistema de admissão de amostra e padrão, introduzidos na forma gasosa;
- b) fonte ionizadora, onde os gases são ionizados pela retirada de elétrons;
- c) analisador (campo magnético), onde os feixes de íons são separados de acordo com a massa e focalizados de acordo com a relação carga/massa;
- d) sistema coletor ou detector, no qual os feixes iônicos são coletados e amplificados, resultando em pulsos elétricos que são registrados;
- e) computador e software específico para coleta dos dados e controle do equipamento.

Figura 3.4 – Esquema geral de um espectrômetro de massa



Fonte: Martinelli *et al.*, 2009.

A ionização de moléculas do gás-amostra acontece por impacto eletrônico produzido por colisões com um feixe de elétrons emitido por filamento aquecido. A fonte de íons é, em geral, um filamento de rênio, irídio ou tungstênio que se aquece quando submetido a uma diferença de potencial e emite elétrons (emissão termoiônica). Depois de ionizadas, as moléculas são aceleradas através da diferença de potencial “V” entre as placas do acelerador iônico, adquirindo energia cinética dada por,

$$\frac{mv^2}{2} = neV \quad (3.26)$$

Onde,

m é a massa dos íons em u a m;

v é a velocidade dos íons;

ne é a carga do íon em termos de números de elétrons (q);

V é o potencial de aceleração dos íons em volts;

O analisador magnético de íons exerce uma força sobre os íons que penetram em um campo magnético B , perpendicular à direção do seu movimento, percorrendo uma trajetória circular de raio R . A força magnética F_m (força de Lorentz) é dada por:

$$F_m = q (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (3.27)$$

Os íons ficam sob a ação do campo magnético, com ângulo magnético de 90° entre \mathbf{v} e \mathbf{B} e a força centrípeta:

$$qvB = \frac{mv^2}{R} \quad (3.28)$$

Com as equações 3.26 e 3.28 tem-se:

$$R = \frac{\sqrt{2V}}{B} \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (3.29)$$

$$(3.30)$$

Constituindo-se em um filtro de velocidade, que pode ser dada por:

$$v = \frac{E}{B} \quad (3.31)$$

Saindo do filtro com velocidade conhecida, os íons entram numa região de campo magnético uniforme, percorrendo trajetórias circulares de raio R sob o efeito da força magnética, igual à força centrípeta.

Das equações 3.28 e 3.31 tem-se:

$$m = \frac{qRB^2}{E} \quad (3.32)$$

Logo, com o valor da carga do elétron e as medidas de R , B e E , a equação (3.32) permite determinar m , a massa dos íons.

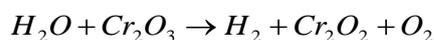
Assim, é possível focalizar um feixe de íons de determinado número de massa em um coletor, pela variação da intensidade do campo magnético (B) ou pela variação da voltagem de aceleração dos íons (V). Os íons com diferentes massas emergem do defletor iônico seguindo diferentes trajetórias, e os diferentes números de massas, de acordo com as espécies isotópicas da amostra, são coletados separadamente pelos coletores iônicos.

A análise direta do vapor d'água produz efeito de memória causado pela adsorção de moléculas de água nas paredes do sistema de admissão e do tubo analisador, do espectrômetro de massa (MATSUI, 1970) e o oxigênio ataca as superfícies metálicas

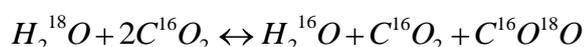
formando óxidos causando o mesmo efeito; por isso, as amostras devem ser adequadamente preparadas para serem analisadas.

3.2.2 Preparação das amostras

Para medida de deutério a preparação pelo sistema HDEVICE é feita em 1µL de amostra injetada em forno de redução com Cr₂O₃ a 850°C onde água é reduzida à H₂(HH, HD, DD) que é medido no Delta V Plus. A reação para a obtenção do hidrogênio gasoso é dado pela equação:



Para medida do oxigênio, o sistema GasBench II utiliza 0,5 mL de amostra que é colocada em vial vedado; em seguida, a atmosfera do vial é substituída pela mistura de gases He e CO₂ (3% da mistura). Após o intervalo de tempo de 18 horas para equilíbrio entre a amostra e os gases, através de troca dos átomos de oxigênio, uma alíquota da atmosfera do vial é coletada para a determinação de δ¹⁸O. A equação desta troca isotópica é dada por:



3.3 Análises hidroquímicas

As análises dos parâmetros hidroquímicos Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ e HCO₃⁻ foram feitas no Laboratório de análise da FUNASA/MA e dos parâmetros Na⁺ e K⁺, foram realizadas no Laboratório de Hidroquímica do Departamento de Física/UFC utilizando os métodos de análise mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Métodos de análises hidroquímicas

Parâmetro	Método
Ca ²⁺	Titulométrico
Mg ²⁺	Titulométrico
HCO ₃ ⁻	Titulométrico
Cl ⁻	Titulométrico
Na ⁺	Fotometria de chama
K ⁺	Fotometria de chama
SO ₄ ²⁻	Espectrofotométrico (λ = 450nm)

O erro das análises hidroquímicas foi calculado com base no erro prático definido por Logan (1965) usando a expressão:

$$E_p (\%) = [r(\Sigma^- - \Sigma^+) / r(\Sigma^- + \Sigma^+)] \times 100 \quad (3.3)$$

Onde,

Σ^+ e Σ^- são a soma dos cátions e a soma dos ânions, respectivamente.

Os erros aceitáveis dependem de Σ^+ e de Σ^- ; quando os valores são de até 1 meq/L, o limite é de 10%, e quando superiores, é de 6%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os locais de amostragem das águas subterrâneas estão indicados na Tabela 4.1, sendo P1 a P14 coletadas em poços, C1 em cacimba, R1 e R2 em nascentes, R3 e R4 são amostras de águas superficiais coletadas no meio e na barragem do lago no Rio da Prata, respectivamente. A tabela mostra que predomina o uso doméstico e contínuo das águas. Características hidráulicas de três destes poços, os únicos com informações disponíveis, estão mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Localização, uso e regime dos locais amostrados na área estudada. N: nascente; L: lago; P: poço; Prof.: Profundidade; Da: dessedentação animal; C: contínuo; D: doméstico; L: lazer comunidade; Ir: Intermitente

Manancial		Latitude S	Longitude W	Prof. (m)	Altitude (m)	Uso	Regime
N1	Nascente 1	02°36'20,9"	44°16'31,5"	-	15,27	Da	C
N2	Nascente 1A	02°36'10,5"	44°16'28,7"	-	12,62	D	C
L1	Meio do Rio	02°36'07,3"	44°16'29,0"	-	12,40	L	C
L2	Barragem	02°35'58,6"	44°16'31,2"	-	12,38	L	C
P1	Agricultura III	02°36'29,5"	44°16'24,4"	85,50	34,16	Ir	Ir
P2	Res. Fra. Soares	02°36'00,9"	44°16'33,3"	35,00	17,67	Diversos	Ir
P3	Campo/Futebol	02°36'41,8"	44°16'07,5"	110,59	40,98	Da	Ir
P4	Refeitório/IFMA	02°36'28,8"	44°16'01,0"	73,60	49,15	Diversos	C
P5	Res. Biné	02°35'56,6"	44°16'34,2"	40,00	21,76	D	C
P6	Res. Gilvandro	02°35'23,9"	44°15'55,4"	38,00	46,99	D	C
P7	Res. Celene	02°36'26,9"	44°15'56,2"	45,00	40,10	D	C
P8	Res. Laurentina	02°36'25,6"	44°15'54,4"	42,00	40,50	D	C
P9	Res. Ivone	02°36'31,2"	44°15'56,5"	40,00	40,00	D	C
P10	Res. Lourdes	02°36'37,5"	44°15'56,5"	38,00	42,87	D	C
P11	Res. Vitória	02°36'42,0"	44°15'48,2"	48,00	41,70	D	C
P12	Res. Sebastião	02°36'48,6"	44°15'36,3"	55,00	51,32	D	C
P13	Re. M ^a das Dores	02°36'23,5"	44°15'50,2"	52,00	37,38	D	C
P14	Res. Chicaral	02°36'25,6"	44°15'51,1"	45,00	39,06	D	C
C1	Cacimba do Biné	02°35'54,2"	44°16'31,7"	10,00	14,55	D	Ir

Tabela 4.2 Características hidráulicas e condições de exploração de três poços amostrados. NE: nível estático; ND: nível dinâmico; Q: vazão; s: rebaixamento; Q/L: vazão específica; Pb: profundidade da bomba; Prof.: profundidade do poço

Poço	Características Hidráulicas					Condições de explorações			
	NE (m)	ND (m)	Q (m ³ /h)	s (m)	Q/L (m ³ /h/m)	ND (m)	Q (m ³ /h)	Pb (m)	Prof. (m)
P1	28,17	41,57	13,07	13,40	0,975	41,57	13,00	54,00	85,50
P3	32,10	45,50	13,20	13,40	0,985	45,50	13,00	50,00	110,59
P4	11,00	15,00	8,80	4,00	2,200	15,00	8,00	48,00	73,60

4.1 Oxigênio-18 e deutério em águas de chuva

Na Tabela 4.3 estão apresentados os resultados das medidas de $\delta^{18}\text{O}$, δD , excesso de deutério (d) (Equação 325) e pluviometria das chuvas mensais nos meses de janeiro a junho de 2012 coletadas na Vila Esperança, chácara Laurentina, localizada em $02^{\circ}36'26''$ de latitude sul e $44^{\circ}15'54,4''$ de longitude oeste. Para $\delta^{18}\text{O}$ e δD as médias são ponderadas com a pluviometria.

Tabela 4.3 - Medidas de $\delta^{18}\text{O}$, δD , excesso de deutério (d) e pluviometria no Posto Meteorológico da chácara Laurentina Vila Esperança em São Luís PR para os meses de janeiro a junho/2012. d: excesso de deutério; P: pluviometria

Período	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)	d (‰)	P(mm)
Janeiro	-1,47	-1,8	9,96	100,2
Fevereiro	-3,27	-19,3	6,86	238,1
Março	-4,44	-24,9	10,62	331,7
Abril	-4,37	-23,1	11,86	249,5
Maiο	-1,32	-0,1	10,46	86,4
Junho	-1,09	1,0	9,72	50,8
Média	-3,46*	-17,75*	9,91	-

A média mensal de $\delta^{18}\text{O}$ e a pluviometria nos meses de janeiro a junho de 2012 estão apresentadas na Figura 4.1 mostrando que quanto maior é a quantidade de chuva, mais negativo é o valor de $\delta^{18}\text{O}$ o que caracteriza o Efeito de Quantidade. Na Figura 4.2 as médias mensais de δD e a pluviometria mostram o mesmo efeito.

Figura 4.1 - $\delta^{18}\text{O}$ em águas de chuva dos meses de janeiro a junho/2012 e pluviometria

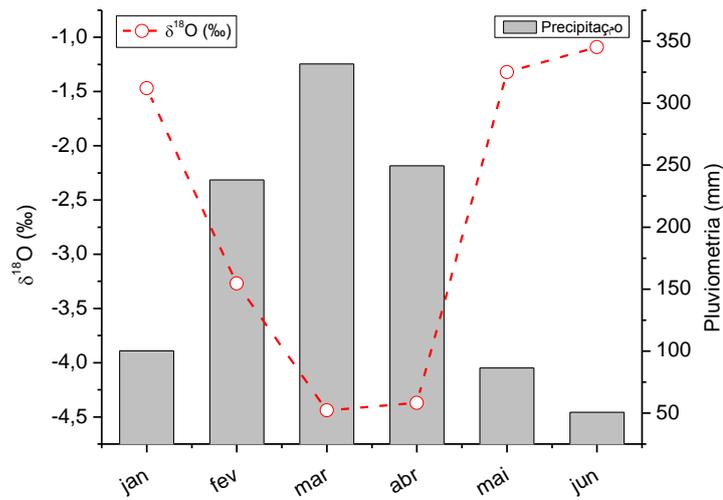
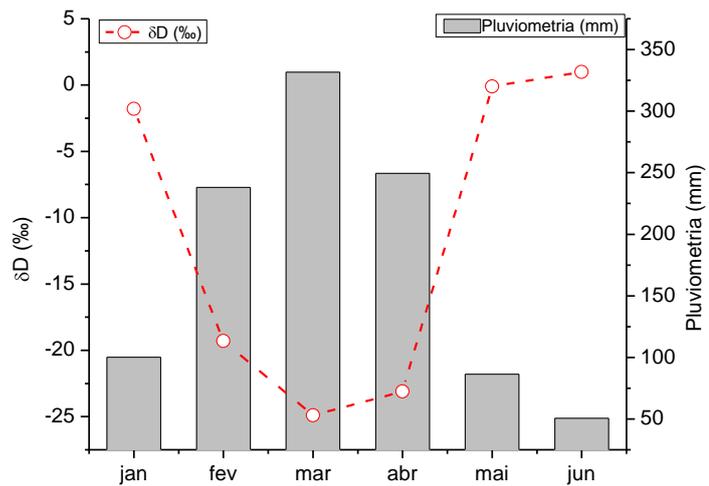


Figura 4.2- δD em águas de chuva dos meses de janeiro a junho/2012 e pluviometria



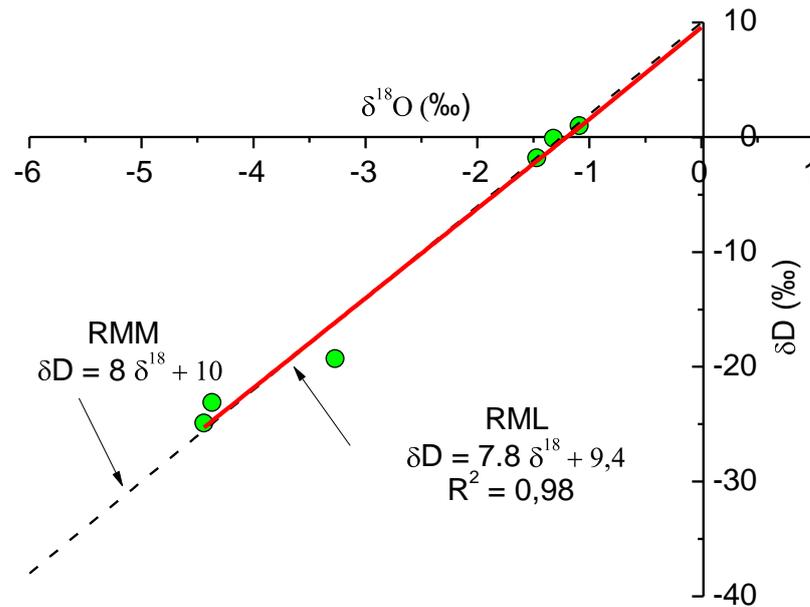
A Reta Meteórica Local (RML), δD versus $\delta^{18}O$ (Figura 4.3) com as medidas em águas de chuva no período de janeiro a junho de 2012 é expressa pela equação 4.1:

$$\delta D = 7,8 \delta^{18}O + 9,4 \quad (4.1)$$

Nesta figura, também está mostrada a Reta Meteórica Mundial (RMM) expressa por:

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10 \quad (4.2)$$

Figura 4.3 - Reta Meteórica Local na bacia do Rio da Prata. RML: Reta Meteórica Local; RMM: Reta Meteórica Mundial



O coeficiente angular da RML é próximo ao da Reta Meteorica Mundial, indicando que são águas de chuvas formadas em condições próximas ao equilíbrio e sem evaporação durante a queda das gotas. O excesso de deutério médio nas chuvas mensais é de 9,91‰.

4.2 Oxigênio-18 e deutério em águas subterrâneas

A Tabela 4.4 mostra as medidas de $\delta^{18}\text{O}$, δD e excesso de deutério (d) em amostras de água subterrânea coletadas em dezembro/ 2011 e junho/2012. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$, e δD mais baixos estão em azul e os mais altos em vermelho.

Na coleta de dezembro de 2011, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ estavam mais baixos nas amostras dos poços P6, P8, P7, P2 e P9 e os valores mais baixos para δD foram encontrados nos poços P6, P8, P7 e P9. Nas amostras coletadas nestes poços em junho de 2012 os valores continuaram sendo os mais baixos.

Os histogramas da Figura 4.5 mostram que as faixas dos valores das amostras coletadas em dezembro/2011 estavam menores do que em junho/2012 indicando o efeito da recarga no período chuvoso.

As Figuras 4.5 e 4.6 mostram respectivamente, as medidas de $\delta^{18}\text{O}$ e δD nas águas subterrâneas coletadas nos 15 pontos, em dezembro de 2011 e 13 pontos, em junho de 2012, elas permitem comparar a variação destes parâmetros em cada ponto amostrado; em P3 e C1 foi realizada somente a primeira coleta.

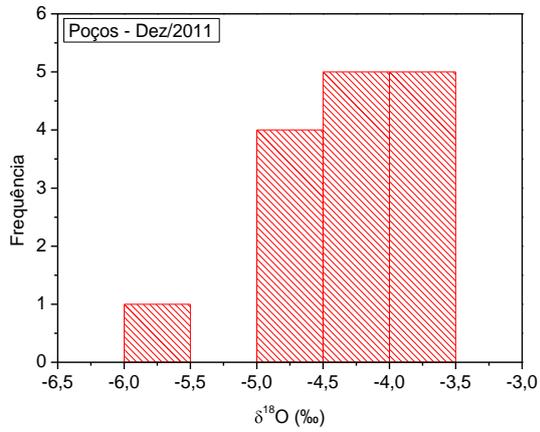
As maiores mudanças no $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ foram observadas nas águas dos poços P13 e P14, baixando os valores, e dos poços P7, P5 e P6, elevando os valores; estas mudanças foram observadas também nas medidas de $\delta\text{D}\text{‰}$.

