UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

# COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE OXIGÊNIO E HIDROGÊNIO (δ180 e δD) DA PRECIPITAÇÃO E SUA RELAÇÃO COM AS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA CIDADE DE SÃO PAULO

JOÃO PAULINO RELVAS VIEIRA DIAS

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marly Babinski

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO



COMISSÃO JULGADORA

Nome

Presidente:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marly Babinski

Examinadores: Prof. Dr. Ricardo César Aoki Hirata

Prof. Dr. Roberto Ventura Santos

Assinatura

SÃO PAULO 2005



30900016393

# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

# INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

# COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE OXIGÊNIO E HIDROGÊNIO (δ<sup>18</sup>O e δD) DA PRECIPITAÇÃO E SUA RELAÇÃO COM AS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA CIDADE DE SÃO PAULO

João Paulino Relvas Vieira Dias

Orientadora: Profa. Dra. Marly Babinski

# DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO

2005

À minha família, que me apoiou à distância para que eu pudesse realizar este trabalho.

#### AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Marly Babinski, que sempre compreendeu as minhas dificuldades e sempre procurou me orientar da melhor forma possível.

Ao Prof. Dr. Ricardo Hirata, pelas sugestões dadas e por todo o apoio e esclarecimentos proporcionados.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), que viabilizou a execução do projeto (processo n° 02/07202-3) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), a bolsa de estudos concedida ao pesquisador.

Ao Parque de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), na pessoa da sua diretora, Profa. Marta Silvia Maria Mantovani, pela autorização cedida para a construção dos poços de monitoramento naquele parque.

Aos proprietários da Chácara Frade pela autorização na construção dos poços de monitoramento em sua propriedade.

À Hidrogesp, que me facultou o acesso a poços tubulares e permitiu que eu efetuasse a coleta de águas subterrâneas na cidade de São Paulo, imprescindível para o estudo em questão.

Aos funcionários da seção de manutenção do IGc, que me ajudaram na confecção de material necessário à coleta de água de chuva.

Ao Luís Mancini, técnico do Laboratório de Isótopos Estáveis do CPGeo, pelas análises isotópicas de O e H e pela sua disponibilidade de se deslocar à Bahia. Também agradeço aos Professores Dr. António Expedito Azevedo e Dra. Maria do Rosário Zucchi, responsáveis pelo Laboratório de Física Nuclear Aplicada, do Departamento de Geofísica Nuclear do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia (UFBA), pelas análises de H.

Às colegas Juliana Viviani e Veridiana Martins pela ajuda em campo e também por disponibilizarem os dados isotópicos de O e H, inéditos da sua pesquisa, obtidos em amostras de água da SABESP.

Ao Prof. Dr. Ricardo de Camargo, do Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto Astronômico e Geofísico (IAG) da Universidade de São

iv

Paulo, pelos esclarecimentos relativos à climatologia em São Paulo e pelo repasse de dados meteorológicos da estação meteorológica do Departamento de Ciências Atmosféricas do IAG da USP.

# SUMÁRIO

Lista de Figuras			
Lista de Tabelas			
R	Resumo		
Ał	bstract	xiv	
1.	Introdução	1	
	1.1. Apresentação do tema da pesquisa	1	
	1.2. Objetivos	3	
2.	Caracterização do local da pesquisa	4	
	2.1. Localização	4	
	2.2. Aspectos topográficos e geologia regional	5	
	2.3. Hidrogeologia	9	
	2.4. Climatologia	10	
3.	Fundamentos teóricos	19	
	3.1. Isótopos estáveis	19	
	3.1.1. Abundância de isótopos estáveis	19	
	3.1.2. Fracionamento isotópico	22	
	3.1.3. Aplicação de $\delta^{18}$ O e $\delta$ D em estudos hidrológicos	24	
	3.2. Hidrogeoquímica	30	
4.	Materiais e métodos aplicados	34	
	4.1. Pontos de coleta	34	
	4.2. Metodologia de coleta, preparação e conservação das amostras	36	
	4.2.1. Água da chuva	36	
	4.2.2. Água do aqüífero freático	39	
	4.2.3. Água do Sistema Aqüífero Cristalino (SAC) e Sedimentar (SAS)	40	
	4.3. Métodos analíticos	42	
	4.3.1. Isótopos estáveis	42	
	4.3.2. Hidroquímica	43	

•

5.	Apresentação e discussão dos resultados obtidos 4		
	5.1.	Meteorologia	46
	5.2.	Água da chuva	55
	5.3.	Água do aqüífero freático	71
	5.4.	Água dos Sistemas Aqüíferos Cristalino (SAC) e Sedimentar (SAS).	81
6.	Conc	lusões	91
Referências Bibliográficas			93
Anexo 1 – Perfis dos poços de monitoramento			
Anexo 2 – Parâmetros dos poços profundos			

ĸ,

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 2.1	Localização da área de estudo, o Município de São Paulo	. 4
Figura 2.2	Distribuição das grandes unidades litoestratigráficas do Município de São Paulo. Modificado de Atlas Ambiental do Município de São Paulo (Secretaria Municipal do Verde e Meio Ambiente)	) 1 8
Figura 2.3	Localização e zona de influência das massas de ar no verão na América do Sul. mEc = Massa Equatorial Continental; mTc = Massa Tropical Continental;	•
Figura 2.4	mTa = Massa Tropical Atlântica; mPa = Massa Polar Atlântica Localização e zona de influência das massas de ar no inverno na América do Sul. mTa = Massa Equatorial Continental; mTa = Massa Tropical Atlântica; mPa = Massa Polar Atlântica	14
Figura 3.1	Relação entre $\delta^2$ H ( $\delta$ D) e $\delta^{18}$ O na precipitação. Os dados são de valores de	
	médias ponderadas de precipitação monitorada por estações da rede global da IAEA, compilados por Rozanski et al. (1993)	28
Figura 4.1	Mapa do município de São Paulo com os pontos de coleta de água de chuva e subterrânea	35
Figura 4.2	Esquema do sistema coletor de água da chuva para análises de $\delta^{18}$ O e $\delta$ D. O tamanho da mangueira é de 6 m. com $\emptyset \approx 10$ mm	37
Figura 4.3	Sistema de coleta de água da chuva, envolto em papel de alumínio, e proteção de madeira.	27
Figura 4.4	Esquema dos pocos perfurados para a coleta de água subterrânea	37
Figura 4.5	Localização dos poços profundos, onde se realizaram as coletas de águas do Sistema Aqüífero Sedimentar (SAS) e do Sistema Aqüífero Cristalino (SAC) no	40
Figura 5.1	município de São Paulo Correlação entre os valores da precipitação mensal observados na estação	41
	meteorológica do IAG e no coletor instalado no IGc/USP	48
Figura 5.2	Precipitação mensal relativa aos quatro locais de coleta no município de São	-0
Figura 5.2		49
Lighta 2.2	Cuatro locais amostrodos) ///a Motildo (ZL) Terra //ZL) //CD (Terra	
	Grando (ZS)	
	Granue (20)	50

.