A Figura 4.5 mostra que em 08 dos poços os valores de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ estavam mais baixos em junho/2012 do que em dezembro/2011 e em 05 mais altos; comportamento semelhante é observado com os dados de $\delta\text{D}\text{‰}$ (Figura 4.6). Mudanças em $\delta\text{D}\text{‰}$ menores do que 1,5‰ ocorreram em amostras de 08 locais e a máxima variação foi observada em amostras do P14.

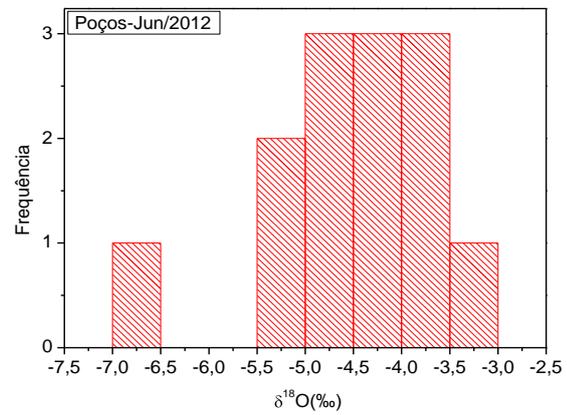
Tabela 4.4 - $\delta^{18}\text{O}$, δD e excesso de deutério nas águas subterrâneas coletadas em dezembro de 2011 e junho/2012

Poço	Proprietário	Dezembro 2011		Junho 2012		δD (‰)		d (‰)	
		RG	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	RG	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Dez/2011	Jun/2012	Dez/2011	Jun/2012
P1	Agricultura III	9468	-4,38	9483	-4,36	-22,1	-21,3	12,94	13,58
P2	Francisco Soares	9469	-4,71	9484	-4,98	-24,9	-25,5	12,78	14,34
P3	Campo de futebol	9470	-4,40	-	-	-22,2	-	13,00	-
P4	Refeitório	9471	-3,81	9485	-3,93	-18,2	-18,1	12,28	13,34
P5	Casa do Biné	9472	-3,90	9486	-3,45	-19,8	-18,9	11,40	8,70
P6	Casa do Gilv. Veras	9473	-5,54	9487	-5,21	-30,2	-27,7	14,12	13,98
P7	Casa de Celene	9474	-4,79	9488	-4,33	-26,7	-23,0	11,62	11,64
P8	Casa de Laurentina	9475	-4,97	9499	-5,09	-28,6	-28,1	11,16	12,62
P9	Casa de Ivone	9476	-4,57	9490	-4,75	-26,7	-25,8	9,86	12,20
P10	Casa de Lourdes	9477	-4,31	9491	-4,08	-23,7	-19,7	10,78	12,94
P11	Casa de Vitória	9478	-3,65	9492	-3,83	-18,1	-18,0	11,10	12,64
P12	Casa de Sebastião	9479	-3,77	9493	-3,81	-18,4	-17,0	11,76	13,48
P13	Casa de M ^a das Dores	9480	-4,01	9494	-5,00	-18,4	-25,2	13,68	14,80
P14	Casa de Chicaral	9481	-4,17	9495	-6,90	-19,9	-39,6	13,46	15,60
C1	Cacimba de Biné	9482	-3,66	-	-	-17,5	-	11,78	-

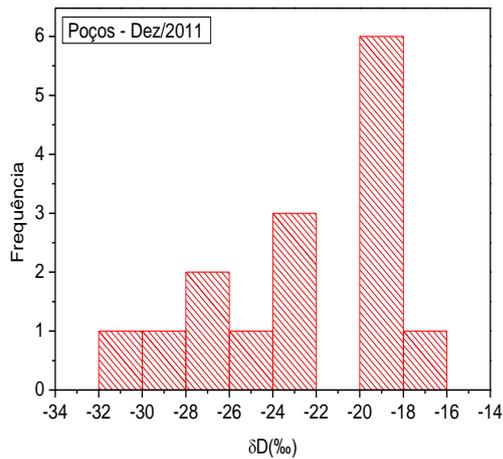
Figura 4.4 - Histogramas com medidas de $\delta^{18}\text{O}$ (a) coleta de dezembro/2011; (b) coleta de junho/2012; com medidas de δD (c) na coleta de dezembro/ 2011; (d) coleta de junho/ 2012; com medidas de excesso de deutério (e) coleta de dezembro/2011; (f) coleta/ junho de 2012



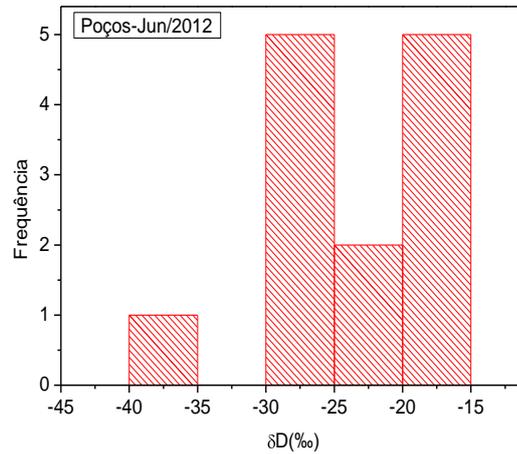
(a)



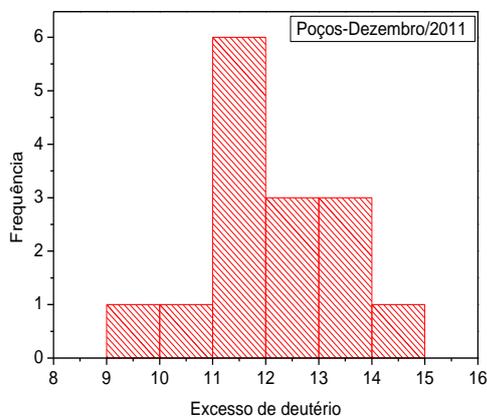
(b)



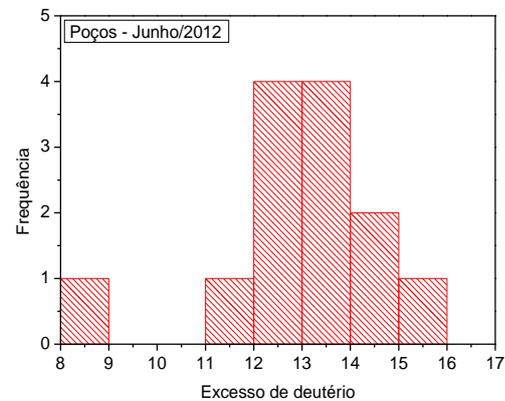
(c)



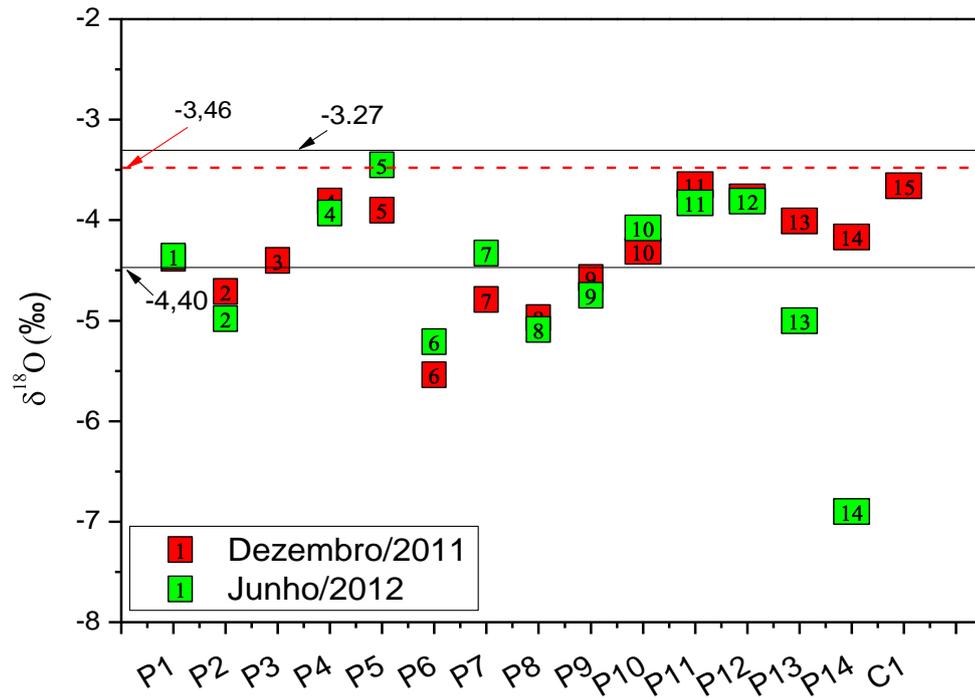
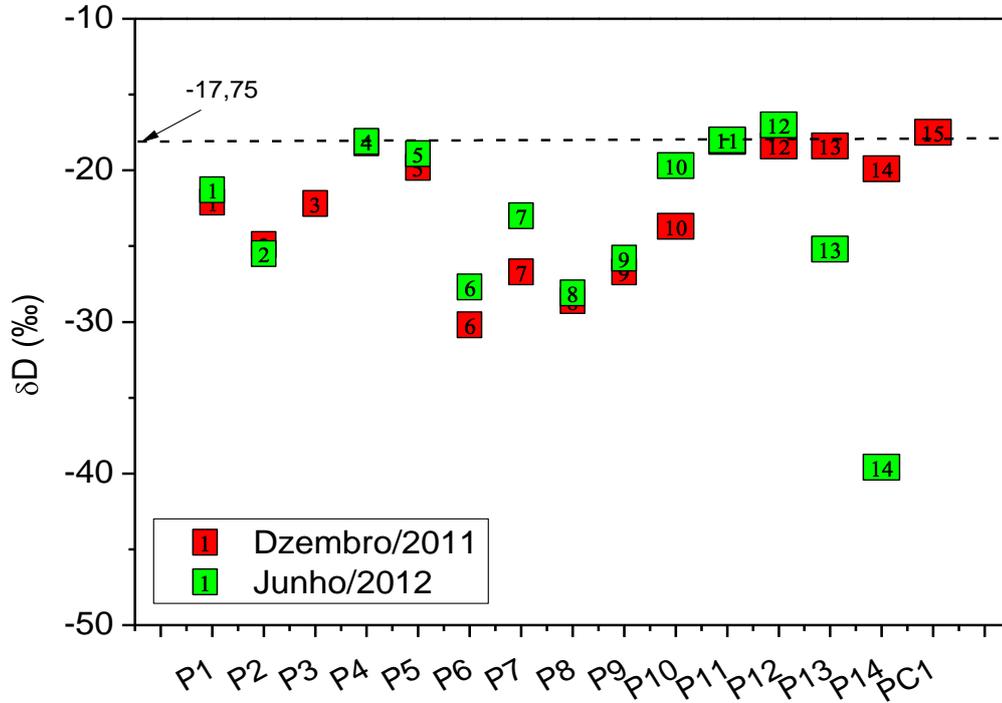
(d)



(e)



(f)

Figura 4.5 - $\delta^{18}\text{O}$ em águas subterrâneas coletadas em dezembro/ 2011 e junho/2012Figura 4.6 - δD em águas subterrâneas coletadas em dezembro/ 2011 e junho/ 2012

4.3 Variação de δD e $\delta^{18}O$ com o tempo em águas subterrâneas

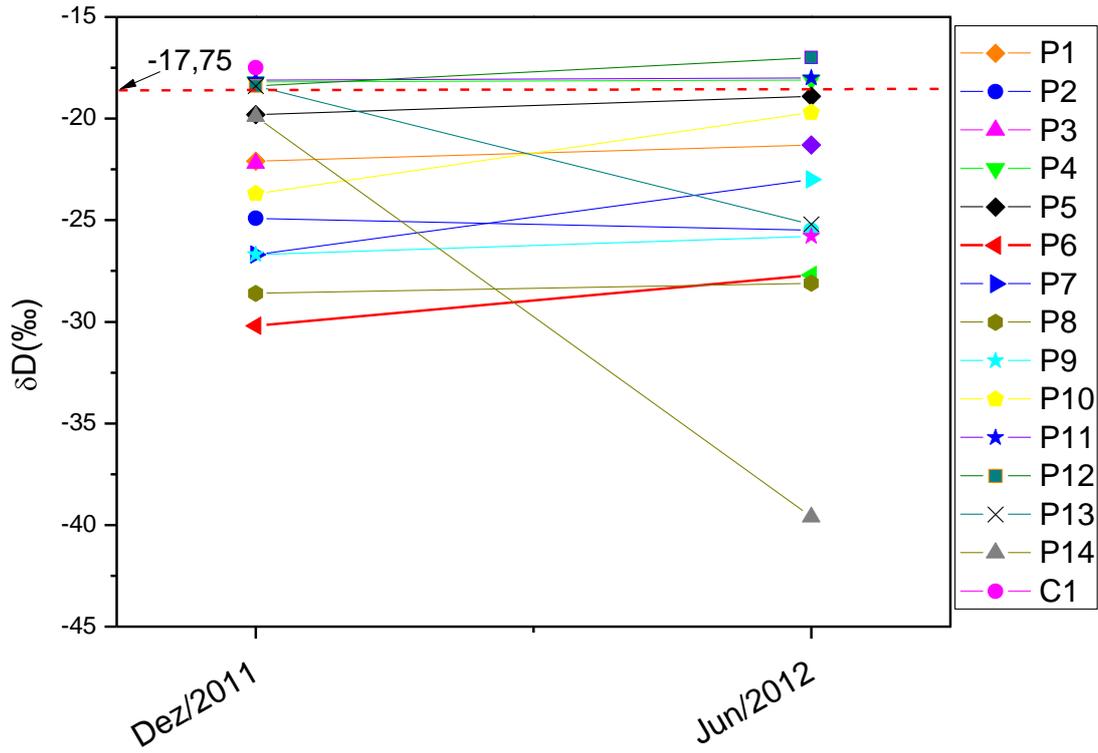
As medidas de δD , $\delta^{18}O$ e CE em amostras coletadas em cada poço nas duas coletas, em dezembro/2011 e junho/2012 e a diferença entre elas, estão apresentadas na Tabela 4.5. Os resultados mostram que as menores variações do δD (‰) ocorreram nos poços P4 e P11, de -18,2 a -18,1(‰) e -18,1 a -18,0 (‰) e a maior no P14, de -19,9 a -39,6 (‰) enquanto que a menor variação para o $\delta^{18}O$ (‰) ocorreu no poço P12 e P1, de -3,77 a -3,81(‰) e -4,38 a -4,36 (‰) e a maior no P14, de -4,17 a -6,90 (‰)(Figura 4.7a e 4.7b). As menores variações de CE ($\mu S/cm$) ocorreram nos poços P8, P5 e P6, de 52 a 49 ($\mu S/cm$), 46 a 51 ($\mu S/cm$) e 50 a 55 ($\mu S/cm$), respectivamente.

Excluída a medida da amostra da segunda coleta no poço P14 e a do P7 na primeira coleta, os valores de $\delta^{18}O$ nas duas coletas mostram, em geral, pequenas variações, e têm em média $-4,30‰ \pm 0,51$ que tem valor abaixo do valor das águas de chuva medida em 2012 (Tabela 4.3). Com o mesmo procedimento utilizado nas medidas de $\delta^{18}O$, a média dos valores de $\delta D = -22,06‰ \pm 3,8$, também menor que o valor das chuvas de 2012, certamente devido à fraca pluviosidade neste ano (Figuras 2.4).

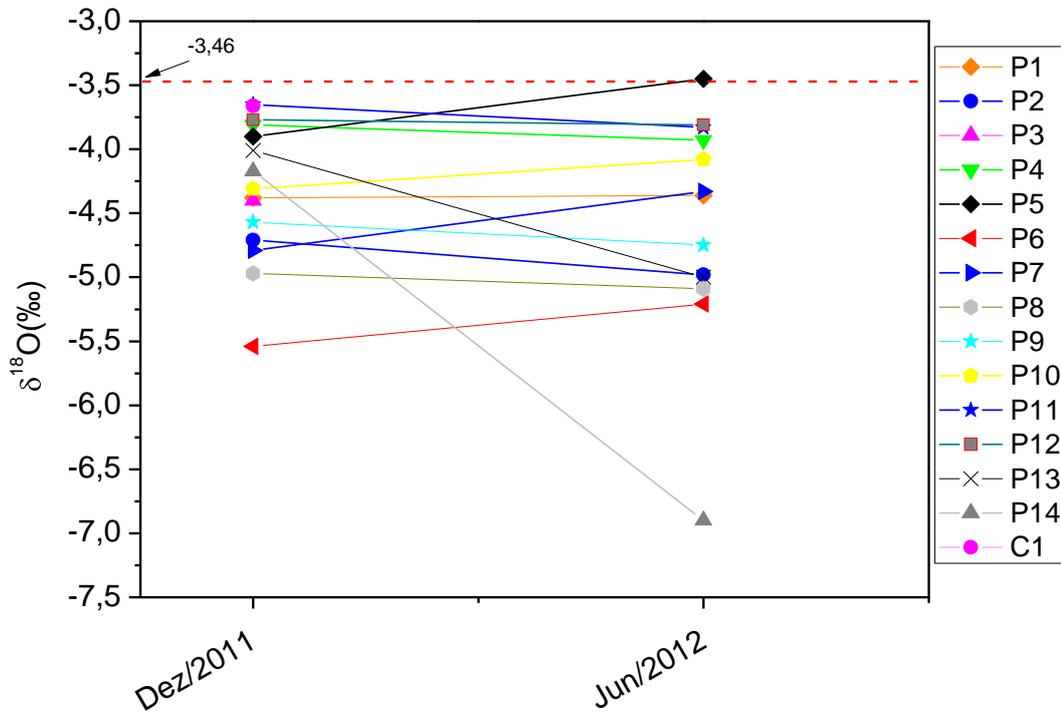
4.4 δD versus $\delta^{18}O$ em águas subterrâneas

A relação δD versus $\delta^{18}O$ nas amostras de água subterrâneas das coletas de dezembro/2012, final do período seco, e junho/2012 final do período chuvoso está mostrada nas Figuras 4.8a e 4.8b, respectivamente.