Figura 5.4	Temperatura aparente da superfície na cidade de São Paulo, em 03/09/1999	9
	às 09:57h. Modificado de Atlas Ambiental do Município de São Paulo (SVMA	1
	1999)	. 54
Figura 5.5	Relação entre a precipitação e o valor de $\delta^{18}$ O na Zona Norte da cidade de	•
	São Paulo	57
Figura 5.6	Relação entre a precipitação e o valor de $\delta^{18}$ O na Zona Sul da cidade de São	)
	Paulo	58
Figura 5.7	Relação entre a precipitação e o valor de $\delta^{18}$ O na Zona Leste da cidade de	•
	São Paulo	58
Figura 5.8	Relação entre a precipitação e o valor de $\delta^{18}$ O na Zona Oeste da cidade de	ł
	São Paulo	59
Figura 5.9	Relação entre a média da precipitação e a média dos valores de $\delta^{18}$ O nas	
	quatro Zonas da cidade de São Paulo	59
Figura 5.10	Correlação entre a precipitação mensal e os valores de $\delta^{18}$ O nas quatro Zonas	
	da cidade de São Paulo	60
Figura 5.11	Relação entre os valores de $\delta^{18}$ O e $\delta$ D das amostras de água de chuva	
	coletadas na Zona Norte da cidade de São Paulo e a respectiva Reta	
	Meteórica	61
Figura 5.12	Relação entre os valores de $\delta^{18}$ O e $\delta D$ das amostras de água de chuva	
	coletadas na Zona Sul da cidade de São Paulo e a respectiva Reta	
	Meteórica	61
Figura 5.13	Relação entre os valores de $\delta^{18}$ O e $\delta$ D das amostras de água de chuva	
	coletadas na Zona Leste da cidade de São Paulo e a respectiva Reta	
	Meteórica	62
Figura 5.14	Relação entre os valores de $\delta^{18}$ O e $\delta$ D das amostras de água de chuva	
	coletadas na Zona Oeste da cidade de São Paulo e a respectiva Reta	
	Meteórica	62
Figura 5.15	Relação entre os valores de $\delta^{18}$ O e $\delta$ D das amostras de água de chuva	
	coletadas na cidade de São Paulo e a respectiva Reta Meteórica Local	63
Figura 5.16	Correlação entre as médias mensais da temperatura e a média dos valores de	
	$\delta^{18}$ O determinados em amostras de água de chuva coletadas nas quatro	
	Zonas da cidade de São Paulo	64
Figura 5.17	Relação entre os valores de $\delta^{18}$ O e $\delta$ D obtidos em amostras de água de chuva	
	coletadas nos 12 meses do estudo, na cidade de São Paulo	65
Figura 5.18	Relação das médias mensais entre os valores de $\delta^{18}O$ e $\delta D$ obtidos nas	
	amostras de água de chuya, na cidade de São Paulo	66

Figura 5.19	Valores da concentração de fluoreto nas amostras de águas de chuva nos	
	quatro locais de recolha da cidade de São Paulo	69
Figura 5.20	Valores da concentração de nitrato nas amostras de águas de chuva nos	
	quatro locais de recolha da cidade de São Paulo	69
Figura 5.21	Valores da concentração de sulfato nas amostras de águas de chuva nos	
	quatro locais de recolha da cidade de São Paulo	70
Figura 5.22	Valores da concentração de fluoreto nas amostras de águas de chuva nos	
	quatro locais de recolha da cidade de São Paulo	70
Figura 5.23	Valores de $\delta^{18}$ O nas amostras de águas de chuva e de poços superficiais,	
	coletadas na Zona Norte da cidade de São Paulo	73
Figura 5.24	Valores de $\delta^{18}$ O nas amostras de águas de chuva e de poços superficiais,	
	coletadas na Zona Sul da cidade de São Paulo	73
Figura 5.25	Valores de $\delta^{18}$ O nas amostras de águas de chuva e de poços superficiais,	
	coletadas na Zona Leste da cidade de São Paulo	74
Figura 5.26	Valores de $\delta^{18}$ O nas amostras de águas de chuva e de poços superficiais,	
	coletadas na Zona Oeste da cidade de São Paulo	74
Figura 5.27	Relação entre os valores de $\delta^{18}$ O e $\delta$ D das águas da chuva e os das águas de	
	poços superficiais das quatro zonas em estudo na cidade de São Paulo	
	(ZS=Zona Sul, ZN=Zona Norte, ZO=Zona Oeste e ZL=Zona Leste)	76
Figura 5.28	Relação entre os valores de $\delta^{18}$ O e $\delta$ D das águas da chuva e os das águas de	
	poços dos Sistemas Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC) na cidade	
	de São Paulo	83
Figura 5.29	Relação entre os valores de $\delta^{18}$ O e $\delta$ D das águas de poços dos Sistemas	
	Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC) com CE <100 $\mu$ S/cm e com CE	
	≥100 µS/cm, na cidade de São Paulo	87
Figura 5.30	Relação entre os valores de $\delta^{18}$ O e da cota do nível freático das águas de	
	poços dos Sistemas Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC), na cidade	
	de São Paulo	88
Figura 5.31	Relação entre os valores de $\delta^{18}$ O e $\delta$ D das águas de poços dos Sistemas	
	Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC), das águas de chuva, nos	
	quatro locais (Zonas Norte, Sul, Este e Oeste), dos meses de maior	
	precipitação mensal (>150 mm) e das águas da rede de abastecimento da	
	SABESP coletadas nas Zonas Leste e Oeste da cidade de São Paulo	39

# LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1	Valores mensais da temperatura, precipitação e direção do vento, obtidos na	
	Estação Meteorológica do IAG	47
Tabela 5.2	Valores mensais e totais anuais (mm) da precipitação nos quatro locais de	
	coleta no município de São Paulo	48
Tabela 5.3	Diagrama de correlação de Pearson entre os valores de precipitação mensais	
	dos quatro locais de coleta em São Paulo	49
Tabela 5.4	Valores de $\delta^{18}$ O, $\delta$ D e excesso de deutério "d" = $\delta$ D - 8 $\delta^{18}$ O obtidos em	
	amostras de água de chuva provenientes de quatro locais da cidade de São	
	Paulo. Valores em ‰ SMOW	56
Tabela 5.5	Determinações dos ânions em amostras de água de chuva provenientes dos	
	quatro locais de coleta, durante o ano do estudo, na cidade de São Paulo.	
	Valores em mg/L	68
Tabela 5.6	Valores de $\delta^{18}O$ e $\delta D$ obtidos em amostras de água de poços superficiais	
	provenientes de quatro locais da cidade de São Paulo. Valores em ‰	
	SMOW	72
Tabela 5.7	Médias ponderadas dos valores de $\delta^{18}$ O e $\delta$ D determinados em amostras de	
	água da chuva e das médias aritméticas das amostras em poços superficiais.	
	Valores em ‰ SMOW	75
Tabela 5.8	Determinações dos ânions em amostras de água dos poços superficiais dos	
	quatro locais de coleta, de fevereiro a outubro de 2004, na cidade de São	
	Paulo. Valores em mg/L	77
Tabela 5.9	Valores do coeficiente de correlação de Pearson, na Zona Norte, dos íons e	
	δ18Ο	80
Tabela 5.10	Valores do coeficiente de correlação de Pearson, na Zona Sul, dos íons e	
	δ <sup>18</sup> Ο	80
Tabela 5.11	Valores do coeficiente de correlação de Pearson, na Zona Leste, dos íons e	
	δ <sup>18</sup> Ο	80
Tabela 5.12	Valores do coeficiente de correlação de Pearson, na Zona Oeste, dos íons e	
	δ <sup>18</sup> Ο	80
Tabela 5.13	Valores da temperatura, pH, Eh e condutividade elétrica (CE) de águas de	
	poços dos Sistemas Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC)	82
Tabela 5.14	Valores de $\delta^{18}$ O e $\delta$ D medidos em águas de poços dos Sistemas Aqüíferos	
	Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC). Valores em ‰ SMOW	83

#### RESUMO

A cidade de São Paulo, com cerca de 12 milhões de habitantes, é a mais populosa da América do Sul. A grande dificuldade, em áreas tão urbanizadas, é a de quantificar com relativa exatidão, a recarga dos seus aqüíferos. O uso de técnicas isotópicas tem auxiliado nesta empreitada devido ao fato da água subterrânea conservar a assinatura isotópica da água que lhe deu origem. Além da recarga natural pela água da chuva, também é sabido que existe outra recarga, não natural, proveniente de fugas da rede de abastecimento e de esgotos.