Figura 4.7 – Variação com o tempo de deutério e oxigênio-18 em águas subterrâneas; (a) δD ; (b) $\delta^{18}O$



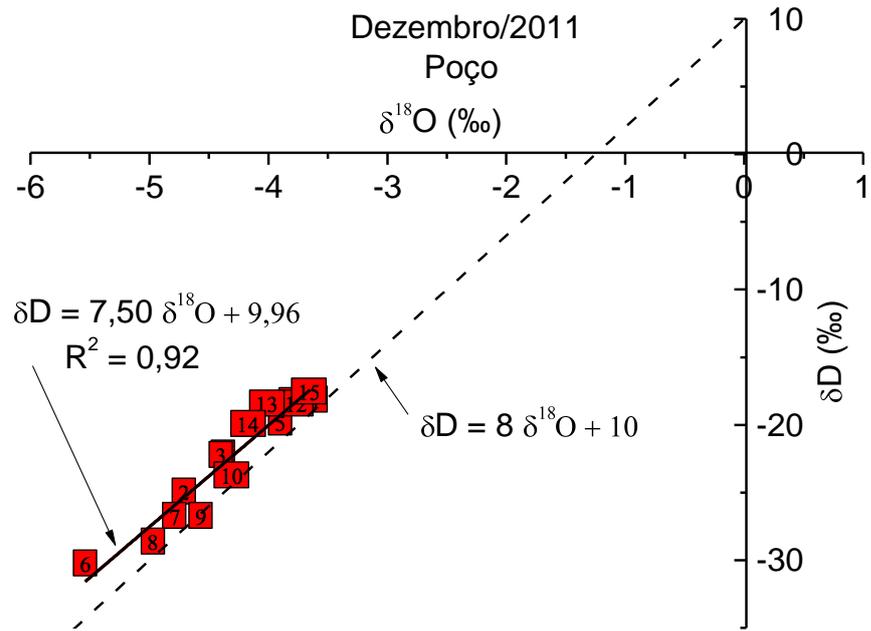
(a)



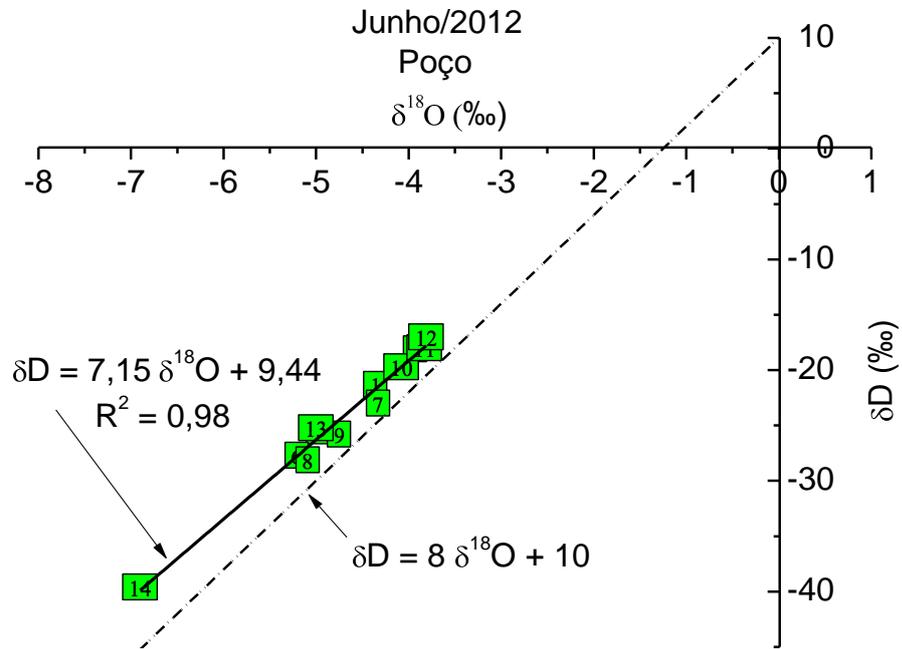
(a)

(b)

Figura 4.8- δD versus $\delta^{18}O$ nas águas subterrâneas coletadas em: (a) dezembro/2011; (b) junho 2012



(a)



(b)

As retas δD versus $\delta^{18}O$ nas águas subterrâneas no final do período seco de 2011 e no final do período chuvoso de 2012 foram, respectivamente.

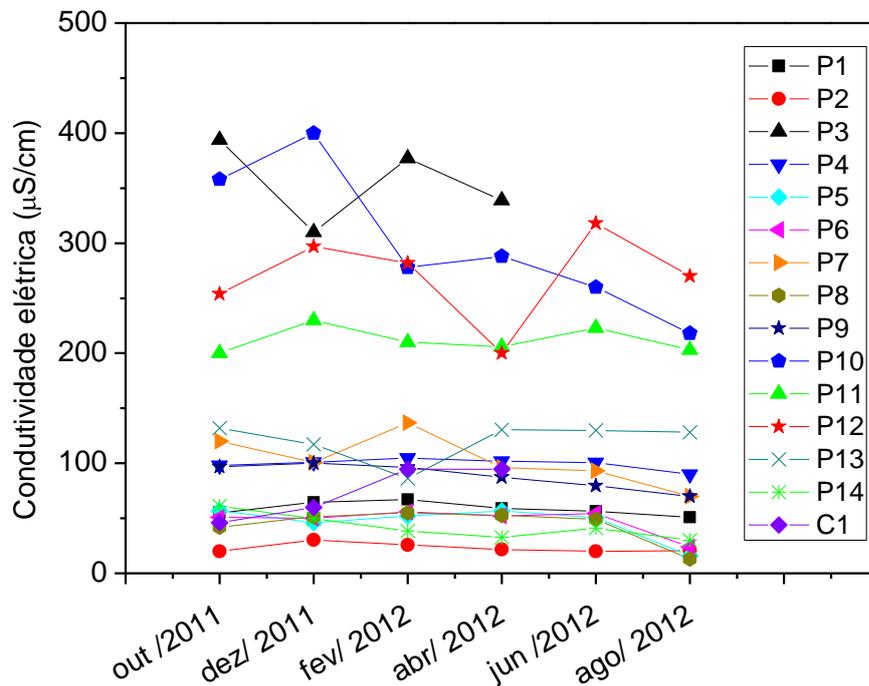
$$\delta D = 7,50 \delta^{18}O + 9,96$$

$$\delta D = 7,15 \delta^{18}O + 9,44$$

4.5 Parâmetros físico-químicos em águas subterrâneas

Medidas de condutividade elétrica em amostras de água subterrânea de seis coletas bimensais, realizadas de outubro de 2011 a agosto de 2012, estão apresentadas na Tabela 4.5 e na Figura 4.9. Os resultados mostram dois grupos de poços, 11 poços com média de 68 ± 33 ($\mu S/cm$) e 04 poços, (P3, P10, P11 e P12) com valores numa faixa muito superior, com média de 278 ± 65 ($\mu S/cm$).

Figura 4.9 - Variação da condutividade elétrica com o tempo, em amostras de água subterrânea na bacia hidrográfica do Rio da Prata São Luís/MA

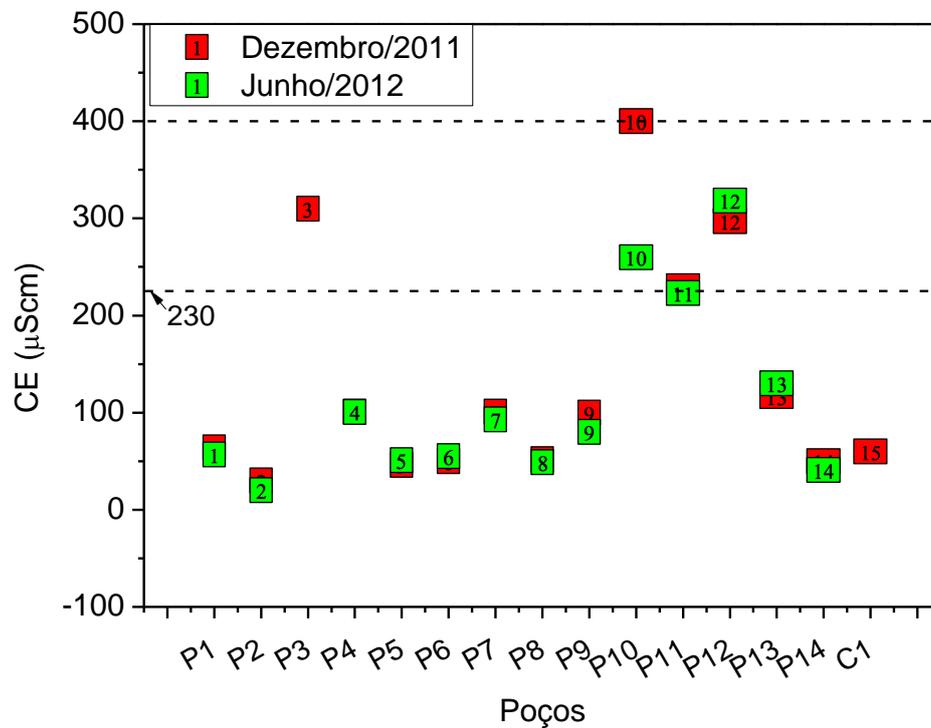


Três diferentes comportamentos diferentes mostram os valores de CE das coletas em dezembro/2011 e junho/2012 (Figura 4.10); na maioria a condutividade elétrica diminuiu; em um local (P4) se conservou e em 04 locais (P5, P6, P12 e P13) aumentou. A diminuição de CE resulta do processo de diluição produzido pela recarga; o aumento de CE, no caso das águas subterrâneas, é produzido principalmente por processo de dissolução ou mistura com água mais salina.

Tabela 4.5 - Variação da condutividade com o tempo, em amostras de água subterrânea na bacia hidrográfica do rio da Prata em São Luís/MA

	P1	P2	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P13	P14	C1	P3	P10	P11	P12
Mês	Condutividade Elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)														
Out/2011	55	20	98	57	51	120	42	97	132	61	46	394	358	200	254
Dez/2011	64	30	101	46	50	101	52	100	117	50	60	310	400	230	297
Fev/2012	67	26	105	52	56	137	55	96	86	39	95	377	278	210	282
Abr/2012	59	22	102	57	52	96	53	87	130	33	95	339	288	206	200
Jun/2012	57	20	101	51	55	93	49	80	130	41	-	-	260	223	318
Ago/2012	51	21	90	16	24	70	13	70	128	30	-	-	218	203	270
Média	68											278			
Desvio padrão	33											65			
Mediana	57											274			

Figura 4.10 - Condutividade elétrica em águas subterrâneas coletadas em dezembro/2011 e em junho/2012

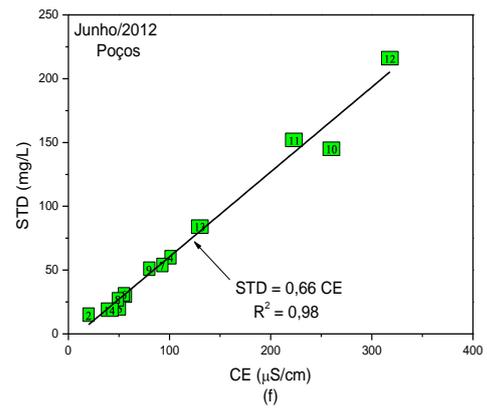
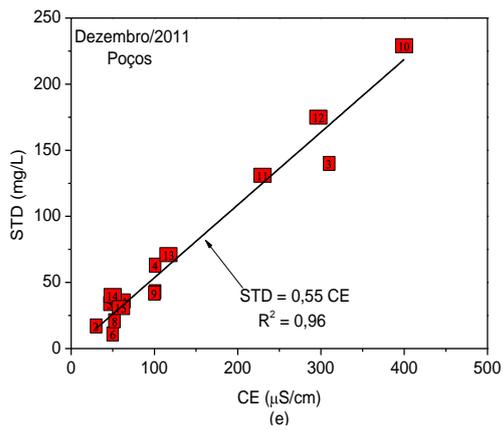
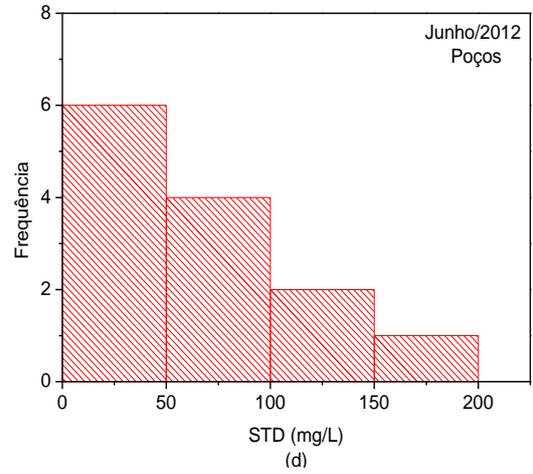
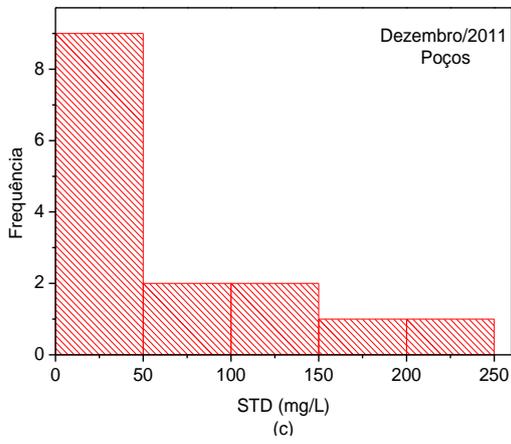
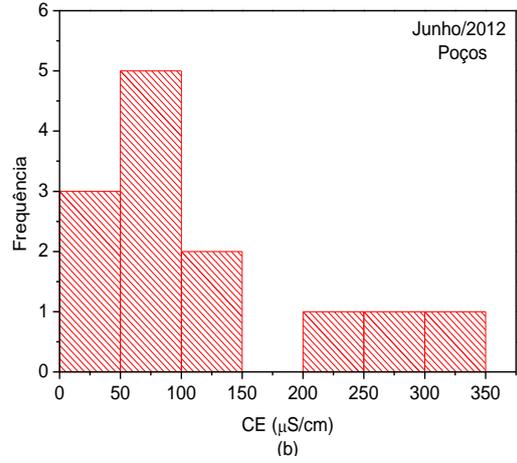
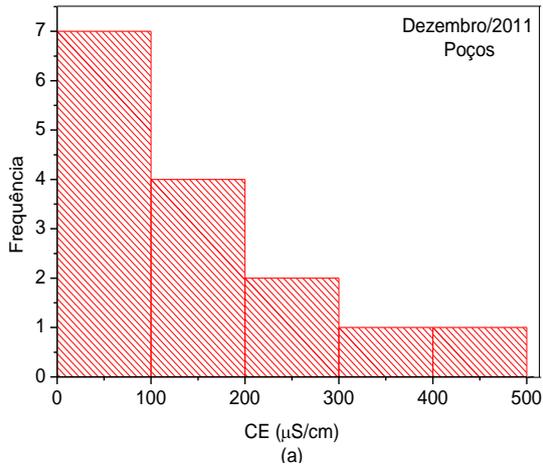


A Figura 4.11 apresenta histogramas com dados das coletas dezembro/2011 (período seco) e junho/2012 (período chuvoso) dos parâmetros condutividade elétrica, Figura 4.11 (a e b), sólidos totais dissolvidos, Figura 4.11(c e d) e a relação entre eles, Figura 4.11 (e e f).

Os resultados mostram que em dezembro/2011 e junho/2012 as relações entre os sólidos totais dissolvidos e a condutividade elétrica eram 0,55 e 0,66, respectivamente, dentro da faixa nas águas naturais. Nas águas subterrâneas do cristalino do Nordeste brasileiro, esta relação é:

$$\text{STD (mg/L)} = 0,67 \times \text{CE (\mu S/cm)} \text{ (SUASSUNA, 2008).}$$

Figura 4.11 - Histogramas de CE, STD e relação entre eles



4.6 Variação da condutividade elétrica com a profundidade dos poços

A Figura 4.12 mostra que a maioria dos poços tem profundidade (Tabela 4.1) na faixa de 35 a 55m e somente três poços têm valores acima deste faixa; são eles o P4 (73m), P1 (85m) e P3 (110m). Na Figura 4.13 observa-se a tendência da condutividade aumentar com a profundidade nas amostras das coletas de dezembro/2011 e junho/2012.