A fim avaliar a recarga na cidade de São Paulo foram feitas coletas de amostras de chuva, no período de novembro de 2003 a outubro de 2004, em quatro locais (Zonas Norte, Sul, Leste e Oeste), assim como de águas subterrâneas de poços rasos (até 3 m) das quatro regiões mencionadas, e de poços profundos dos Sistemas Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC) com profundidades variando entre 50 e 350 m, dispersos na cidade. Análises de composições isotópicas de O e H ( $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D), assim como das concentrações de ânions e cátions, foram realizadas nestas amostras.

Os resultados mostraram que a precipitação tem valores de  $\delta^{18}$ O entre 0,9‰ e – 7,8‰, enquanto que os valores de  $\delta$ D se situaram entre 13‰ e -59‰. Estes resultados permitiram traçar a reta meteórica local para a cidade de São Paulo, definida pela equação  $\delta$ D = 8,2 (± 0,3)  $\delta^{18}$ O + 5,8 (± 1,62). As águas coletadas em poços superficiais apresentaram valores entre -4,4‰ e -6,6‰ para o  $\delta^{18}$ O e entre -30‰ e -54‰ para o  $\delta$ D. Para o Sistema Aqüífero Sedimentar (SAS) a variação do valor de  $\delta^{18}$ O é entre -4,8‰ e -7,0‰, enquanto que para o valor de  $\delta$ D essa variação é de -39‰ a -56‰. O Sistema Aqüífero Cristalino (SAC) apresenta valores de  $\delta^{18}$ O entre -5,6‰ e 7,2‰ e valores de  $\delta$ D entre -41‰ e -54‰.

A assinatura isotópica das águas dos poços que captam o aqüífero mais profundo ou seguramente não impactado por eventos de recarga mais recentes (>50 anos), mostra-se similar às chuvas que ocorrem na região. Já os poços localizados em áreas onde a ocupação é mais recente ou mesmo possuem níveis freáticos mais rasos (<60 m) indicaram uma identidade isotópica entre estas águas profundas e as águas da rede de água pública. As águas atualmente extraídas dos poços onde há forte influência da recarga por rede pública mostram que estas são misturas na proporção de 44% e 56% entre as águas da recarga natural e da rede pública, respectivamente.

#### ABSTRACT

São Paulo, with about 12 million inhabitants, is the most populous city in South America. It is difficult to quantify accurately aquifer recharge in such a large urbanized area. Isotopic techniques have been used in recharge studies because groundwater maintains the isotopic signature of the water from which it originated. Besides natural recharge provided by rain, a non-natural recharge comes from leaks in the water supply system and from sewage.

In order to evaluate the recharge in São Paulo, rain samples were collected from November 2003 to October 2004 in four locations (North, South, East and West Zones), as well as groundwater from shallow wells (up to 3 m) from the same areas. Additionally, water samples of deep wells from the Sedimentary Aquifer System (Sistema Aqüífero Sedimentar, SAS) and the Crystalline Aquifer System (Sistema Aqüífero Cristalino, SAC) at depths between 50 and 350 m were collected from widespread locations in the city. Oxygen and Hydrogen isotopic compositions ( $\delta^{18}O \in \delta D$ ), in addition to the anion and cation concentrations, were determined on the samples.

Rain samples showed  $\delta^{18}$ O values between 0,9‰ and -7,8‰, and values of  $\delta$ D between 13‰ e -59‰. These results allowed elaboration the Local Meteoric Water Line (LMWL) for the city of São Paulo as defined by the equation  $\delta$ D = 8,2 (± 0,3)  $\delta^{18}$ O + 5,8 (± 1,62). The water samples from the shallow wells presented values between -4,4‰ and - 6,6‰ for  $\delta^{18}$ O and -30‰ to -54‰ for  $\delta$ D. Water samples from the Sedimentary Aquifer System (SAS) exhibited  $\delta^{18}$ O values between -4,8‰ and -7,0‰, while  $\delta$ D varied between - 39‰ a -56‰. The Crystalline Aquifer System (SAC) showed  $\delta^{18}$ O values between -4,1‰ and -54‰.

The isotopic signatures obtained on waters from deeper aquifers (>150 m) are similar to those determined on rain samples. On the other hand, isotopic compositions of waters from shallower wells (<60 m) indicate a mixture of rain and water leaking from the public supply system. Furthermore, based on the isotopes we can suggest that this mixture is made of 44% from rain water whereas water supply system leaks provide the other 56%.

xiv

#### 1. Introdução

## 1.1. Apresentação do tema da pesquisa

Atualmente, um dos grandes objetivos dos estudos das ciências hidrológicas é a sustentabilidade dos recursos hídricos face ao aumento da procura, da urbanização e da poluição dos recursos existentes. Perto de 50% de toda a água utilizada no mundo para consumo humano e para irrigação, provém de água subterrânea, fazendo com que haja uma ligação entre esta sustentabilidade e a do desenvolvimento humano (Sood, 2003). No entanto, em muitos locais do planeta, os recursos hídricos subterrâneos encontram-se severamente ameaçados, quer por super-exploração, quer por poluição dos mesmos.

A super-exploração dos recursos hídricos subterrâneos acontece em partes do globo onde existe grande necessidade dos mesmos, ou seja, em grandes aglomerados populacionais. A cidade de São Paulo faz parte de um desses locais, onde a grande procura pela água subterrânea e o excesso de poluição são uma ameaça à mesma.

Embora o abastecimento público de água na Bacia Hidrográfica do Alto Tietê seja feito quase exclusivamente por mananciais superficiais, estima-se que aproximadamente 7,9 m<sup>3</sup>/s (249 Mm<sup>3</sup>/a) sejam extraídos dos sistemas aqüíferos da bacía, através de 6.000 a 7.000 poços tubulares em operação, de um universo de mais de 10.000 poços perfurados (Hirata & Ferreira, 2001). É necessário um amplo conhecimento do mecanismo de recarga dos aqüíferos, para poder determinar a quantidade de água que é possível extrair dos mesmos.

A precipitação é a principal fonte de recarga dos aqüíferos, no entanto, na cidade de São Paulo, impermeabilizada pelo excesso de superfície pavimentada e prédios, essa fonte de entrada não tem a sua extensão natural. É também conhecido que a recarga em áreas urbanas está associada a fugas da rede de água e esgoto (Foster *et al.*, 1999; Hirata *et al.*, 2002).

Lerner (1990, 2002) recomenda que qualquer estimativa da recarga de um aqüífero deve ser feita através de técnicas diferentes e independentes, para assim

se poder obter um resultado mais confiável. Métodos baseados na hidráulica do aqüífero (balanço hídrico, flutuação dos níveis de água do aqüífero, e estimativa baseada na lei de Darcy), em técnicas geofísicas e técnicas isotópicas (isótopos estáveis e radiogênicos) são bastante utilizados para estimar recargas de aqüíferos.

Os isótopos em geral, e os isótopos estáveis em particular, têm um papel complementar, mas crítico, no conhecimento dos processos de recarga e avaliação da sua extensão. Amplamente utilizados nos mais diversos estudos hidrológicos, têm a capacidade de fornecer uma assinatura isotópica para cada um dos diferentes reservatórios de água que constituem o ciclo hidrológico (Clark & Fritz, 1997). Isto deve-se ao fato do fracionamento dos isótopos estáveis ser afetado por processos meteorológicos, sejam eles a evaporação de água dos oceanos, precipitação, re-evaporação, etc., sendo que a intensidade com que estes processos atinge determinado reservatório de água, vai condicionar o seu fracionamento, fornecendo desta forma uma assinatura própria.

O fato da água subterrânea não sofrer influência dos processos meteorológicos, típicos da superfície, permite que seja mantida, sem significativas alterações, a assinatura isotópica da água de recarga (Gat, 1980).

Apesar do ciclo hidrológico ser bastante complexo, existe uma boa correlação nos valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D nas águas naturais. Craig (1961) foi quem verificou esta correlação e também que estes valores se alinhavam segundo uma reta num diagrama com valores de  $\delta^{18}$ O na ordenada e  $\delta$ D na abscissa, em que o valor da reta na intersecção do eixo dos valores de  $\delta$ D é 10 e o declive da mesma é 8. Esta reta ( $\delta$ D = 8  $\delta^{18}$ O + 10 ‰) foi denominada Reta Meteórica Global – Global Meteoric Water Line (GMWL) e se tornou referência mundial. Diferenças relativas aos parâmetros desta reta são observados em muitos locais do mundo, que variam principalmente devido a fatores climáticos, como a origem das massas de vapor, evaporação secundária durante a precipitação e a época do ano em que ocorrem as chuvas. Daí a necessidade de construir retas meteóricas locais (Local Meteoric Water Line – LMWL), para poder estudar quais são os processos

responsáveis por essas diferenças. Na realidade, a reta de Craig (1961) é o resultado da média global de muitas Retas Meteóricas Locais (LMWL).

Em função destas variáveis, qualquer estudo detalhado sobre recarga que utilize  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D deverá definir a LMWL.

#### 1.2. Objetivos

É objetivo deste estudo a caracterização isotópica de oxigênio e hidrogênio  $(\delta^{18}O e \delta D)$  da precipitação, da água de aqüífero superficial e da água de aqüífero profundo (Sistema Aqüífero Sedimentar e Sistema Aqüífero Cristalino) no município de São Paulo, ao longo de um ano, visando definir como a água da chuva se comporta no processo de recarga dos aqüíferos de áreas metropolitanas. Para tal foram coletadas amostras destes três tipos de águas e determinados os valores de  $\delta^{18}O e \delta D$  que foram comparados entre si.

Análises hidroquímicas auxiliaram na interpretação dos dados isotópicos de O e H, assim como serviram de indicadores de contaminação dos aqüíferos estudados, por águas de outras fontes (esgoto, rede de distribuição, etc.).

Este estudo permitiu definir a Reta Meteórica Local (Local Meteoric Water Line – LMWL) para a cidade de São Paulo, assim como verificar se essas composições isotópicas dos aqüíferos variam geograficamente e/ou sazonalmente, bem como definirá alguns dos parâmetros que influenciam a sua variação, tais como a temperatura, quantidade de precipitação e proveniência das massas de ar.

3

## 2. Caracterização do local da pesquisa

## 2.1. Localização

A cidade de São Paulo está localizada na porção oriental do Planalto Paulistano, a uma média de 760 m de altitude e a cerca de 45 km do Oceano Atlântico. Tem uma extensão de 1.509 km<sup>2</sup> para uma população residente de aproximadamente 11 milhões de habitantes, tendo assim uma densidade de 6.915 habitantes por km<sup>2</sup> (IBGE, 2001).

A cidade, área do estudo, tem seus limites geográficos compreendidos entre as coordenadas 316 a 362 km (E) e 7345 a 7418 km (N) na unidade Transversal de Mercator (UTM), origem no Equador e Meridiano Central 45° W Gr, acrescidas as constantes 10.000 km e 500 km, respectivamente (Figura 2.1).



Figura 2.1 - Localização da área de estudo, o Município de São Paulo.

#### 2.2. Aspectos topográficos e geologia regional

O município está inserido na bacia hidrográfica do Alto Tietê. A topografia da área urbana é marcada pelas colinas que ladeiam as amplas várzeas dos rios Tietê, Pinheiros e Tamanduateí, e que delimitam um grande número de vales drenados por córregos ou riachos, afluentes destes rios. Na área mais central da metrópole destaca-se um divisor de água, denominado espigão central, que descreve um arco orientado de NW para SE, cujo eixo é ocupado pela Avenida Paulista, e as vias que a prolongam e que possui um desnível máximo de 100m sobre as várzeas do Tietê e do Pinheiro. A cidade expandiu-se de modo radial, ao longo dos principais eixos viários, a partir de um núcleo estabelecido numa colina (ramificação de vertente norte do espigão central) localizado entre o rio Tamanduateí e seu fluente Anhangabaú. A serra da Cantareira, com orientação Leste-Oeste (da qual se destaca, isolado, o pico do Jaraguá, com 1033m de altitude) e o relevo dos morros do reverso do Planalto Atlântico, com alturas superiores a 800 m, que precede a escarpa da serra do Mar, limitam ao norte e ao sul, a área urbana da metrópole.

O arcabouço geológico da cidade de São Paulo é constituído por rochas metamórficas e granitóides, do Embasamento Pré-cambriano. Sobre estas rochas encontram-se os sedimentos cenozóicos da bacia sedimentar de São Paulo. Sobre todas estas unidades, ainda existem ocorrências de depósitos aluviais e coluviais quaternários (Figura 2.2). Em termos de área de exposição, são as unidades magmáticas e metamórficas do embasamento Pré-cambriano as mais expressivas.

## Unidades do Embasamento Pré-cambriano

No Município de São Paulo, as unidades litológicas do Embasamento Précambriano são compostas pelo Complexo Embú, Grupos São Roque e Serra do Itaberaba, e pelas Suítes Graníticas. De acordo com Coutinho (1980) temos as seguintes características das unidades:

#### Complexo Embú

Na porção sul, ocupando uma faixa de afloramentos com direção NE-SW, ocorre o Complexo Embu, formado por xistos, filitos, migmatitos, gnaisses migmatizados e corpos lenticulares de quartzitos, anfibolitos e rochas calciossilicatadas.

#### Grupos São Roque e Serra do Itaberaba

Estes grupos, aflorantes no norte da cidade, são constituídos por rochas metassedimentares e metavulcânicas representadas principalmente por filitos, metarenitos e quartzitos, tendo secundariamente a ocorrência de anfibolitos, metacalcários, dolomitos, xistos porfiroblásticos e rochas calciossilicatadas.

#### Suítes Graníticas

Ocorrem distribuídos por toda a área diversos corpos de granitos. São corpos de diferentes tamanhos, desde batólitos a pequenos *stocks*. Estas rochas granitóides ocorrem na cidade e sustentam relevos de topografia elevada, como a Serra da Cantareira. Por serem rochas resistentes ao intemperismo, sobressaem-se no relevo.