Figura 4.12 - Profundidade dos poços e cacimba amostrados

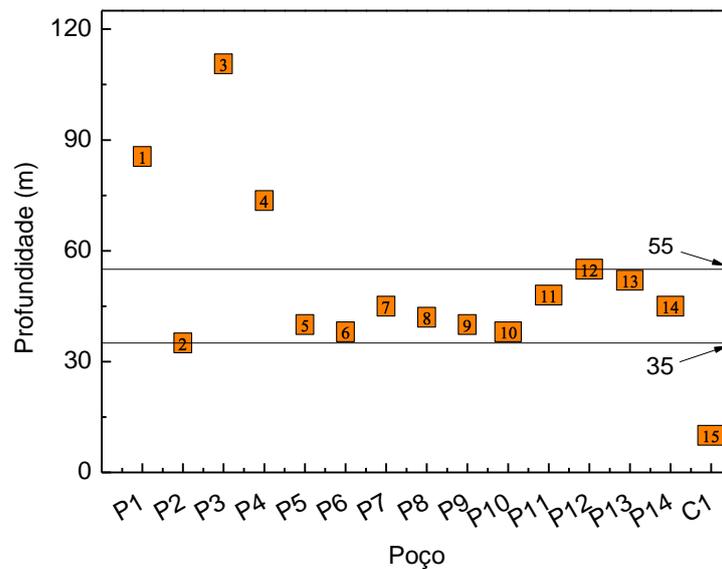
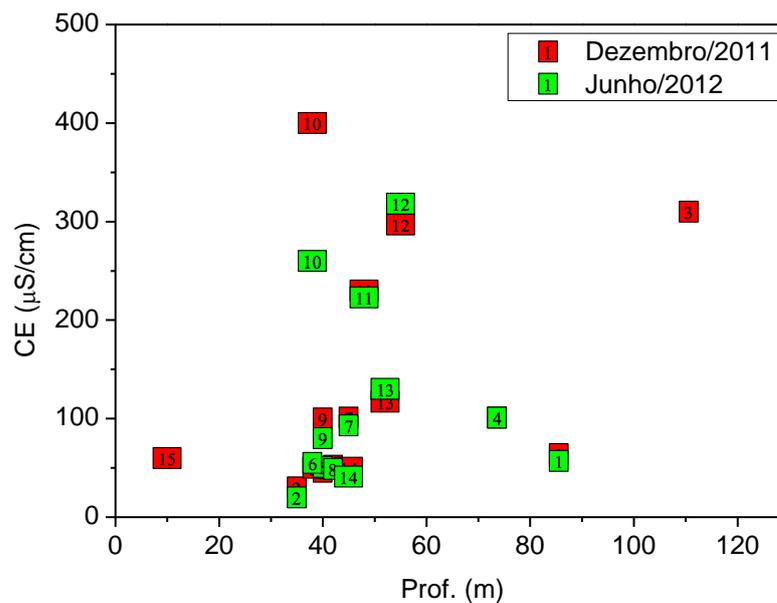


Figura 4.13 – Condutividade elétrica nas coletas de dezembro/2011 e junho/2012 versus profundidade dos poços amostrados

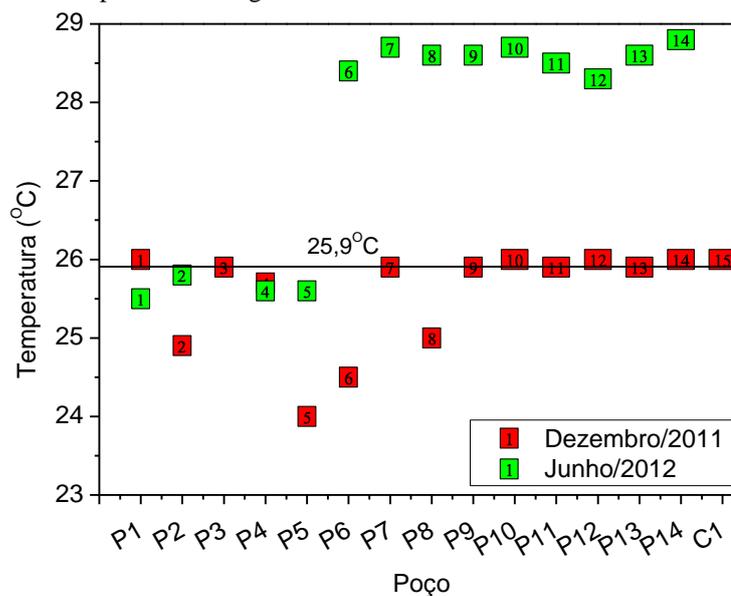


Como mostram a Figura 4.14 e Tabela 4.6, a temperatura das águas subterrâneas amostradas em dezembro/2011 separou os poços em dois grupos; o primeiro com média de 25,5°C e o segundo formado pelos poços P2, P5, P6 e P8 com temperaturas na faixa de 24 a 25°C. Na coleta de junho, a temperatura aumentou nas amostras dos poços P6 a P14 com média de 28,6°C

Tabela 4.6 - Temperatura nas amostragens de poços medidas em campo, nas coletas de dezembro/2011 e junho/2012

Poço	T (°C)	
	Dez/2011	Jun/2012
P1	26,00	25,50
P2	24,90	25,80
P3	25,90	-
P4	25,70	25,60
P5	24,00	25,60
P6	24,50	28,40
P7	25,90	28,70
P8	25,00	28,60
P9	25,90	28,60
P10	26,00	28,70
P11	25,90	28,50
P12	26,00	28,30
P13	25,90	28,60
P14	26,00	28,80
C1	26,00	-

Figura 4.14 – Temperatura das águas subterrâneas amostradas em dezembro/2011 e junho/2012



4.7 Condutividade elétrica versus $\delta^{18}\text{O}$ em águas subterrâneas

Na Tabela 4.7 estão diferenças entre os valores dos parâmetros δD , $\delta^{18}\text{O}$ e CE nas coletas de junho/2012 e dezembro/2011 nos poços amostrados nas duas coletas; os resultados mostram diferentes comportamentos.

Medidas de condutividade elétrica versus $\delta^{18}\text{O}$ de águas subterrâneas coletas em dezembro de 2011 e junho de 2012 estão apresentadas na Figura 4.15, na qual dois grupos distintos de amostras podem ser observados. Um grupo de 04 amostras (P3, P10, P11 e P12), com valores de condutividade elétrica de 230 a 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e $\delta^{18}\text{O}$ ‰ de -4,40 a -3,65 ‰ e outro grupo de 11 amostras com condutividade elétrica mais baixa, de 30 a 117 $\mu\text{S}/\text{cm}$, e $\delta^{18}\text{O}$ numa larga faixa, de -6,90 a -3,45 ‰.

Figura 4.15 - $\delta^{18}\text{O}$ versus condutividade elétrica em água subterrânea em dezembro/2011 e em junho/2012

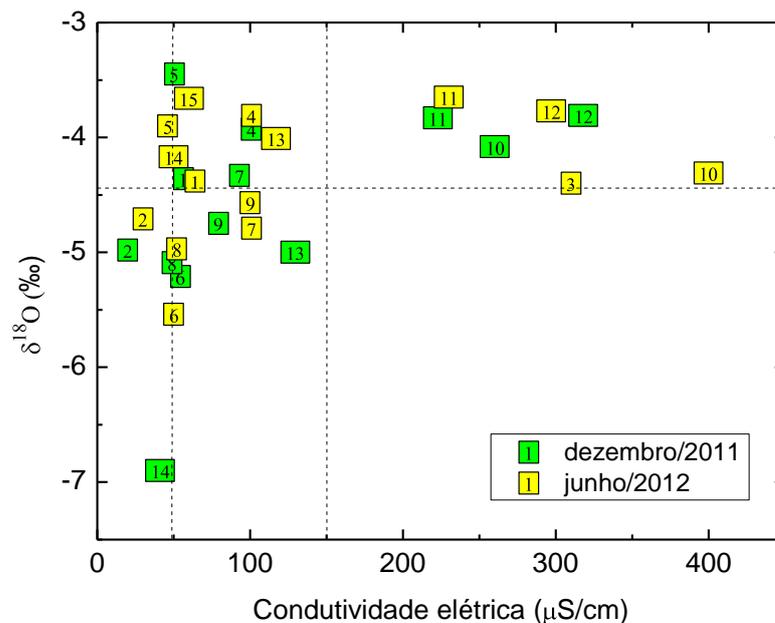
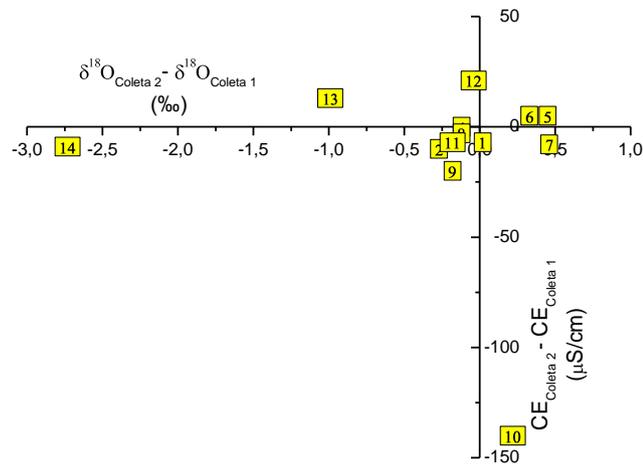


Tabela 4.7 – Diferença entre os valores de δD , $\delta^{18}O$ e CE em junho/2012 e dezembro/2011 para os poços amostrados nas duas coletas

Poço												
P1	P2	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14
$\delta D_{\text{junho}/2012} - \delta D_{\text{dezembro}/2012} (\text{‰})$												
0,80	-0,60	0,10	0,90	2,50	3,70	0,5	0,90	4,00	0,10	1,40	-6,8	-19,7
$\delta^{18}O_{\text{junho}/2012} - \delta^{18}O_{\text{dezembro}/2011} (\text{‰})$												
0,02	-0,27	-0,12	0,45	0,33	0,46	-0,12	-0,18	0,22	-0,18	-0,04	-0,99	-2,73
$CE_{\text{junho}/2012} - CE_{\text{dezembro}/2011} (\mu\text{S}/\text{cm})$												
-7,00	-10,00	0,00	5,00	5,00	-8,00	-3,00	-20,00	-140	-7,00	21,00	13,00	-9,00

A Figura 4.16 mostra a diferença dos valores de condutividade elétrica versus diferença dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ nas amostras coletadas em dezembro/2011, no período seco, e em junho/ 2012, final do período chuvoso.

Figura 4.16 – Diferença de $\delta^{18}\text{O}$ versus diferença de CE entre amostras coletadas em dezembro/2011 e junho/2012



Os valores negativos de ΔCE ($\text{CE}_{\text{coleta 2}} - \text{CE}_{\text{coleta 1}}$) indicam recarga com águas com menor condutividade elétrica; as menores variações foram observadas nas amostras dos poços P8, P1 e P11, as maiores variações em P10 e P9, com diminuição de CE.

A maior variação no valor de $\Delta\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{coleta 2}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{coleta 1}}$) foi observada no P14 e P13, uma diminuição dos valores, e a menor variação foi observada nos poços P1 e P12.

4.8 Parâmetros hidroquímicos em águas subterrâneas

Os resultados das análises hidroquímicas dos cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) e ânions maiores (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) em águas subterrâneas coletadas em dezembro/ 2011 e junho/ 2012, final do período seco e do chuvoso, respectivamente, estão apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.9. Os erros foram determinados com a Equação 3.33.

Tabela 4.8 - Concentrações dos cátions maiores em amostras de água subterrâneas coletadas em dezembro/2011 e Junho/2012. (P: poço, C: cacimba)

Poço	Concentração (meq/L)							
	Ca ²⁺		Mg ²⁺		Na ⁺		K ⁺	
	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12
P1	0,35	0,142	0,068	0,022	0,36	0,410	0,062	0,062
P2	0,17	0,056	0,027	0,001	0,14	0,096	0,031	0,011
P3	3,68	0,000	0,078	0,000	0,85	0,000	0,092	0,000
P4	0,63	0,156	0,064	0,009	0,69	0,695	0,062	0,062
P5	0,33	0,075	0,035	0,001	0,23	0,298	0,031	0,036
P6	0,29	0,085	0,046	0,013	0,28	0,315	0,062	0,062
P7	0,50	0,107	0,032	0,008	0,51	0,622	0,092	0,062
P8	0,25	0,076	0,023	0,001	0,26	0,288	0,062	0,062
P9	0,47	0,070	0,084	0,026	0,51	0,553	0,092	0,093
P10	3,74	0,214	0,142	0,081	2,58	2,064	0,093	0,062
P11	1,40	0,060	0,065	0,007	1,41	2,061	0,062	0,082
P12	0,41	0,724	0,080	0,200	2,11	2,258	0,062	0,093
P13	0,84	0,242	0,104	0,106	0,51	0,868	0,092	0,093
P14	0,36	0,059	0,076	0,041	0,22	0,261	0,062	0,062
C1	0,47	-	0,091	-	0,36	-	0,031	-

Tabela 4.9 - Concentrações dos íons ânions (meq/L) em amostras de água subterrâneas coletadas em dezembro/2011 e Junho/2012. (P: poço, C: cacimba)

Poço	Concentração (meq/L)						Erro (%)	
	Cl ⁻		SO ₄ ²⁻		HCO ₃ ⁻		Dez/2011	Jun/2012
	Dez/2011	Jun/2012	Dez/2011	Jun/2012	Dez/2011	Jun/2012		
P1	0,511	0,409	0,0019	0,0019	0,118	0,095	14,42	11,18
P2	0,168	0,164	0,0035	0,0108	0,140	0,045	8,40	12,10
P3	0,807	0,000	0,0094	0,0000	1,350	0,000	45,84	-
P4	0,858	0,912	0,0019	0,0035	0,160	0,176	17,30	8,52
P5	0,281	0,337	0,0002	0,0112	0,140	0,135	20,83	7,19
P6	0,322	0,345	0,0019	0,0035	0,150	0,151	17,69	2,66
P7	0,821	0,829	0,0019	0,0011	0,120	0,115	9,79	8,93
P8	0,392	0,375	0,0019	0,0015	0,120	0,117	7,47	6,24
P9	0,762	0,721	0,0019	0,0019	0,110	0,100	14,18	5,17
P10	2,962	2,445	0,0002	0,0019	0,170	0,262	86,74	5,63
P11	1,870	1,956	0,0002	0,0010	0,180	0,659	17,84	6,48
P12	1,999	2,315	0,0019	0,0031	0,580	0,889	1,72	0,31
P13	0,939	1,277	0,0035	0,0019	0,130	0,128	18,63	3,67
P14	0,322	0,252	0,1300	0,0981	0,160	0,102	7,77	3,24
C1	0,496	-	0,066	-	0,140	-	15,44	-

Observa-se que as concentrações iônicas são baixas, com valores inferiores a 1,0 meq/L, exceção feita às amostras dos poços P3, P10, P11 e P12.

Estatística dos parâmetros físico-químicos está apresentada na Tabela 4.10 e dos parâmetros hidroquímicos nas Tabelas 4.11 e 4.12, em mg/L e meq/L, respectivamente.

Tabela 4.10 - Estatística dos parâmetros físico-químicos de águas subterrâneas com valores das duas coletas, em dezembro/2011 e junho/2012

Parâmetro	Mínimo		Máximo		Média		Desvio padrão		Mediana	
	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	30	20	400	318	134	114	117	94	100	80
pH	4,81	4,28	8,56	5,50	5,50	4,81	0,96	0,40	5,14	4,60

Tabela 4.11- Estatística dos parâmetros hidroquímicos, em mg/L, de águas subterrâneas na Bacia do Rio da Prata

Parâmetro (mg/L)	Mínimo		Máximo		Média		Desvio padrão		Mediana	
	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12
Ca ²⁺	0,84	1,12	28	14,60	5,85	3,47	7,56	3,86	2,08	1,71
Mg ²⁺	0,28	0,09	1,73	2,43	0,82	0,51	0,39	0,69	0,83	0,16
Na ⁺	3,18	2,21	59,21	51,91	14,28	19,07	14,45	17,69	8,37	12,72
K ⁺	1,20	0,41	7,21	7,25	2,81	2,83	1,48	1,59	2,41	2,41
Cl ⁻	5,95	7,55	104,75	98,55	31,91	33,65	27,74	25,09	27,00	30,55
SO ₄ ²⁻	0,01	0,09	6,25	7,24	0,80	1,04	1,89	2,00	0,09	0,35
HCO ₃ ⁻	6,52	2,77	82,82	14,30	13,59	7,47	19,20	2,82	8,56	7,03

Tabela 4.12 - Estatística dos parâmetros hidroquímicos, em meq/L, de águas subterrâneas na Bacia do Rio da Prata

Parâmetro (meq/L)	Mínimo		Máximo		Média		Desvio padrão		Mediana	
	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12
Ca ²⁺	0,17	0,056	3,74	0,724	0,93	0,16	1,67	0,18	0,47	0,085
Mg ²⁺	0,023	0,001	0,14	0,20	0,07	0,04	0,032	0,058	0,068	0,013
Na ⁺	0,14	0,009	2,58	0,23	0,62	0,83	0,63	0,077	2,58	0,055
K ⁺	0,018	0,01	0,092	0,19	0,061	0,07	0,024	0,041	0,062	0,062
Cl ⁻	0,17	0,16	2,95	2,45	0,89	0,95	0,74	0,778	0,51	0,721
SO ₄ ²⁻	0,002	0,002	0,13	0,15	0,02	0,02	0,04	0,042	0,002	0,008
HCO ₃ ⁻	0,11	0,045	1,36	0,89	0,25	0,23	0,32	0,252	0,14	0,128

Com os valores médios da Tabela 4.12 observa-se que as concentrações de cátions e ânions presentes nas águas coletadas em dezembro/ 2011 satisfazem à relação $rNa^+ > rCa^{2+} > rMg^+ > rK^+$ e $rCl^- > rHCO_3^- > rSO_4^{2-}$ e nas águas coletadas em junho/ 2012, às relações, $rNa^+ > rCa^{2+} > rMg^+ > rK^+$ e $rCl^- > rHCO_3^- > rSO_4^{2-}$, classificando como cloretadas sódicas para os dois períodos de coletas.