#### Sedimentos cenozóicos

Os sedimentos cenozóicos da Bacia de São Paulo ocupam a porção central e leste da área, e são representados pelas Formações Resende, Tremembé, São Paulo e Itaquaquecetuba (Figura 2.2).

#### Formação Resende

É constituída principalmente por depósitos de leques aluviais (Riccomini, 1989) e ocorrem nas zonas Leste e Sul do Município de São Paulo.

#### Formação Tremembé

Os depósitos desta formação são constituídos por camadas tabulares de argilas e argilas siltosas de coloração preta a cinza esverdeada, ricas em matéria

orgânica, ambas de espessura decimétrica, expostas durante a escavação da Estação Barra Funda do Metrô na Cidade de São Paulo (IPT 1986 *apud* Riccomini *et al.* 1992). Tem espessura total maior que 60m.

## Formação São Paulo

A principal área de exposição desta unidade é na região denominada de "espigão central de São Paulo". São depósitos de sistema fluvial meandrante, constituídos por duas litofácies principais (Riccomini 1989; Riccomini & Coimbra 1992): a primeira, constituída por arenitos grossos, conglomeráticos, com granodecrescência ascendente para siltitos e argilitos; a segunda litofácies é constituída por arenitos de granulação média a grossa, com granodecrescência ascendente para sedimentos arenosos progressivamente mais finos, até siltitos e argilitos.

#### Formação Itaquaquecetuba

Representa uma fase de sistema fluvial entrelaçado na Bacia de São Paulo. É constituída por areias médias a grossas, mal selecionadas, com estratificação cruzada acanalada e tabular de grande porte, apresentando níveis conglomeráticos e lamíticos (Coimbra et al., 1983). Ocorrem estratigraficamente sob os depósitos aluviais holocênicos dos rios Tietê, Pinheiros e Tamanduateí.

#### Sedimentos Quaternários

São coberturas aluviais e coluviais quaternárias, constituídas por areias, argilas e conglomerados. Situam-se ao longo das linhas de água e nas planícies de inundação dos rios existentes na área (Figura 2.2).



Figura 2.2 – Distribuição das grandes unidades litoestratigráficas do Município de São Paulo. Modificado do Atlas Ambiental do Município de São Paulo (Secretaria Municipal do Verde e Meio Ambiente, 2002).

#### 2.3. Hidrogeologia

A cidade de São Paulo situa-se na Bacia do Alto Tietê (BAT), uma unidade hidrológica que engloba os domínios da Bacia Sedimentar de São Paulo (1.452 km<sup>2</sup>) e das rochas pré-cambrianas do embasamento cristalino (4.238 km<sup>2</sup>) que a circundam (DAEE, 1975). Este contexto geológico define, respectivamente, o Sistema Aqüífero Sedimentar (SAS) e o Sistema Aqüífero Cristalino (SAC).

#### Sistema Aqüífero Sedimentar (SAS)

No SAS identificam-se duas unidades: uma associada à Formação São Paulo e outra à Formação Resende, com capacidades específicas (Q/s) médias de 0,48 e 0,91 m<sup>3</sup>/h/m, respectivamente (Hirata & Ferreira, 2001). As Formações Tremembé e Itaquaquecetuba não definem unidades aqüíferas devido à sua pequena representação na área, o mesmo sucede em relação aos depósitos associados aos sedimentos quaternários, que possuem pouca espessura.

O SAS recobre apenas 25% da área da bacia hidrográfica, no entanto é o mais intensamente explorado. Este sistema aqüífero é livre a semi-confinado, de porosidade primária e bastante heterogêneo (Hirata *et al.*, 2002).

#### Sistema Aqüífero Cristalino (SAC)

Tal como acontece em relação ao SAS, o SAC também possui características produtivas diferenciadas dependendo do tipo de litologia. Desta forma, distinguem-se duas unidades, uma associada às rochas metamórficas (Aqüífero de Rochas Metamórficas) e outra associada às rochas granitóides (Aqüífero de Rochas Granitóides), com capacidades específicas médias de 1,3 e 0,2 m<sup>3</sup>/h/m, respectivamente (Hirata & Ferreira, 2001). Na primeira unidade, relacionado às rochas intemperisadas, o aqüífero é de natureza livre, com porosidade granular bastante heterogêneo e com espessura média de 50 m. Sob o manto de intemperismo, ocorre o aqüífero cristalino propriamente dito, onde a circulação da água ocorre por fraturas da rocha. Esta unidade é de caráter livre a semi-livre e fortemente heterogêneo e anisotrópico (Hirata *et al.*, 2002).

O modelo de circulação regional aceito, mostra que as águas das chuvas recarregam os aqüíferos em toda a sua extensão não impermeabilizada. Outra fonte importante de recarga ocorre por fugas da rede pública de abastecimento de água e de coleta de esgoto. A área de descarga das águas dos aqüíferos são as drenagens superficiais. O rio Tietê representa, junto à soleira de Barueri, o ponto de menor potencial hidráulico e onde todas as águas drenadas dos dois sistemas aqüíferos finalmente fluem.

#### 2.4. Climatologia

Para se entender os processos climatológicos da cidade de São Paulo, cuja climatologia é bastante complexa, é necessário compreender os fatores de ordem estática e outros de natureza dinâmica.

Os fatores estáticos são representados pelas condições geográficas que sofrem interferências dos mecanismos atmosféricos (*fatores dinâmicos*).

Quanto aos fatores estáticos, São Paulo possui dois fatos que devem ser destacados: a posição latitudinal e a posição perto do oceano Atlântico, na sua borda ocidental. Está situada entre os paralelos 23° a 24° sul, ou seja, está localizada na zona tropical. A sua latitude (zona temperada) é submetida a um ciclo de estações que, embora suas características estejam sujeitas à variabilidade de intensidade, pode-se dizer que é regular e definido (Nimer, 1989).

Quando o Sol caminha em direção ao zênite, a primavera e o verão sucedem ao inverno; quando se afasta, o outono e o inverno sucedem ao verão. Este ritmo das estações, que tão bem caracteriza a vida nas latitudes médias, torna-se cada vez menos nítido em se aproximando do Equador.

A radiação solar, por sua vez, cria melhores condições à evaporação. Outra pré-condição necessária à evaporação é a existência de superfícies líquidas. Pelo fato da cidade estar a leste do continente e muito próxima do litoral, fica evidente que ela possui uma superfície oceânica à disposição de intenso processo de evaporação e condensação.

As nuvens são formadas, na maioria das vezes, pela ascendência e resfriamento do ar. À medida que o ar é resfriado, a quantidade de vapor de água

que ele pode conter diminui, de modo que o ar ascendente torna-se saturado, daí ocorrendo a condensação, mas não necessariamente na forma de chuvas.

Entretanto, a posição tropical e a proximidade de uma superfície oceânica – com o conseqüente processo de radiação e evaporação intensas – não se explicam por si só a elevada pluviosidade da região. Estes fatores criam apenas pré-condições à precipitação.

De qualquer forma, o ciclo evaporação-condensação-precipitação está estreitamente ligado à radiação de ondas solares, e estas, por sua vez, são tanto mais importantes quanto menor o ângulo de incidência dos raios solares.

A posição na borda oriental do continente sul-americano expõe a área ao fluxo meridional de ar frio oriundo do Pólo Sul sobre as águas quentes do oceano (principalmente no verão). Assegura-lhe ainda maior freqüência de invasão de *Frentes Frias* (KF) - Denomina-se por Frente, à superfície de descontinuidade térmica formada quando se chocam duas massas de ar de temperatura e componentes diferentes. Numa Frente Fria, o ar frio substitui o ar quente; aquela em que o ar frio é substituído por ar quente tem o nome de Frente Quente (WF).

Para que haja condensação não bastam apenas evaporação e vapor de água, torna-se também necessário que o ar contenha núcleos de condensação: 1° os cristais de gelo das nuvens, 2° os íons e 3° as partículas em suspensão. Destes, convém salientar as partículas em suspensão, que são constituídas pelo cloreto de sódio sobre os mares ou próximo às costas, e por poeiras das cidades. Sendo assim, com exceção dos cristais de gelo, a posição próxima ao mar da área de estudo, aliada à sua intensa urbanização, determina certamente uma forte concentração desses núcleos de condensação nas camadas inferiores de sua atmosfera, contribuindo assim, para o acréscimo de chuvas em seu território (Nimer, 1989).

A cidade situa-se próximo da Serra do Mar, que se comporta como um paredão abrupto e contínuo, cujas linhas gerais de seu relevo estão orientadas no sentido WSW-ENE. Este caráter de sua topografia favorece as precipitações, uma vez que ela atua no sentido de aumentar a turbulência do ar pela ascendência orográfica, notadamente durante a passagem das *frentes polares* (massas de

baixa temperatura que deixam o continente antártico e penetram nos oceanos, onde se aquecem e umedecem à proporção que caminham para o trópico, provocando chuvas mais ou menos abundantes).

Apesar de todos os fatores da posição e topografia desempenharem um papel muito importante nos processos de precipitação sobre a área de estudo, seu conhecimento não é suficiente para sua total compreensão. Para isso torna-se indispensável a análise dos fatores dinâmicos, ou seja, a compreensão dos Sistemas de Circulação Atmosférica que atuam nesta região.

O território paulista, devido à sua posição geográfica, é afetado pelas principais correntes de circulação da América do Sul. São elas: as massas tropicais, Atlântica (mTa) e Continental (mTc), polar Atlântica (mPa) e Equatorial Continental (mEc).

Antes da análise do comportamento ao longo do ano, as origens e principais propriedades destas massas de ar, de acordo com Nimer (1989), são:

Massa Equatorial Continental (mEc) – forma-se sobre o continente aquecido onde dominam os ventos fracos do regime depressionário, sobretudo no verão. Nesta época, o continente é um centro quente para onde convergem, de norte e leste, os ventos oceânicos provenientes de massas de ar mais frio, que em terra formam a mEc. Por se tratar de massa constituída por ventos oceânicos, e sujeita à freqüente condensação, a umidade relativa é elevada e a precipitação abundante;

Massa Tropical Atlântica (mTa) – forma-se na região marítima quente do Atlântico Sul, recebendo por isso muito calor e umidade da superfície. O movimento do ar nessa região é determinado pelo anticiclone subtropical, bastante persistente (anticiclones, ou núcleos de alta pressão, são núcleos de pressão onde esta aumenta para o centro, com movimento de ar descendente expandindo-se à superfície). O ar é muito uniforme na superfície, com muita umidade e calor. A presença da corrente marítima (quente) na costa da América do Sul provoca um forte aquecimento, sobretudo no verão, na massa de ar, tornando-a instável.

Massa Tropical Continental (mTc) – com origem na região baixa, quente e árida a leste dos Andes e ao sul do trópico, é oriunda da frontólise (dissipação) na

frente Polar pacífica, cujos ciclones se movem para sudeste ocluindo depois de transpor os Andes. Devido à grande insolação do solstício de verão, a massa possui elevada temperatura e secura. Por isso, dificulta a formação de nuvens de convecção e trovoadas, sendo responsável por tempo quente e seco.

Massa Polar Atlântica (mPa) – origina-se na região polar de superfície gelada, constituída pelo continente antártico e pela banquisa fixa. Dessa zona partem os anticiciones polares que invadem periodicamente o continente sulamericano, com ventos de SW a W. Na sua origem, estes anticiciones possuem forte inversão de temperatura e o ar é muito seco, frio e estável. No entanto, na sua trajetória, ela absorve o calor e umidade colhidos da superfície quente do mar. Este anticicione invade o continente sul-americano entre dois centros de Alta, o do Pacífico e o do Atlântico, segundo duas trajetórias diferentes: uma a oeste e outra a leste dessa cordilheira. A segunda trajetória, que diz respeito à área em estudo, é bem mais freqüentada no verão. É a principal responsável pela precipitação e pelos aguaceiros de grande concentração/hora que, nesta época do ano, ocorrem em São Paulo.

No verão, em virtude do maior aquecimento do continente em relação ao mar, encontram-se enfraquecidos o anticiclone semifixo do Atlântico e o anticiclone da Antártica. A depressão térmica continental (Baixa do Chaco) e a depressão do Alto Amazonas acham-se aprofundadas (Monteiro, 1973). Conseqüentemente, a mTa tangencia o litoral no sudeste brasileiro com ventos de NE a NW. O anticiclone antártico está muito ao sul (além de 65°), o mesmo acontecendo à faixa depressionária circumpolar de onde partem as frentes Polares, agora ao sul de 40°. Os ventos de NE do anticiclone do Atlântico norte, sob o efeito do forte aquecimento terrestre, penetram para o interior do continente, fortalecendo a mEc, a qual se estende por grande parte do território do Brasil (Figura 2.3).



Figura 2.3 - Localização e zona de influência das massas de ar no verão na América do Sul. mEc = Massa Equatorial Continental; mTc = Massa Tropical Continental; mTa = Massa Tropical Atlântica; mPa = Massa Polar Atlântica (Adaptado de Monteiro, 1973).



Figura 2.4 - Localização e zona de influência das massas de ar no inverno na América do Sul.  $m_{4a}^{E_{c}}$  = Massa Equatorial Continental; mTa = Massa Tropical Atlântica; mPa = Massa Polar Atlântica (Adaptado de Monteiro, 1973).

No inverno não existe a depressão continental (baixa do Chaco), o que permite ao anticiclone do Atlântico (mTa), agora com pressão máxima, avançar sobre o continente. O anticiclone frio do Antártico tem suas pressões aumentadas, enquanto a zona depressionária circumpolar estende-se até à latitude média de 35°. No norte do país, a penetração de ventos marítimos para o interior do continente torna-se escassa. Conseqüentemente, a mEc encontra-se enfraquecida e limitada ao vale do Amazonas, não atingindo a região paulistana (Figura 2.4).

Na primavera e outono, a circulação é muito semelhante e apresenta um aspecto intermediário entre a de verão e a de inverno. A penetração dos ventos de leste é bem maior que a de verão e menor que a de inverno, representadas pela mTa.

O conhecimento da circulação geral nas diversas épocas do ano, embora fundamental para a compreensão da meteorologia, não é único. Periodicamente esta circulação geral sofre alterações com a chegada de correntes perturbadas, principalmente, do sul e oeste.

As correntes perturbadas do Sul são representadas pela invasão do anticicione polar (mPa). Como dito anteriormente, estas massas deixam o continente antártico (anticiciones móveis) e penetram nos oceanos onde se aquecem e umedecem rapidamente. Na trajetória a leste da cordilheira dos Andes, a descontinuidade térmica, oriunda do encontro entre os ventos frios da massa polar com os quentes do sistema tropical, constitui a Frente Polar Atlântica (FPA). Condicionada pelo contraste térmico (continente-oceano) e pela orografia, ela progride para o equador por dois caminhos distintos: o da depressão geográfica continental (Chaco), a oeste do Maciço Brasileiro; e o do oceano Atlântico, a leste deste maciço. Em ambos, são notáveis o aquecimento inferior e o aumento da umidade, sobretudo no verão (Nimer, 1989).