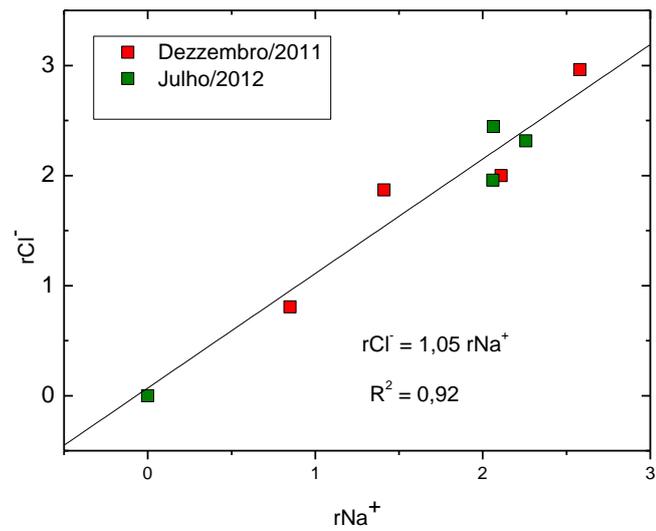
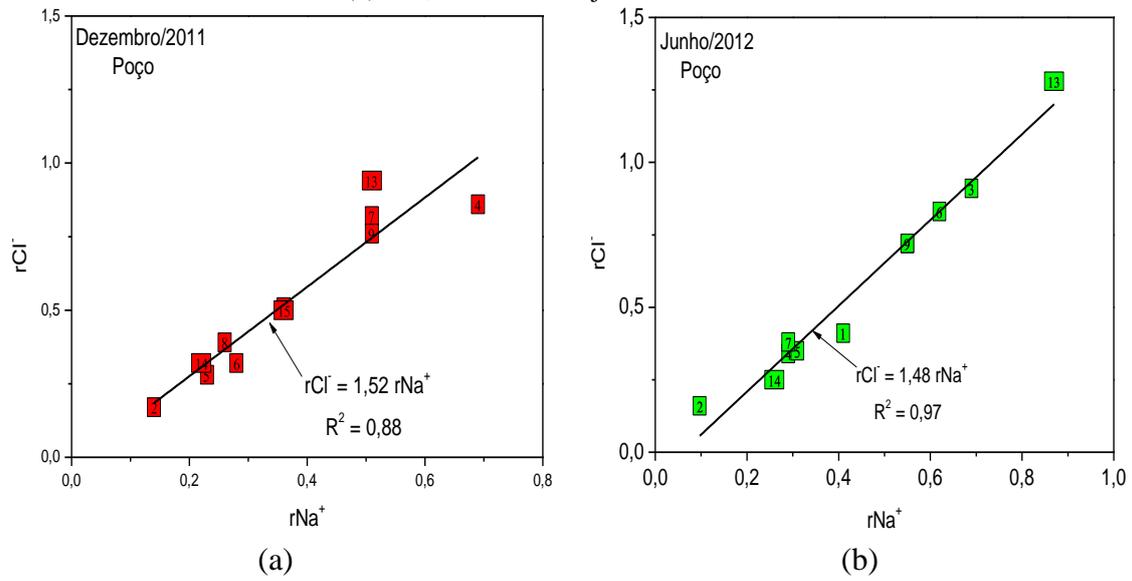
Os gráficos de rCl^- versus rNa^+ nas amostras coletadas em dezembro/2011 e junho/2012, excluídos os dados dos poços P3, P10, P11 e P12, permitem observar que eles estão fortemente associados, com coeficientes de correlação de 0,88 e 0,97, respectivamente (Figuras 4.17a e 4.17b).

O gráfico de rCl^- versus rNa^+ para os poços P3, P10, P11 e P12, os de mais altas condutividades elétricas, com as amostras de dezembro/2011 e junho/2012, mostram uma correlação de 0,92 entre estes íons rNa^+ e rCl^- .

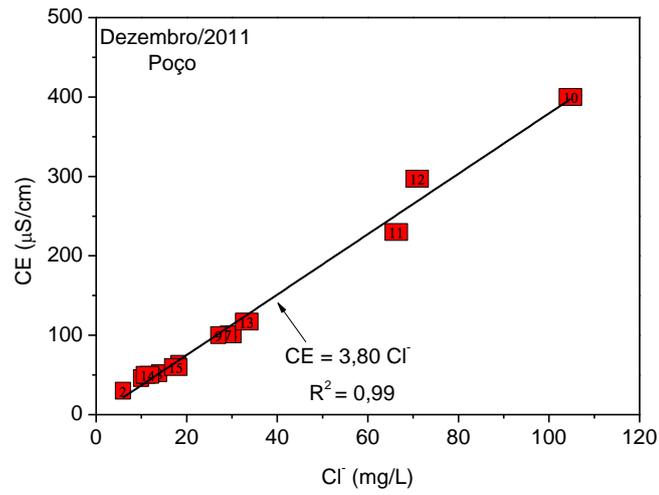
A relação entre a condutividade elétrica e a concentração de cloretos mostra melhor correlação ($R^2 = 0,99$) nas amostras de dezembro/2012 (Figuras 4.18a), final do período seco do que em junho/2012 ($R^2 = 0,96$), logo após o período chuvoso (Figura 4.18b) É o efeito da recarga com água bicarbonatada.

O gráfico de $rHCO_3^-$ versus rCa^{2+} mostra que em dezembro não havia correlação entre estes íons e que em junho, após o período chuvoso, excluída a amostra do poço P11, o coeficiente de correlação é $R^2 = 0,93$, indicando o efeito da recarga.

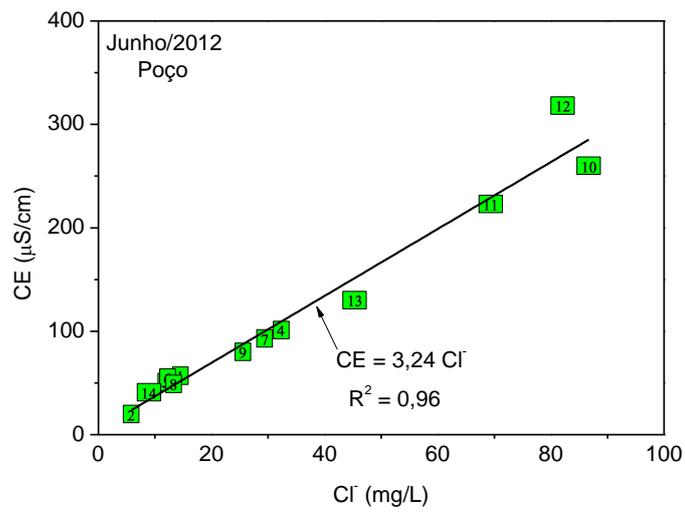
Figura 4.17 - rCl^- versus rNa^+ em onze poços em: (a) dezembro/2011; (b) junho/2012; (c) nos poços P3, P10, P11 e P12 em dezembro/2011 e (d) P10, P11 e P12 em junho/2012



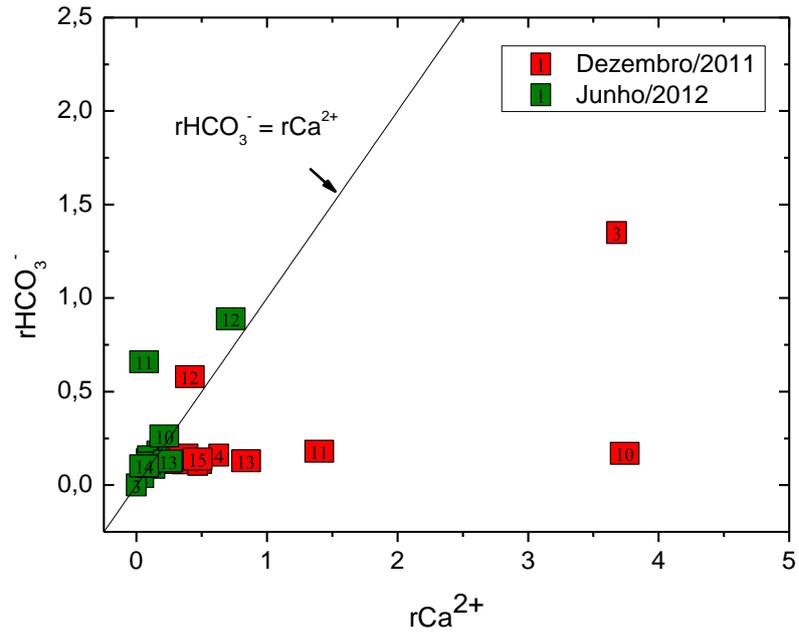
(c)

Figura 4.18 - CE versus Cl^- em: (a) dezembro/ 2011; (b) junho/2012

(a)



(b)

Figura 4.19 – $r\text{HCO}_3^-$ versus $r\text{Ca}^{2+}$ em dezembro/2011 e junho/2012

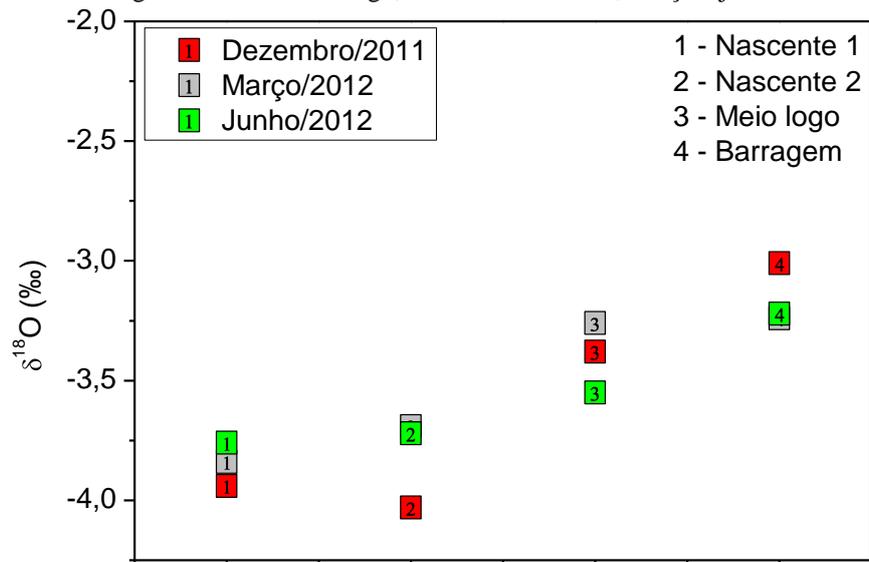
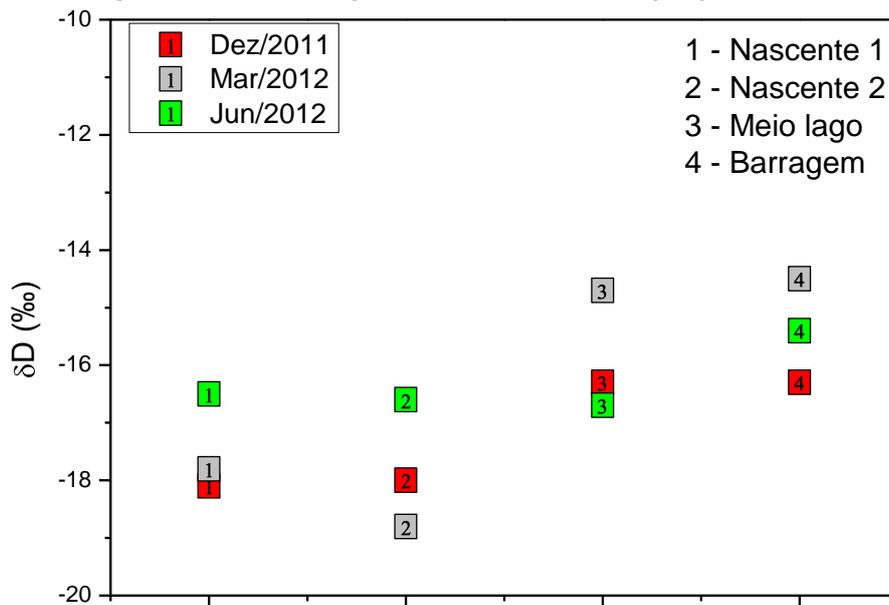
4.9 Oxigênio-18 e deutério em nascentes e lago

A Tabela 4.13 e as Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 mostram medidas de $\delta^{18}\text{O}$, δD e excesso de deutério (d) em amostras de água superficial coletadas em dezembro/2011, março e junho/2012. Em cada coleta, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD mais baixos estão em azul e os mais altos em vermelho. Os erros nas medidas de δD e de $\delta^{18}\text{O}$ são 0,1 ‰ e 1,0 ‰, respectivamente.

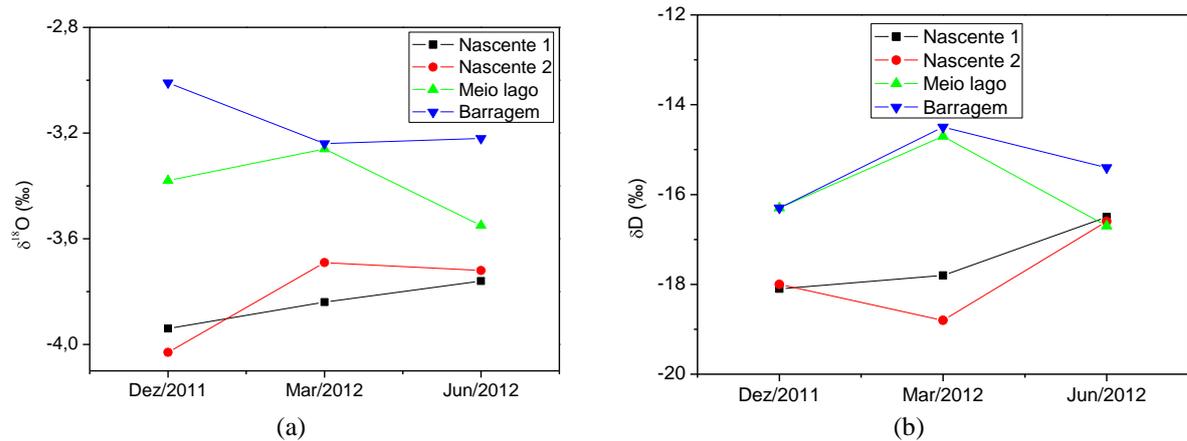
Tabela 4.13 - δO^{18} , δD e excesso de deutério (d) em nascentes e lago

Local	Denominação	RG	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	d (‰)
Dezembro/2011					
N1	Nascente – 1	9496	-3,94	-18,10	13,42
N2	Nascente - 2	9997	-4,03	-18,00	14,24
L1	Meio do lago	9098	-3,38	-16,30	10,74
L2	Barragem	9199	-3,01	-16,30	7,78
Março/2012					
N1	Nascente – 1	9500	-3,84	-18,80	12,92
N2	Nascente - 2	9501	-3,69	-17,80	10,72
L1	Meio do lago	9502	-3,26	-14,70	11,36
L2	Barragem	9503	-3,24	-14,50	11,34
Junho/2012					
N1	Nascente – 1	9504	-3,76	-16,5	13,58
N2	Nascente - 2	9505	-3,72	-16,6	13,16
L1	Meio do lago	9506	-3,55	-16,7	11,70
L2	Barragem	9507	-3,22	-15,4	10,36

Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e de δD por local de amostragem estão mostrados na Figura 4.20 e Figura 4.21, respectivamente. Os valores no lago são mais altos do que nas nascentes como mostram as Figura 4.22a e 4.22b. Estes dois isótopos são traçadores de processo de evaporação que os torna relativamente mais altos. As águas do lago são águas superficiais, portanto mais expostas a este processo.

Figura 4.20 - $\delta^{18}\text{O}$ em águas de nascentes e lago, em dezembro/2011, março e junho/2012Figura 4.21 - δD em águas de nascentes e lago, em dezembro/2011, março e junho/2012

Nas Figuras 4.22a e 4.22b estão apresentados oxigênio-18 e deutério com o tempo; elas mostram que as águas das nascentes têm $\delta^{18}\text{O}$ e δD mais baixos do que as do lago.

Figura 4.22 – Variação com o tempo do oxigênio-18 e deutério em nascentes e lago: (a) $\delta^{18}\text{O}$ (‰); (b) δD (‰)

A média, o desvio padrão (D.P) e a mediana de δD e de $\delta^{18}\text{O}$ nas nascentes e no lago em dezembro de 2011, março e junho de 2012 estão apresentados na Tabela 4.14. A média de $\delta^{18}\text{O}$ nas nascentes ($-3,83 \pm 0,13$) é mais baixa do que as do lago ($-3,28 \pm 0,18$) e a média δD nas nascentes ($-17,63 \pm 0,90$) também é mais baixa do que as do lago ($-15,65 \pm 0,92$).

Estes resultados mostram o efeito da evaporação no lago; a diferença entre o lago e as nascentes não é relativamente maior porque o lago é bombeado para a represa do Batatã induzindo a sua recarga pelas nascentes.

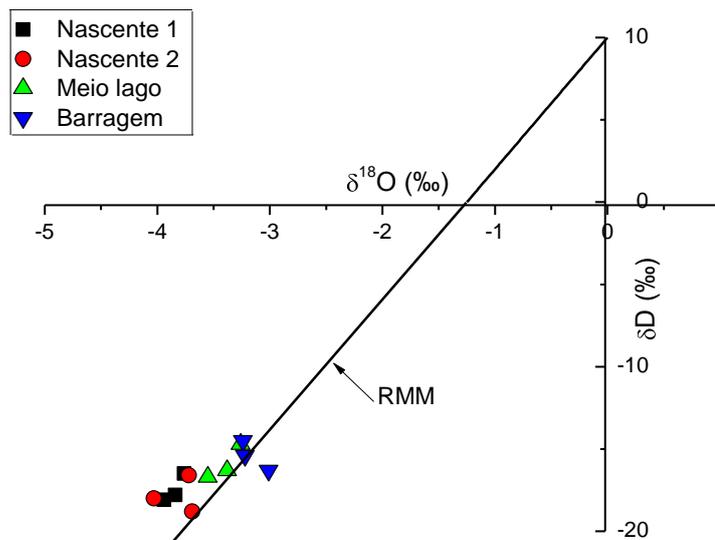
Tabela 4.14 - Média, o desvio padrão e a mediana de δD e de $\delta^{18}\text{O}$ em nascentes e no lago, em dezembro/2011, março e junho de 2012

Local	Mês					
	Dez/2011	Mar/2012	Jun/2012	Dez/2011	Mar/2012	Jun/2012
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)			δD (‰)		
N1	-3,94	-3,84	-3,76	-18,10	-17,80	-16,50
N2	-4,03	-3,69	-3,72	-18,00	-18,80	-16,60
Média	-3,83			-17,63		
D. P.	0,13			0,90		
Mediana	-3,80			-17,90		
L1	-3,38	-3,26	-3,55	-16,30	-14,70	-16,70
L2	-3,01	-3,24	-3,22	-16,30	-14,50	-15,40
Média	-3,28			-15,65		
D.P.	0,18			0,92		
Mediana	-3,25			-15,85		

4.10 - Variação de δD e $\delta^{18}O$ com o tempo em nascentes e lago

A relação δD versus $\delta^{18}O$, nas amostras de água das nascentes e lago, das três coletas, de dezembro/ 2011, março e junho/ 2012, está mostrada na Figura 4.23. Os valores indicam que as águas que mais sofreram evaporação foram as mais próximas da barragem.