No inverno, em virtude do forte gradiente térmico equador-pólo, as massas frias atingem mais facilmente os alísios de SE (lat. 10°S). Na primavera, atingem geralmente o trópico de capricórnio. No verão, em virtude do forte aquecimento do continente, a energia frontal é geralmente muito fraca e o ramo marítimo da frente toma, normalmente, uma orientação NE-SW sobre o oceano, raramente ultrapassando o trópico. No outono as condições para a intensificação de frentes (Frontogênese) já são mais favoráveis, e a FPA normalmente ultrapassa aquele paralelo.

No que diz respeito às correntes perturbadas de Oeste, temos que: de meados da primavera a meados de outono, toda a Região Sudeste é regularmente invadida por ventos de W a NW, trazidos por linhas de instabilidade tropicais (IT). Sua origem está ligada principalmente ao movimento ondulatório que se verifica na Frontogênese da FPA, onde a sucção do ar quente do quadrante norte, em contato com o ar frio polar, dá origem a ciclones a partir dos quais surgem instabilidades tropicais praticamente normais à Frente Fria. No seio de uma linha de IT o ar acarreta, geralmente, chuvas e trovoadas, por vezes granizo e ventos moderados a fortes, com rajadas que atingem 60 a 90 km/h. Quando a FPA inicia o seu avanço para o trópico sob a forma de Frente Fria, surge uma IT com orientação N-S a alguns km de altitude, e caminha para leste, mergulhando no oceano à medida que avança a Frente fria, antecipando-se à mesma. Com o recuo da frente esta IT se desloca para oeste, podendo provocar chuvas no litoral sudeste e em suas proximidades, zonas mais atingidas pelos efeitos de tais fenômenos (Nimer, 1989).

Tais chuvas acontecem, geralmente, no fim da tarde ou início da noite, quando, pelo forte aquecimento diurno, intensifica-se a radiação telúrica e, conseqüentemente, as correntes convectivas. Constituem as chamadas chuvas de verão (chuvas de convergência) que, ao contrário das chuvas frontais (provocadas pela ação direta das frentes polares) que costumam ser intermitentes durante dois, três ou mais dias, duram apenas alguns minutos (Monteiro, 1973).

Também no verão, ocorrem episódios de frentes frias estacionárias por vários dias sobre o Oceano Atlântico, conhecidos como Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), podendo gerar elevados acumulados pluviométricos. Essa zona é descrita como um encontro de diferentes massas de ar. No sul do país, uma massa oceânica, oriunda de latitudes mais altas e relativamente mais seca e fria, esbarra numa outra, mais quente, originária do continente. Dessa conjunção bifurcam-se dois ramais: um toma o rumo sudoeste da Amazônia e o outro quebra

no sentido norte-sul, conquistando o oeste baiano, entra por Goiás, passa pelo Tocantins e pode chegar até o Maranhão e Piauí. A esse estirão agregam-se, a leste, uma massa originária do oceano Atlântico tropical e, a oeste, outra proveniente do Hemisfério Norte. É essa última, mais quente e úmida, que irá trazer água abundante para alimentar as nuvens ao longo da ZCAS (Figueiroa *et al.*, 1994).

Os mecanismos que mantém e originam a ZCAS, não estão ainda totalmente definidos, porém, estudos observacionais e numéricos indicam que esse sistema sofre influência tanto de fatores remotos quanto locais. Aparentemente, as influências remotas, tal como a convecção na Zona de Convergência do Pacifico Sul (ZCPS), modulam o início, duração e localização da ZCAS, enquanto os fatores locais são determinantes para a ocorrência desse fenômeno, ou seja, sem eles o sistema provavelmente não existiria (Kodama, 1992).

Uma das características mais interessantes sobre a ZCAS é a sua persistência. Às vezes a ZCAS fica presente por dias causando precipitação generalizada e, às vezes, até enchentes e deslizamento de encostas em algumas regiões. Outras vezes, a ZCAS se enfraquece e durante alguns dias a convecção é inibida. Entretanto, mesmo durante os períodos em que está ativa, a convecção pode variar de intensidade, com dias que aparecem nublados com alguma chuva ou chuvisco, e outros em que a convecção está bem desenvolvida, com linhas de instabilidade e outros sistemas convectivos organizados que produzem grande quantidade de chuva (Nobre, 1988).

18

#### 3. Fundamentos teóricos

Este capítulo procura dar uma base teórica para se entender de que forma os isótopos permitem compreender o processo de recarga, bem como a origem dessa recarga.

#### **3.1.** Isótopos estáveis

A característica fundamental que define um elemento químico é o número de prótons (Z) no núcleo. Se chamarmos de N o número de nêutrons no núcleo, o número de massa A é dado por: A = Z + N. Ou seja, a soma do número de prótons com o de nêutrons.

Um elemento é primeiramente identificado pelo número de prótons existentes em seu núcleo (número atômico), mas nem todos os átomos de um mesmo elemento apresentam o mesmo número de nêutrons. Essa variação é, precisamente, o que distingue os isótopos.

lsótopos são átomos de um mesmo elemento que diferem entre si quanto ao número de massa (quantidade de prótons e nêutrons no núcleo), motivo pelo qual apresentam propriedades físicas diferentes, mas comportamentos químicos semelhantes. Para a sua notação, escreve-se o número de massa como expoente, antes do símbolo do elemento (exemplos: <sup>18</sup>O, <sup>16</sup>O e <sup>2</sup>H).

Ao contrário dos isótopos instáveis ou radioativos, que têm uma certa probabilidade de decaimento, os isótopos estáveis não se desintegram espontaneamente. Aqueles isótopos (estáveis e radioativos) que ocorrem naturalmente e que são de elementos encontrados em abundância no ambiente (H, O, C, N e S) são chamados de isótopos ambientais. Neste estudo serão usados os isótopos ambientais estáveis do Oxigênio e do Hidrogênio.

#### 3.1.1. Abundância de isótopos estáveis

Tanto o oxigênio como o hidrogênio, contêm um número de isótopos cuja variação em águas naturais são a base de aplicação da metodologia isotópica em hidrogeologia.

Abundâncias isotópicas podem ser definidas pelas suas razões de abundância isotópica. Por razões práticas, como as diferenças entre as amostras e o padrão são normalmente muito pequenas, as composições isotópicas são geralmente dadas como valores  $\delta$ , e com desvio relativo ao valor padrão:

$$\delta = \frac{\mathsf{R}_{\mathsf{amostra}}}{\mathsf{R}_{\mathsf{padrão}}} - 1$$

Onde R é, no caso da água, a razão <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ou <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H.

O padrão aceito para isótopos na água, desde há cerca de 30 anos, é o VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), que é muito próximo do valor de SMOW (Standard Mean Ocean Water) dado por Craig (1961). Este último, de fato, nunca existiu e trata-se de uma água hipotética, cujas razões <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O e <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H foram calibradas em relação ao conteúdo isotópico de uma água coletada e destilada do rio Potomac (NBS-1) e catalogada pelo "National Bureau of Standards" (NBS) como sendo próxima da média das razões isotópicas dos oceanos. Trata-se de uma referência apropriada para as águas meteóricas, uma vez que os oceanos são a base do ciclo meteorológico.