Figura 4.23 – Relação δD versus $\delta^{18}O$, nas águas das nascentes e lago



4.11 Parâmetros físico-químicos em nascentes e lago

A Tabela 4.15 mostra a condutividade elétrica e o pH, medidos em campo, nas nascentes N1 e N2 e no lago, L1 e L2 em dezembro/ 2011, março e junho/ 2012 e médias, o desvio padrão (D.P.) e a medianas. A condutividade elétrica estava mais alta em dezembro/2011 do que em junho/2012 e em geral, o pH estava mais baixo nas nascentes do que no lago.

Na Figura 4.24 estão as medidas de condutividade elétrica em cada local de amostragem nas coletas de dezembro/2011 e março e junho/2012 e nas Figuras 4.25 e 4.26 a estatística em dezembro/ 2011 e junho/2012, da condutividade elétrica e do pH.

Tabela 4.15 - Condutividade elétrica e pH, medidos no campo, em nascentes e lago

Local	Mês					
	Dez/2011	Mar/2012	Jun/2012	Dez/2011	Mar/2012	Jun/2012
	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			pH		
N1	48	40	43	6,34	5,50	6,22
N2	55	44	44	6,34	5,70	5,58
Média		46			5,95	
D. P.		5			0,39	
Mediana		44			5,96	
L1	51	50	47	6,80	5,80	6,04
L2	56	50	50	7,10	5,88	6,22
Média	51			6,30		
D.P.	3			0,53		
Mediana	50			6,13		

A média de CE nas nascentes (-46 ± 5) é mais baixa do que as do lago (51 ± 3) e a média do pH nas nascentes ($5,95 \pm 0,39$) também é mais baixa do que as do lago ($6,30 \pm 0,53$). Nas águas das nascentes o valor médio é de $\delta^{18}\text{O} = -3,8 \text{‰} \pm 0,1$; no meio do lago é de $-3,4 \text{‰} \pm 0,1$ e próximo à barragem é de $-3,2 \pm 0,1 \text{‰}$.

O pH das águas em dezembro/2011 estava mais alto do que em junho/2012 por efeito da recarga com água de chuva.

Figura 4.24 – Condutividade elétrica em nascentes e lago em dezembro/ 2011, março e junho/ 2012

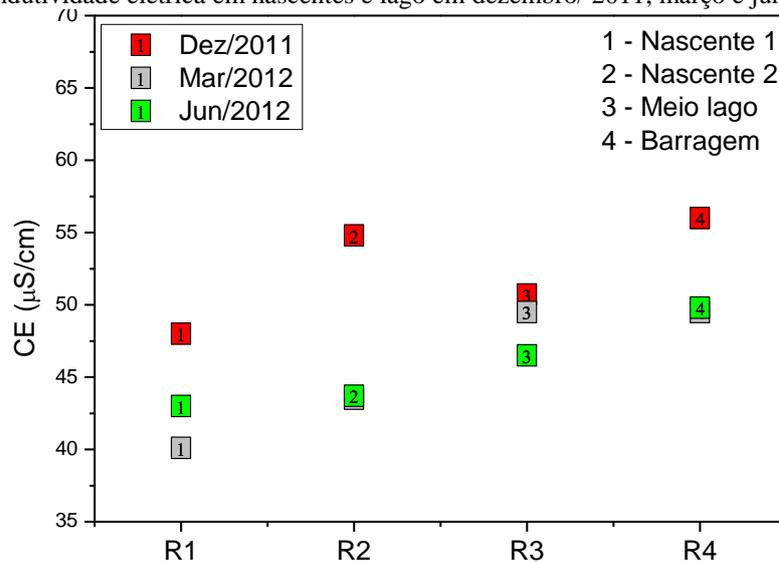


Figura 4.25 - Valores mínimos, médio, máximo e mediana da condutividade elétrica, em nascentes e lago, em dezembro/2011 e junho /2012

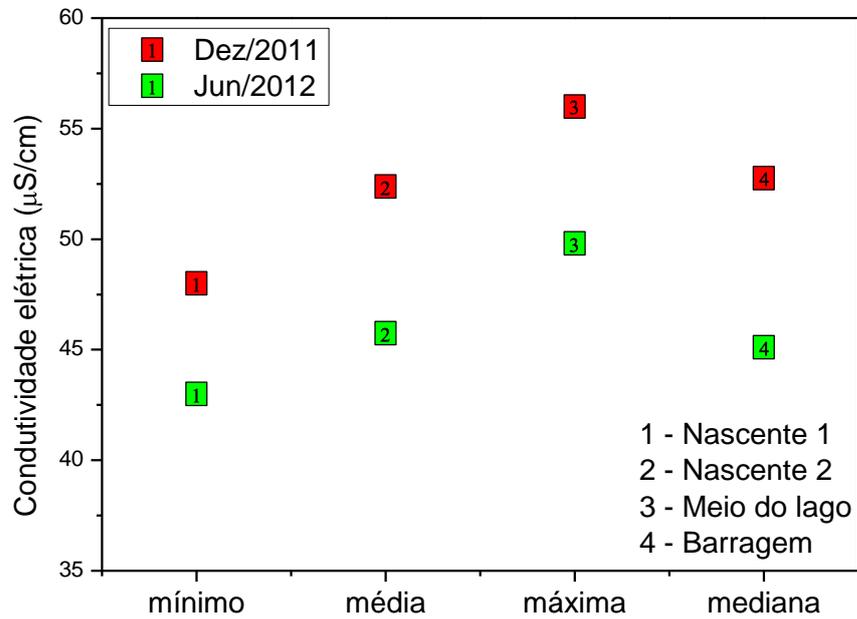
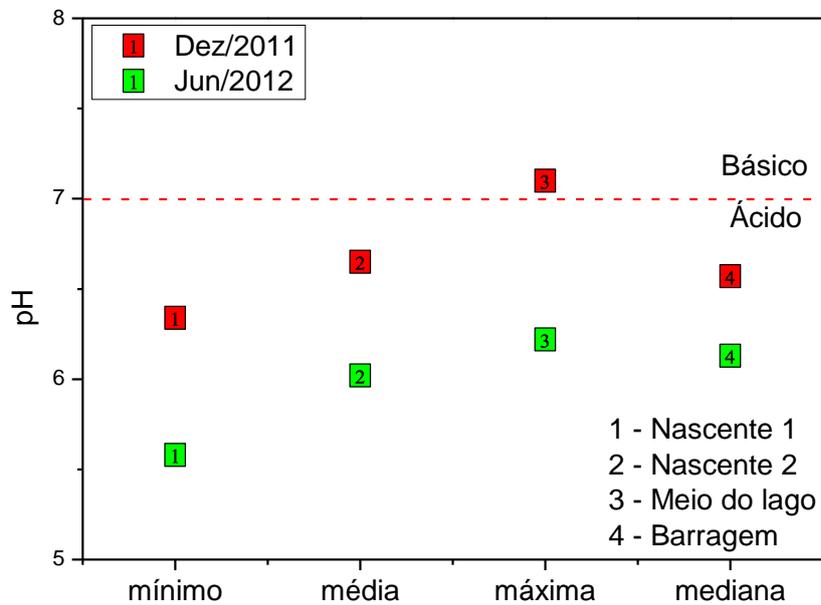


Figura 4.26 - Valores mínimos, médio, máximo e mediana do pH em nascentes e lago em dezembro de 2011 e junho de 2012

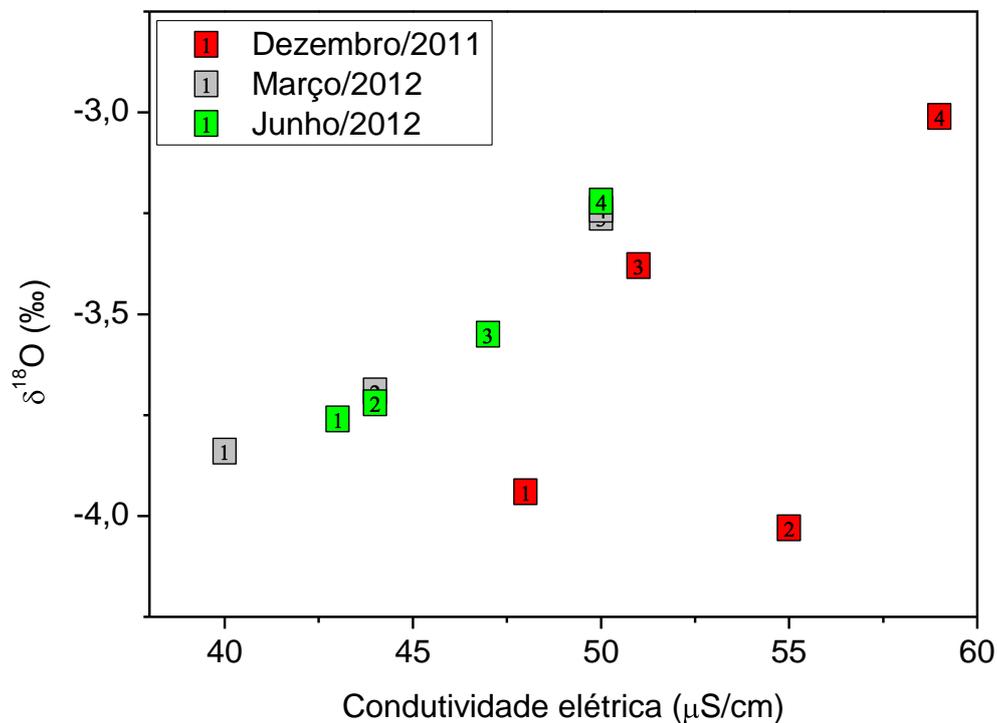


As condutividades elétricas (Figura 4.22) mostram que em dezembro, no final do período seco, as águas estavam relativamente mais salinas; com a chegada do período chuvoso, a salinidade diminuiu por causa da recarga do lago e da mistura água subterrânea com águas de chuva. Em todas as coletas, a condutividade elétrica da nascente 1 era a mais baixa do que na nascente 2; a nascente 1 é a mais distante do lago e a nascente 2 próxima dele recebendo sua influência.

4.12 $\delta^{18}\text{O}$ versus condutividade elétrica em nascentes e lago

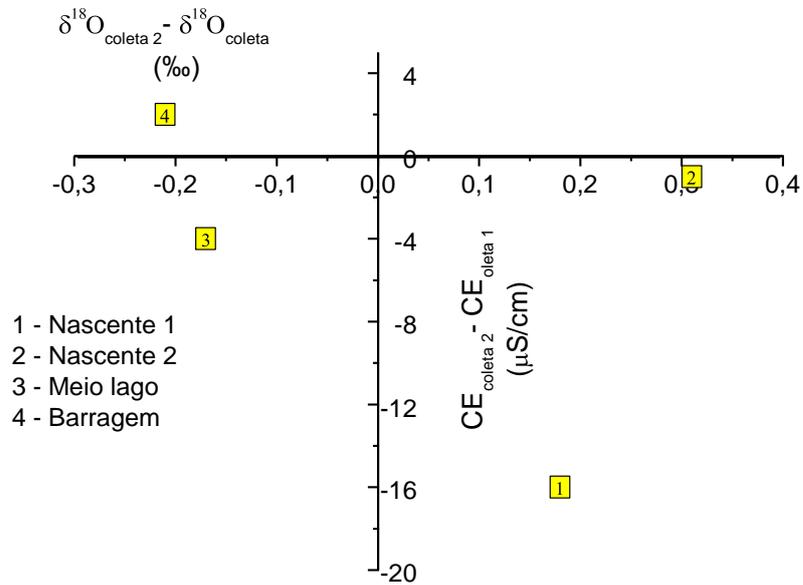
A Figura 4.27 mostra $\delta^{18}\text{O}$ versus condutividade elétrica nas amostras coletadas em dezembro/2011, março e junho/2012. Em dezembro/2011 (Figura 4.25), final do período seco, as águas nas nascentes eram as mais salinas tinham os mais baixos valores de $\delta^{18}\text{O}$; em março e junho/2012, no período chuvoso, as águas mais salinas e os valores mais elevados de $\delta^{18}\text{O}$ eram do lago.

Figura 4.27 - $\delta^{18}\text{O}$ versus condutividade elétrica em nascentes e lago, em dezembro/2011, março e junho/2012



A Figura 4.28 mostra a diferença em $\delta^{18}\text{O}$ e na condutividade elétrica medidas em dezembro/2011, no final do período seco, e em junho/2012, final do período chuvoso. Os valores negativos da condutividade elétrica indicam a chegada de água menos salina proveniente da recarga no período úmido. Observa-se que as maiores variações ocorreram na condutividade elétrica das amostras da nascente 2, por efeito da recarga no período chuvoso e sem evaporação.

Figura 4.28 - Diferença de $\delta^{18}\text{O}$ versus diferença de CE em nascentes e lago, entre dezembro de 2011 e junho de 2012



4.13 Parâmetros hidroquímicos em nascentes e lago

Os resultados das análises hidroquímicas dos parâmetros Sólidos Totais Dissolvidos (STD), concentrações dos íons maiores Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- em águas de nascentes e do lago, coletadas em dezembro de 2011 (final do período seco) e junho de 2012 (final do período chuvoso) respectivamente, estão apresentados na Tabela 4.16 em mg/L e na Tabela 4.17 em meq/L foram calculados com a equação 3.33.

A estatística dos parâmetros hidroquímicos nas nascentes e lago, em dezembro de 2011 e junho de 2012 estão apresentadas na Tabelas 4.18 (em mg/L) e na Tabela 4.19 (em meq/L).

Os valores médios das concentrações de cátions e ânions (Tabela 4.19) mostram as relações:

Dezembro/2011:	Cátions	$r\text{Na}^+ > r\text{Ca}^{2+} \approx r\text{K}^+ > r\text{Mg}^{2+}$
	Ânions	$r\text{Cl}^- > r\text{HCO}_3^- > r\text{SO}_4^{2-}$
Junho/2012:	Cátions	$r\text{Na}^+ > r\text{Ca}^{2+} > r\text{Mg}^{2+} \approx r\text{K}^+$
	Ânions	$r\text{Cl}^- > r\text{HCO}_3^- > r\text{SO}_4^{2-}$

Tabela 4.16 - Concentrações (em mg/L) dos íons maiores em nascentes e lago, em dezembro/2011 e junho/2012

Local	Concentrações (mg/L)							
	STD	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	HCO ₃ ⁻
Dezembro/2011								
N1	32,6	2,92	0,48	7,71	2,20	9,20	0,17	11,10
N2	37,2	2,16	0,57	8,39	2,30	9,10	0,00	9,30
L1	34,5	2,12	0,47	9,84	2,40	9,07	0,19	10,85
L2	38,0	2,18	0,63	9,91	2,40	9,05	0,52	10,89
Junho/2011								
N1	29,2	1,90	0,40	5,84	1,20	9,40	0,78	9,91
N2	29,7	1,60	0,52	5,61	1,20	9,80	0,17	7,72
L1	31,6	1,04	0,31	5,84	1,20	9,80	0,69	9,42
L2	33,9	1,18	0,40	5,91	1,20	9,90	0,43	9,73

Tabela 4.17 - Concentrações (em meq/L) dos íons maiores em nascentes e lago coletadas em dezembro/ 2011 Junho/2012

Nº	Concentrações (meq/L)							Σ^+	Σ^-	Erro (%)
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	HCO ₃ ⁻			
	Dezembro/2011									
R1	0,146	0,039	0,335	0,057	0,260	0,004	0,182	0,58	0,45	12,90
R2	0,108	0,047	0,365	0,059	0,257	0,000	0,152	0,58	0,41	17,14
R3	0,106	0,039	0,428	0,057	0,256	0,004	0,178	0,63	0,44	18,31
R4	0,109	0,052	0,431	0,061	0,255	0,011	0,178	0,65	0,44	18,99
	Junho/2012									
R1	0,095	0,033	0,254	0,031	0,265	0,016	0,162	0,41	0,44	3,67
R2	0,080	0,043	0,244	0,031	0,276	0,004	0,127	0,40	0,41	1,14
R3	0,052	0,025	0,254	0,031	0,276	0,014	0,154	0,36	0,45	10,29
R4	0,059	0,033	0,257	0,031	0,279	0,009	0,159	0,38	0,45	8,24

Tabela 4.18 - Estatística dos íons maiores (em mg/L) em nascentes e lago, em dezembro de 2011 e junho de 2012

Parâmetro (mg/L)	Mínimo		Máximo		Média		Desvio padrão		Mediana	
	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12
Ca ²⁺	2,12	1,04	2,92	1,90	2,35	1,43	0,380	0,390	2,17	1,39
Mg ²⁺	0,47	0,31	0,63	0,52	0,54	0,41	0,076	0,086	0,53	0,40
Na ⁺	7,71	5,61	9,91	5,91	8,96	5,80	1,090	0,130	9,12	5,84
K ⁺	2,20	1,20	2,40	1,20	2,33	1,20	0,096	0,000	2,35	1,20
Cl ⁻	9,05	9,40	9,20	9,90	9,11	9,70	0,067	0,220	9,09	9,80
SO ₄ ²⁻	0,00	0,17	0,52	0,78	0,22	0,52	0,220	0,280	0,18	0,56
HCO ₃ ⁻	9,30	7,72	11,10	9,91	10,53	9,20	0,830	1,004	10,87	9,58

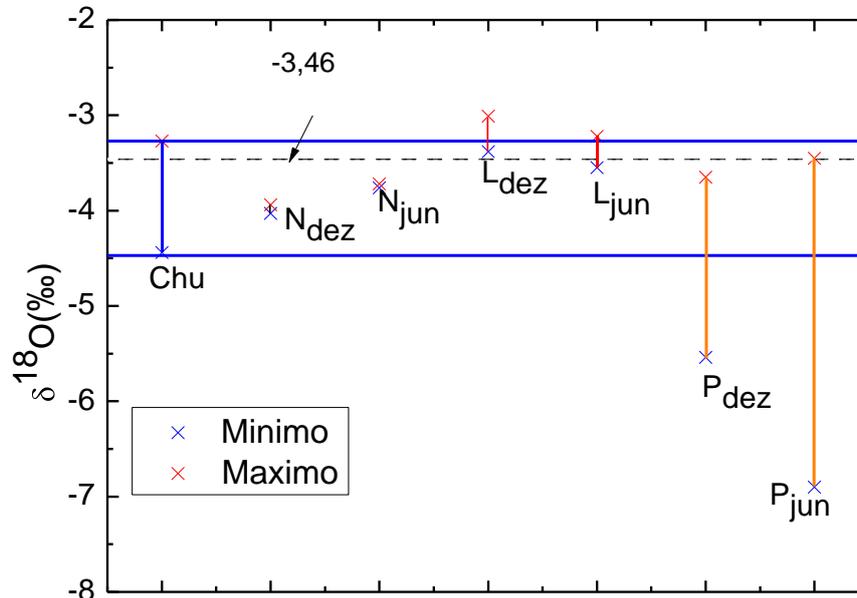
Tabela 4.19 - Estatística dos íons maiores (em meq/L) em nascentes e lago, em dezembro de 2011 e junho de 2012

Parâmetro (meq/L)	Mínimo		Máximo		Média		Desvio padrão		Mediana	
	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12	Dez/11	Jun/12
Ca ²⁺	0,106	0,052	0,146	0,095	0,1200	0,072	0,0190	0,0197	0,110	0,069
Mg ²⁺	0,039	0,025	0,052	0,043	0,0440	0,034	0,0064	0,0074	0,043	0,033
Na ⁺	0,335	0,244	0,431	0,257	0,3890	0,252	0,0480	0,0057	0,396	0,254
K ⁺	0,057	0,031	0,061	0,031	0,0585	0,031	0,0019	0,0000	0,058	0,031
Cl ⁻	0,255	0,265	0,260	0,279	0,2570	0,274	0,0022	0,0062	0,256	0,276
SO ₄ ²⁻	0,000	0,004	0,011	0,016	0,0048	0,011	0,0046	0,0054	0,004	0,012
HCO ₃ ⁻	0,152	0,127	0,182	0,162	0,1730	0,151	0,0138	0,0160	0,178	0,156

4.14 Circulação das águas na Bacia Hidrográfica do Rio da Prata

Oxigênio-18 e deutério foram medidos para identificar a circulação das águas na área. Os valores $\delta^{18}\text{O}$ e de δD mostrados nas Figuras 4.29 e 4.30 são as médias das chuvas em 2012 ($\delta^{18}\text{O} = -3,46\text{‰}$ e $-17,75\text{‰}$) e as faixas de valores nas águas: das chuvas mais intensas em 2012 (Ch), das nascentes coletadas em dezembro/2011 (N_{dez}) e em junho/2012 (N_{jun}); no lago coletadas em dezembro/2011 (L_{dez}) e em junho/2012 (L_{jun}) e nas águas de todos os poços coletadas em dezembro/2011 (P_{dez}) e em junho/2012 (P_{jun}).

Figura 4.29 – Faixas de $\delta^{18}\text{O}$ nas chuvas, nascentes, lago e poços.

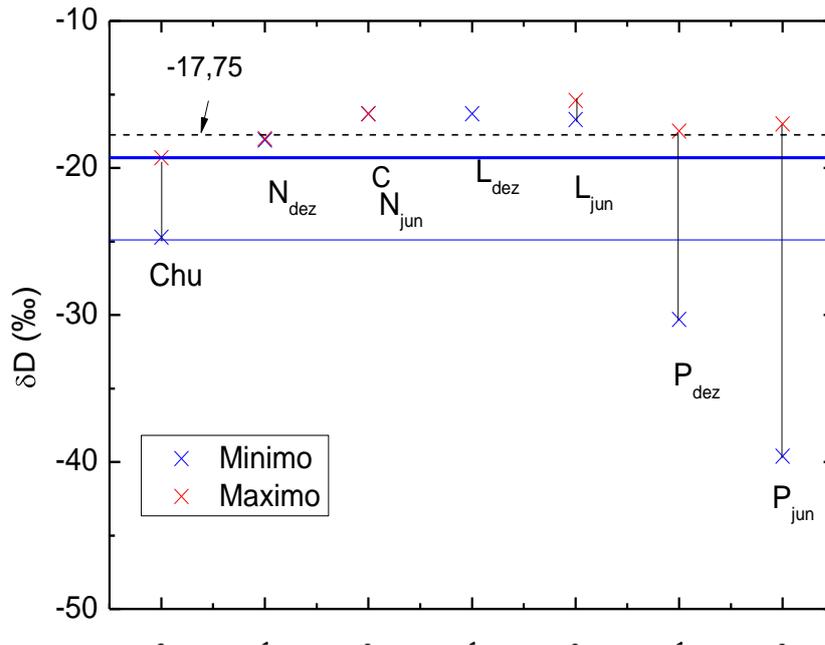


As águas das nascentes têm a composição isotópica média das águas das chuvas mais intensas e as do lago têm os valores mais altos por efeito do processo de evaporação. Este processo não muda muito os valores isotópicos em relação aos das águas das nascentes porque a retirada da água do lago, por bombeamento para a barragem do Batatã, induz a recarga dele com água das nascentes. Resultados idênticos mostram as medidas deutério (Figura 4.30).

As águas amostradas nos poços têm as mais largas faixas de valores nas duas coletas; observa-se que parte dos valores está na faixa das chuvas mais intensas em 2012; ou seja, o sistema aquífero por eles explotado é recarregado por este tipo de chuva.

Valores de $\delta^{18}\text{O}$ e de δD abaixo do das chuvas mais intensas em 2012 foram encontrados em amostras dos seis poços (P2, P6, P8, P13 e P14). Estas medidas em nascentes e lago mostram que os menores valores estão nas nascentes e os maiores no lago, indicando evaporação das águas.

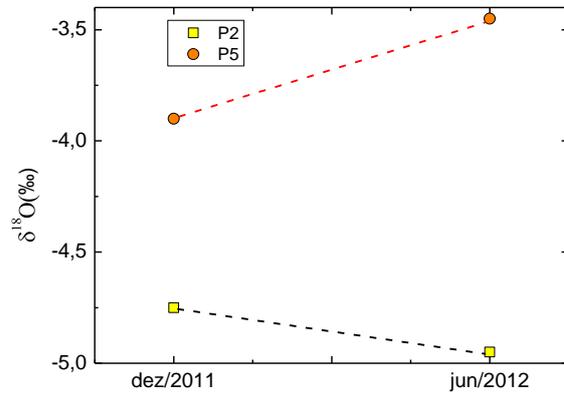
Figura 4.30 – Faixas de $\delta^1\text{D}$ nas chuvas (Chu), nascentes, lago e poços



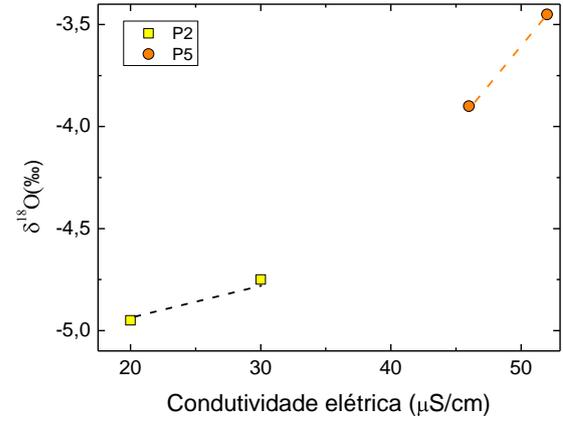
As águas com os mais elevados valores de condutividade elétrica, amostradas em P3, P10, P11 e P12 são recargas recentes, sem indicação de mistura com águas pré-modernas. Estes resultados podem ser identificados pela presença, em profundidade, de lente de argila que limita o fluxo na vertical e favorece reações geoquímicas.

Comparando as medidas de $\delta^{18}\text{O}$ e δD observa-se que os mais baixos valores estão nas nascentes e os mais baixos no lago, indicando evaporação das águas.

δD em $\delta^{18}\text{O}$ em amostras dos poços P2 e P5, os mais próximos do lago, coletadas em dezembro/2011 e junho/2012 indicam interação lago/aquífero somente no poço P5 (Figura 4.31); Embora estes poços estejam no mesmo aquífero, é provável que exista lente argilosa entre eles mudando suas condutividades elétricas.

Figura 4.31 - $\delta^{18}\text{O}$ em amostras dos poços P2 e P5: (a) em dezembro/2011 e junho/2012. (b) versus CE

(a)



(b)

5 CONCLUSÃO

As medidas de oxigênio-18 e deutério em águas coletadas na Bacia Hidrográfica do Rio da Prata, em poços, cacimba, nascentes, lago e de chuva permitem caracterizar as águas nos diferentes sistemas de armazenamento.

A formação das chuvas na área ocorre sem marcante evaporação das gotas durante as precipitações pluviométricas, como mostram as medidas de oxigênio-18 e deutério nas águas de chuva, que produziram uma Reta Meteórica Local com os parâmetros característicos da Reta Meteórica Mundial. Os valores médios mensais destes isótopos nas chuvas mostram forte efeito de quantidade, que se caracteriza por valores mais baixos nas chuvas de maior volume.

A recarga dos sistemas aquíferos durante o período chuvoso de 2012 é identificada pela diferença entre os valores das medidas isotópicas em amostras de 14 poços coletadas em junho de 2012, no final do período chuvoso, e os da coleta de dezembro de 2011, no final do período seco.

A recarga varia espacialmente; em parte das amostras as mudanças isotópicas foram relativamente maiores indicando um sistema de aquíferos. Parte dos poços explora águas recarregadas pelas chuvas mais intensas; destes, parte têm água de chuvas anteriores a 2012 e nos outros os valores isotópicos são os das chuvas mais intensas em 2012. As nascentes são exutórios deste sistema recarregado com as chuvas mais intensas.

Outro grupo de poços explora água de recarga mais rápida, recebendo água das chuvas de todas as intensidades, o que mostram os valor isotópicos na faixa encontrada nas águas de chuva.

As amostras do lago mostram o efeito do processo de evaporação tendo os mais elevados valores isotópicos. No entanto, o bombeamento da água do lago para o reservatório do Batatã induz a recarga pelas nascentes, diminui a permanência da água no lago, diminuindo o efeito da evaporação, como mostra a, relativamente pequena, diferença entre as medidas isotópicas no o lago e nas nascentes.

As medidas hidroquímicas mostram características gerais dos sistemas armazenadores de água na Bacia Hidrográfica do Rio da Prata, em poços, cacimba, nascentes e lago no rio.

O efeito da presença de aerossóis marinhos na área, localizada em região costeira, é mostrado pelas águas cloretadas sódicas explotadas nos poços, nas nascentes e no lago, nas duas coletas.

Uma diferença entre armazenamentos subterrâneos é indicada pelas medidas de condutividade elétrica que separam as águas em dois sistemas aquíferos; um com águas com valores abaixo de 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e outro com valores acima de 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O primeiro sistema também separa poços com valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD mais baixos do que nas chuvas de mais intensas em 2012 e outro com valores que refletem mistura de recarga do período chuvoso com águas de chuvas anteriores a 2012.

Portanto, as medidas isotópicas mostram que a recarga da reserva de água subterrânea não é homogênea, porque estas reservas estão armazenadas em um sistema composto de dois aquíferos.

A interação entre as águas subterrâneas e superficiais só foi identificada isotopicamente em um poço porque as águas no lago eram neste período alimentadas exclusivamente pelas águas oriundas das nascentes, que são águas subterrâneas.

Toda a área é vulnerável à contaminação das reservas subterrâneas por que recebem águas de chuva que escoam superficialmente em toda a Bacia Hidrográfica em cada período chuvoso anual e solo é friável.

As medidas isotópicas convergem para validar o modelo de circulação aqui proposto com base também em dados hidroquímicos.

REFERÊNCIAS

- ABAS - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. 2007. Disponível em: <<http://www.sacrahome.com.br/centerpoços/ag.>>. Acesso em: 20 fev. 2012.
- ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Avaliação dos Recursos Hídricos Subterrâneos e Proposição de Modelo de Gestão Compartilhada para os Aquíferos da Chapada do Apodi, entre os Estados do Rio Grande do Norte e Ceará.** V. IV – Hidrogeoquímica, Vulnerabilidade dos Aquíferos e Riscos de Contaminação. Brasília: ANA, SIP, 2010.
- ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: informe 2012.** Ed. Especial, Brasília: ANA, 2012.
- ALVES, L. M. C. **Qualidade da água de múltiplos usos na Microrregião de Itapecuru-Mirim-MA.** 2010.97 f. Tese (Doutorado em Medicina Veterinária) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Campus de Jaboticabal, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2010.
- ANDRADE, E. M.; AQUINO, D. N.; CRISOSTOMO, L. A.; RODRIGUES, J. O.; CHAVES, L. C. G. Similaridade da composição hidroquímica das águas freáticas do perímetro irrigado do Baixo Acaraú, Ceará, Brasil. **Revista Agro-Ambiental**, v. 4, n. 1, p. 11-19, 2010.
- ANDRADE, T. S.; MONTENEGRO, S. M. G. L.; MONTENEGRO, A. A. A.; RODRIGUES, D. F. B. Variabilidade espaço-temporal da condutividade elétrica da água subterrânea na região semiárida de Pernambuco, Campina Grande-PB, Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 165, n. 5, p. 496-504, 2012.
- ASC - ALIANÇA SOCIAL CONTINENTAL. **As mulheres em defesa da água como direito humano fundamental.** São Paulo. p.5 – 6, 2004.
- AZEVEDO, J. H. **Avaliação dos mecanismos de recarga natural e estabilidade hidroquímica em aquíferos rasos, Sul do Estado de Tocantins.** 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências IG, Universidade de Brasília – UnB. Brasília, 2012.
- BATISTA, J. R. X.; SANTIAGO, M. M. F.; FRISCHKORN, H.; MENDES FILHO, J.; FORSTER, M. Isótopos ambientais na Água Subterrânea de Picos - PI. In: X CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 9., 1998, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABAS, 1998. p. 1-10.
- BEGELEISEN, J. The effects of isotopic substitutions on the rates of chemical reactions. **J. Phys. Chem.** 56: p. 823-828. 1952.
- BLANK, D. E.; SZCZEPANIAK, R. F.; ALMEIDA, M. T.; SCHAUN, C. D.; VIEIRA, J. G. Caracterização físico-química e microbiológica de água de poços rasos do Bairro Três

Vendas, Pelotas-RS. In: XIX CIC, XII ENPOS, II MOSTRA CIENTÍFICA, 11., 2010, Pelotas. **Anais...** Pelotas: UFPel, RS, 2010.

BRAUNA, A. E. A. **Estudo de viabilidade de mudança de captação para o sistema de abastecimento do Porto do Itaqui.** (CAEMA) – São Luís/MA, 2000.

BRITO, L. T. L.; SRINIVASAN, V. S.; SILVA, A. S.; GHEYI, H. R.; GALVÃO, C. O.,; HERMES, L. C. Influência das atividades antrópicas na qualidade das águas da bacia hidrográfica do Rio Salitre. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 9, n. 4, out./dez. 2005.

CAEMA - COMPANHIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO MARANHÃO. **Relatório anual da qualidade da água produzida pelo sistema de abastecimento de água de São Luís e São Jose de Ribamar.** 2010. São Luís, 2010.

CAMDESSUS, M.; BADRÉ, B.; CHÉRET, I. et al. **Água: oito milhões de mortos por ano: um escândalo mundial**; tradução Maria Ângela Villela. Rio de Janeiro: Bertrand, Brasil, 2005. 270 p.

CARNEIRO, C. E. C. D.; SANTIAGO, M. M. F.; FRISCHKORN, H.; MENDES FILHO, J.; FORSTER, M. Oxigênio-18, Deutério e Condutividade elétrica para caracterização da água subterrânea no vale do Gurguéia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10. São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABAS, 1998. p. 95-114.

CASTRO, A. C. L.; SANTOS, M. C. F. V.; PINHEIRO JR, J. R.; GOMES, L. N.; ALCÂNTARA, E. H. **Projeto de desenvolvimento sustentável do Bacanga.** 2002. 48f.

CASTRO SOUSA, J. K. **Avaliação de impactos ambientais causados por metais-traço em água, sedimento e material biológico na Baía de São Marcos, São Luís – Maranhão.** 2009. 75 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

CLARK, I. D. & FRITZ, P. **Environmental isotopes in hydrogeology.** Lewis Publishers. New York, 1997. 328p.

CAUDIO, P. O. Águas subterrâneas – Fontes legais e seguras de abastecimento. **Caderno técnico nº 5**, 109p. ABAS. 2012.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 357, de 17 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação de corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, 23 p. 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 396, de 03 de abril de 2008.** Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências, 11 p. 2008.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 430, de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a **Resolução 357, de 17 de março de 2005**, p.89. 2011

- COSTA FILHO, W. D.; SANTIAGO, M. M. F.; COSTA, W. C.; e MENDES FILHO, J. Caracterização Química e Isotópica das Águas Subterrâneas na planície do Recife/PE – Brasil, Montevidéu. In: 4º CONGRESSO LATINOAMERICANO DE HIDROLOGIA SUBTERRÂNEA, 3., 1998, Montevidéu. **Anais...** Montevidéu: Associação Latino-americana de Hidrologia Subterrânea, 1998. V.2, p. 1053-1067.
- COSTA, I. Y. L.; SANTOS, C. A. G.; NÓBREGA, R. L. B. Análise físico-química da água de chuva na cidade de João Pessoa para uso não potável, MG. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE CAPTAÇÃO E MANEJO DE ÁGUA DE CHUVA, 6., Belo Horizonte. **Anais...** 2007.
- CRAIG, H. Isotopic variations in meteoric Waters. **Science**, New York, v. 133, p. 1702 – 1703. 1961a.
- CRIG, H. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. **Science**, New York, v.133, p.1833-1834, 1961b.
- DANSGAARD, W. Stable isotopes in precipitation. **Tellus**, v.16, n. 4, p. 136. 1964.
- DIAS, J. P. R. V. **Composição isotópica de oxigênio e hidrogênio da precipitação e sua relação com as águas subterrâneas na cidade de São Paulo**. 2005. 98f. Dissertação (Mestrado em meio ambiente) -Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 2005.
- DIAS, F. S. **Estudo do aquífero carbonático da Cidade de Barroso - Uma contribuição à Gestão do Manancial Subterrâneo**. 2009. 82 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- DIAS, L. J. **Síntese de evolução geoambiental da Ilha do Maranhão, São Luís, 26 de dezembro de 2009**. Disponível em: file://E:Geografando-SÍNTESE DA EVOLUÇÃO GEOAMBIENTAL DA ILHA DO MARANHÃO.htm. Acesso em: 03 de ago. 2012.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília, 286p. 2ª edição, 2006.
- FAÉ, A. **Solos Lateríticos, 2011**. Disponível em: <E:\Solos lateríticos (Oxisols). mht>. Acesso em: 06 ago. 2012.
- FARIAS FILHO, M. S. Caracterização geoambiental da área de Proteção Ambiental da Região do Maranhão, São Luís/MA. In: FORTES, R. **Área de Proteção Ambiental do Maranhão: subsídios ao manejo e à Educação Ambiental**. São Luís: FAPEMA, Café & Lápis, 2010, 155 p.
- FEITOSA, A. C. **Dinâmica dos processos geomorfológicos da área costeira a nordeste da Ilha do Maranhão**. 1996. 102 f. Tese (Doutorado em meio ambiente) – UNESP, Rio Claro, 1996.
- FORTES, R. **Área de Proteção Ambiental do Maranhão: Subsídios ao manejo e à Educação Ambiental**. 1. ed. São Luís: Raimunda Nonata Fortes Carvalho Neta (org.), FAPEMA, Café e Lápis 2010.149 p.

- FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M. M. F. e TORQUATO, J. R. Dados isotópicos e hidroquímicos da porção oriental da Bacia Potiguar. *In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS*, 1988, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABAS, 1988. P. 144-153.
- FRISCHKORN, H. & SANTIAGO, M. M. F. Paleoáguas em bacias sedimentares do Nordeste. *In: 1º CONGRESSO MUNDIAL INTEGRADO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS*. 7., 2000, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: ABAS, 2000.
- FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M. M. F. e BRASIL, R. Aspectos Hídricos do Cariri, CE. *In: SIMPÓSIO SOBRE A BACIA DO ARARIPE E BACIAS INTERIORES DO NORDESTE*, 1990, Crato. **Anais...** Crato: Ed. DNPM, 1990. p. 99-110.
- FRITZ, P. & FONTES, J. Ch. **Handbook of Environmental Isotope Geochemistry**. Eds Fritz, p. & FONTES, J. Ch. Oxford : V.1- The Terrestrial Environment, A. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Oxford, v.1, 1980. 545 p.
- FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. FUNASA. **Manual de Projeto e Construção de Poços Tubulares Profundos. Maio, 2004**. Disponível em: <www.perfuradores.com.br>. Acessos em: 31 mai. 2012.
- GAT, T. J. R.; MAZOR, E.; MERCADO, A. Potential Applications of isotope and Geochemical Techniques to the Hydrological Polems of North-Eastern Brazil. **Relatório de Atividades** 1968. Apresentado à comissão Nacional de Energia nuclear e à Sudene. 23p. 1968.
- GAT, J.R. & MATSUI, E. 1991. Atmospheric water balance in the Amazon Basin: an isotopic evapotranspiration model. **J. Geophys. Res.** 96: 13179 – 13188.
- GEYH, M. A.; STUTE, M.; FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M. M. F. **Contribuição para a história climática do nordeste do Brasil. 20 anos de Cooperação Científica Tecnológica Brasil – República Federal da Alemanha** – Ed. KFA, 159-165, 1991.
- GOMES, D. F.; FRISCHKORN, H.; SÁ FREIRE, J. S. **Medidas de $\delta^{18}\text{O}$ e Hidroquímica de águas superficiais e subterrâneas no estudo da interação Rio – Aquífero, na região de Limoeiro do Norte – Baixo Jaguaribe – CE. Fortaleza**, v.21, n.1, p. 93-109, 2007.
- GRANJEIRO, M. L.; SANTIAGO, M. M. F.; SILVA, C. M. S. V.; MENDES FILHO, J.; FRISCHKORN, H.; VERÍSSIMO, L. S. Caracterização isotópica e hidroquímica das águas subterrâneas da bacia sedimentar Lavras da Mangabeira, Ceará. *In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS*, 17., 2007, São Paulo, 17., 2007, São Paulo. **Anais...**São Paulo: ABAS, 2007.
- HIRATA, R.; ZOBY, J. L. G.; OLIVEIRA, F. R. Água subterrânea: Reserva estratégica ou emergencial. Universidade de São Paulo, **Instituto de Geociências**, p. 149-161, 2006.
- IAEA - AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA ATÔMICA. Statistical Treatment on the Environmental Isotope Data in Precipitation. **Technical Reports Science**, nº 206. 1981.

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Plano de gestão ambiental**: Área de Proteção Ambiental. Brasília: IBAMA, 1999.

IFMA – INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA: Campus São Luís-Maranhão. Projeto de recuperação Ambiental da Mata Ciliar do Rio da Prata. **Relatório Técnico Final 2009**. São Luís, 2009.

INMET – INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **Boletim agroclimatológico mensal, 2012**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br>>. Acesso em: 10 ago. 2012.

LEAL DE BRITO, A. **Oxigênio-18 e deutério traçadores do sistema de aquíferos na Bacia Sedimentar do Araripe**. 2012. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

LEBAC, **Laboratório de Estudos de Bacias Hidrográficas**. São Luís: UFMA, 2010.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e tratamento de água**. Campinas, SP: Átomo, 2005. 433p.

LOGAN, J. **Interpretação de análises químicas da água**. US. Agency for Int. Devel., Recife, 67p. 1965

LUCENA, S. C. B. **Estimativa da recarga de aquíferos para gestão de águas superficiais e subterrâneas: aplicação em uma área urbana costeira**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande-PB, Campina Grande, 2007.

MACÊDO, L. A. A. **Gestão das águas do Maranhão**. São Luís: UNICEUMA – Centro Universitário do Maranhão, 2005. 165 p.

MACHADO, J. L. F.; FREITAS, M. A.; BRÁULIO, R. C. Evolução hidroquímica dos aquíferos no Oeste Catarinense, SC. *In*: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 9., 2002, Florianópolis – SC, Brasil. **Anais...** Florianópolis: ABAS, 2002.

MAJOUR, M. Fractionnement en oxygène 18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur. **J. Chim. Phys.** 10. p.1423-1436. 1976

MALDANER, C. H. **Recarga de aquífero em área urbana; Estudos do caso de Urânia – SP**. 2010. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

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: Ed.Oficina de textos, 2009. 139 p.

MATSUI, E. **Medidas da variação natural da relação D/H em amostras de água**. 1970. Dissertação (Mestre em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1970.

McKENZIE, J. A. Carbon isotopes and productivity in the lacustrine and marine environment. *In*: STUMM, W. (Ed.). **Chemical processes in lakes**. New York: Wiley, 1985. P. 99-118.

MENDONÇA, L. A.; FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M. F. e MENDES FILHO, J. Estudo da conexão hidráulica dos aquíferos Rio da Batateira e Missão Velha por análise isotópica e de condutividade elétrica. *In*: SIMPÓSIO SOBRE A BACIA DO ARARIPE E BACIAS INTERIORES DO NORDESTE, 2., 1997. Crato, **Anais...Crato**, 1997, p. 9.

MESQUITA, B. A. **Variação espacial e temporal da qualidade da água no aquífero Missão Velha**. 2010. 55 f. Monografia (Graduação em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**, 3 ed. New York: McGraw – Hill, 1334 p. 1991.

MS - MINISTÉRIO DA SAÚDE. 2004. **Portaria 518, de 25 de março de 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. 2004, 33p.

NASCIMENTO, S. A. M. & BARBOSA, J. S. F. Origem da Água Subterrânea do Alto Cristalino de Salvador, Bahia. **Rev. de Geociência**, Salvador, v. 22, nº 1, p. 86-95, 2009.

NEGRÃO, F. I. **Hidrogeologia do Estado da Bahia; qualidade, potencialidade, vulnerabilidade e grau de poluição**. 2007. 174 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto Universitário de Xeoloxia Isidro Parga Pondal, Universidade de Corunã, 2007.

NEPOMUCENO, F. C. S. **Caracterização e classificação de águas de abastecimento de origem subterrânea dos Sistemas Paciência I, Paciência II e Sacavém – São Luís/MA, através dos íons predominantes e índices hidroquímicos**. 2000. 75 f. Monografia (Graduação em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2000.

NERES, A. O.; LIMA, L. A.; CARDOSO, C. L.; ALVES, L. F.; MENEZES, J. M. Utilização do Sistema de Informação Geográfica na caracterização hidrogeoquímica de aquíferos costeiros – Estudo de caso: Distrito de Tamoios, Cabo Frio – RJ. *In*: XV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO – SBSR, 5., 2011, Curitiba. **Anais...** Curitiba: INPE 2011. p. 3764.

NUGEO - NÚCLEO GEOAMBIENTAL. Diagnóstico ambiental da Bacia Hidrográfica do Rio Itapecuru. UEMA, 2010.

NUGEO - NÚCLEO GEOAMBIENTAL. Laboratório de Meteorologia, Universidade Estadual do Maranhão. **Informativo Climático**, São Luís/MA. UEMA, 2012.

NUNES, A. T. S. A. **Água: o bom uso começa em casa**. 2004. 24f. Monografia (Especialização em Educação Ambiental) – Universidade Estadual do Maranhão, São Luís, 2004.

PACHECO, W. L. **Águas subterrâneas do Distrito Federal – efeito de sazonalidade e características associadas aos isótopos de Deutério, oxigênio e carbono**. 2012.

Dissertação (Mestrado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

PEIXOTO, J. P.; OORT, A. H. Le cycle de l'eau et le climat. **La Recherche-Special: L'eau**, v.21, p. 570-579, 1990.

PEREIRA, L.; SANTIAGO, M. M. F.; MENDONÇA, L. A. R.; FRISCHKORN, H.; LIMA, J. O. G. MENDES FILHO, J. Medidas Hidroquímicas e Isotópicas em águas subterrâneas que abastecem o Município de São Luís – Maranhão. **Revista Águas Subterrâneas**, São Paulo, v.18, p. 103-118, 2004.

PEREIRA, L. **Caracterização Isotópica e Hidroquímica das Águas Subterrâneas da Ilha de São Luís/Ma - Brasil**. 2002. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2002.

PINHEIRO JUNIOR, J. R.; COSTA, L. A.; SANTOS, M. C. F. V.; GOMES, L. N. Análise temporal da paisagem do Parque Estadual do Bacanga utilizando Imagens dos Satélites SPOT-3 e CBERS-2. SC. In: XIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO. 4., 2007, Florianópolis. **Anais...**Florianópolis: INPE, 2007. p.1023-1030.

PINTO, N. L. S.; HOLTZ, A. C. T.; MARTINS, J. A. M.; GOMIDE, F. L. S. **Hidrologia Básica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1976. 267 p

POHLING, R. **Reações químicas na análise de águas**. Fortaleza: Arte Visual Gráfica e Editora - ME, Fortaleza, 2009. 331 p.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas doces no Brasil: Capital ecológica, uso e conservação**. 3ed. Escrituras Editora. São Paulo: 2006. 748 p.

REBOUÇAS, A.C. **Importância da água subterrânea**. In: Feitosa, F.; Manoel Filho, J.; Feitosa, E. C. e Demétrius, J. G. A. **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações**. Rio de Janeiro. CPRM: LABID, 2008, 812 p.

RODRIGUES, T. L. N. *et al.* (Org) Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: São Luís, Folha SA-23-2-A, Cururupu Folha SA-23-X-C, escala 1:250.000, Brasília: **CPRM**, 1994, 185 p.

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

SAD, C. F. **Projeção cartográfica: Universal de Mercator –UTM Datum Horizontal**, 1969.

SALATI, E.; GUSMÃO, G. A.; MATSUI, E.; CARVELLINI, A. Estudo preliminar das concentrações de ¹⁸O e D em águas do Nordeste Brasileiro. CENA. **Boletim Científico**, BC – 1971, 30 p.

SALES, H. B. & GOUVEIA, S. T. **Manual de técnicas analíticas para análise de águas**, Laboratório de Química Ambiental- LAQA. – UFC, 1997. 50 p.

SANTIAGO, M. M. F.; FRISCHKORN, H. & SEREJO, A. N. Estudos Isotópicos das Águas do Cariri. In: VI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 9., 1990, Porto Alegre. **Anais...**Porto Alegre: ABAS, 1990. v. 1. p. 338-343.

SANTIAGO, M. F.; SILVA, C. M. S.; MENDES FILHO, J. and FRISCHKORN, H. Characterization of groundwater in the Cariri (Ceará/Brazil) by environmental isotopes and electric conductivity. **Radiocarbon**, v.39, n. 1, p. 49–60, 1997.

SANTIAGO, M. M. F.; FRISCHKORN, H.; SALES NETO, P. e MENDES FILHO, J. The recharge mechanisms in an alluvial aquifer zone in northeast Brazil. **Groundwater.**, v. 39, n. 1, p. 18-23, jan. 2001.

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: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS e XVII ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS, 16., 2010, São Luís. **Anais...** São Luís: ABAS, 2010.

SANTOS, A. C. Noções de Hidroquímica. CE. In: **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações**. Coordenadores: Fernando Antônio Carneiro Feitosa / João Manoel Filho. Fortaleza. CPRM / LABHID – UFPE. 1997. p. 81-108.

SANTOS, A. C. Noções de Hidroquímica. In: **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações**. Coordenadores: Fernando Antonio Carneiro Feitosa / João Manoel Filho. Fortaleza-2000. CPRM /LABHID – UFPE. P. 81 – 108.

SILVA, C. M. V.; SANTIAGO, M. F; FRISCHKORN,H. e MENDES FILHO, J. Distinção entre águas dos aluviões e águas profundas nos municípios de Crato e Juazeiro do Norte - Ce. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. **Anais...** Salvador, 25 a 28/08/1996, 75 - 77, 1996.

SILVA, M. F. B.; NICOLETTI, A.; ROCCA, S. C. C.; CASARINI, D. C. P. Uso e qualidade das águas subterrâneas para abastecimento público no Estado de São Paulo, SP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10. 1998, São Paulo. **Anais...** São Paulo, ABAS, 1998.

SILVA, C. M. V.; SANTIAGO, M. F; FRISCHKORN,H. e MENDES FILHO, J. **Distinção entre águas dos aluviões e águas profundas nos municípios de Crato e Juazeiro do Norte - CE**. Anais do IX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Salvador, 25 a 28/08/1996, 75 - 77, 1996.

SILVA, C. M. S. V.; SANTIAGO, M. F.; VASCONCELOS, M. B.; DEMÉTRIUS, M. J. G. A.; FEITOSA, F. A. Medidas de oxigênio-18 usadas para identificar conexão entre água superficial e a água subterrânea, MT. In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10, 2004, Cuiabá. **Anais...** Cuiabá; ABAS, 2004.

SILVEIRA, C. S. & SILVA JÚNIOR, G. C. da. O uso de isótopos ambientais em estudo hidrogeológico no Brasil: Uma Resenha Crítica. **Anuário do Instituto de Geociências** – UFRJ, v. 25, p. 25-43, 2002.

SOARES, L. A. L. **Análise da vulnerabilidade à salinização das águas subterrâneas da Ilha de São Luís - MA.** 2004. Dissertação (Mestrado em Saúde e Ambiente) – Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2004.

SOUSA, S. B. Sistema Aquífero da Ilha do Maranhão. CE. *In*: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 11., 2000, 1º CONGRESSO MUNDIAL INTEGRADO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 8., 2000, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: ABAS, 2000.

SOUSA, S. B. 2001. **Bases para a proteção e gestão das águas subterrâneas da Ilha de São Luís do Maranhão.** <www.ivdialogo.com/.%5Ctrabalhos%5Cdia1001.pdf>.

SUASSUMA, J. 2008. **O processo de salinização das águas superficiais e subterrâneas no Nordeste.** Disponível em: <<http://www.fundaj.gov.br/docs/tropico/desat/orig2.html>>. Acesso em: mai. 2012.

UREY, H. C. The thermodynamic properties of isotopic substances. Ed. Institute of Nuclear Studies, **University of Chicago**, p. 562 – 581, 1947.

ZOBY, J. L. G. Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. RN. *In*: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 12., 2008, Natal. **Anais...** Natal: ABAS, 2008.