Sendo R a razão de abundância das espécies isotópicas, i.e. <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H e <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, respectivamente, temos:

$${}^{2}\mathsf{R}_{\mathsf{VSMOW}} = (155,75 \pm 0,05) \times 10^{-6}$$
  ${}^{18}\mathsf{R}_{\mathsf{VSMOW}} = (2005,20 \pm 0,45) \times 10^{-6}$ 

<sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H: (Hagemann *et al.*, 1970; De Wit *et al.*, 1980; Tse *et al.*, 1980); <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O: (Baertschi, 1976)

Estas abundâncias são os valores referentes ao padrão VSMOW, definindo o valor de  $\delta$  = 0 na escala VSMOW. Desta forma, os valores de amostras de água são dados como:

$$\delta_{\text{VSMOW}} = \frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{VSMOW}}} - 1$$

Como  $\delta$  é, normalmente, um número pequeno, o valor é dado em ‰ (por mil, equivalente a 10<sup>-3</sup>).

Aplicando aos isótopos de H e O temos, respectivamente, as notações  $\delta D$  (<sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H) e  $\delta^{18}O$  (<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O).

#### Oxigênio

O elemento químico oxigênio tem três isótopos estáveis, <sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O e <sup>18</sup>O, com abundâncias de 99,76, 0,035 e 0,2%, respectivamente (Nier, 1950). Uma vez que concentrações de <sup>17</sup>O são muito menores que as do isótopo mais abundante, portanto, para se obter medições mais precisas das variações, utiliza-se a razão <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ( $\approx$  0,0020).

Valores de  $\delta^{18}$ O apresentam variações naturais de cerca de 100%. O <sup>18</sup>O é muitas vezes enriquecido em lagos (salinos) submetidos a um grau elevado de evaporação, enquanto que a precipitação de alta altitude e clima frio, especialmente na Antártica, tem pouco <sup>18</sup>O. Geralmente no ciclo hidrológico de climas temperados ocorrem variações de valores que não excedem os 30‰.

O valor de  $\delta^{18}$ O é obtido da seguinte forma:

$$\delta^{18}O = \frac{\binom{18}{0}\binom{16}{0}_{\text{amostra}}}{\binom{18}{0}\binom{16}{0}_{\text{padrão}}} - 1 \quad (\%)$$

#### Hidrogênio

O elemento químico é constituído por dois isótopos estáveis, <sup>1</sup>H e <sup>2</sup>H (D ou deutério), com abundâncias de cerca de 99,985 e 0,015, respectivamente, e razão isotópica <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H  $\approx$  0,00015. Esta razão isotópica tem uma variação natural maior, de cerca de 25‰, comparada à variação de  $\delta^{18}$ O, devido à grande diferença relativa de massa existente entre os isótopos de H.

Tal como acontece com o <sup>18</sup>O, altas concentrações de deutério são observadas em superfícies de água com forte evaporação, enquanto baixos conteúdos de deutério são encontrados em zonas polares.

O valor de  $\delta D$  é obtido da seguinte forma:

$$\delta \mathsf{D} = \frac{\binom{2}{\mathsf{H}} + \binom{1}{\mathsf{H}}_{\text{amostra}}}{\binom{2}{\mathsf{H}} + \binom{1}{\mathsf{H}}_{\text{padrão}}} - 1 \qquad (\%)$$

#### 3.1.2. Fracionamento isotópico

De acordo com a química clássica, as características químicas dos isótopos, bem como das moléculas que contêm isótopos diferentes do mesmo elemento, são iguais. No entanto, com uma medição suficientemente precisa (com espectrômetros de massa) observam-se pequenas diferenças no comportamento químico e físico das chamadas moléculas isotópicas. O fenômeno responsável por estas pequenas diferenças é chamado de *fracionamento isotópico*. Pode ocorrer quando existe uma mudança de composição isotópica de um composto, na transição de um estado para outro (água líquida para água em vapor) ou para outro composto (dióxido de carbono para carbono orgânico na planta), ou ainda, pode-se manifestar como uma diferença na composição isotópica entre dois compostos em equilíbrio químico (bicarbonato dissolvido e dióxido de carbono) ou em equilíbrio físico (água líquida e água em vapor).

As diferenças nas propriedades físicas e químicas dos compostos isotópicos (i.e. compostos químicos constituídos por moléculas contendo diferentes isótopos do mesmo elemento) são originadas por diferenças de massa do núcleo atômico. As conseqüências destas diferenças de massa podem ser duas:

- 1. As moléculas isotópicas mais pesadas têm menor mobilidade.
- 2. Moléculas mais pesadas têm, geralmente, maiores energias de ligação.

## Fracionamento Cinético e Termodinâmico

È importante distinguir entre dois tipos de fracionamento: fracionamento cinético e fracionamento termodinâmico. Fracionamento cinético resulta de processos químicos ou físicos irreversíveis, i.e. só num sentido. Um exemplo é a
evaporação de água com retirada imediata do vapor do contato com a água. O segundo tipo, fracionamento termodinâmico (em sistemas de equilíbrio químico ou físico) é basicamente o efeito isotópico envolvido numa reação de equilíbrio (ou termodinâmica).

Nos efeitos isotópicos cinéticos há uma dificuldade adicional já que os processos naturais não são puramente cinéticos ou irreversíveis. Além do mais, fracionamento cinético é de difícil medição em laboratório, porque (1°) irreversibilidade completa não pode ser garantida (parte do vapor de água retornará ao líquido), bem como não pode ser quantificado o grau de irreversibilidade; (2°) a fase ou composto que vai desaparecendo terá uma composição isotópica não homogênia e muitas vezes imensurável, porque o efeito isotópico ocorre na superfície do composto. Por exemplo, a camada superficial de uma massa de água onde ocorre evaporação, pode ficar enriquecida em <sup>18</sup>O e <sup>2</sup>H se a mistura dentro da massa de água não for suficientemente rápida para manter o seu conteúdo homogêneo durante o processo.

Na natureza, os processos de fracionamento isotópico que não são puramente cinéticos (i.e. processos num sentido) são referidos como sendo fracionamentos sem equilíbrio. É o que acontece, por exemplo, com a evaporação de água da superfície do mar e de corpos de água doce: a evaporação não é um processo num sentido (certamente o vapor de água irá condensar), nem um processo em equilíbrio, pois existe uma evaporação líquida.

Por outro lado, fracionamento em equilíbrio pode ser determinado por experimentos laboratoriais e, em certos casos, mostrou uma razoável aproximação entre resultados experimentais e cálculos termodinâmicos.

A condição geral para o estabelecimento de equilíbrio isotópico entre dois compostos é a existência de um mecanismo de troca isotópica. Pode ser um processo físico reversível, como a evaporação/condensação.

### 3.1.3. Aplicação de $\delta^{18}$ O e $\delta$ D em estudos hidrológicos

Relembrando resumidamente o que foi dito anteriormente, sobre os isótopos de Oxigênio e Hidrogênio, pode ocorrer fracionamento isotópico, i.e. a partição de isótopos por processos químicos ou físicos, sendo este proporcional à diferença das suas massas.

Em processos cinéticos, verifica-se que o mais leve, i.e. de menor massa atômica, de dois isótopos de um elemento formará a ligação mais fraca e mais fácil de quebrar. Por exemplo, durante a evaporação de água, o <sup>16</sup>O está concentrado no vapor de H<sub>2</sub>O preferencialmente ao <sup>18</sup>O.

Aplicações práticas de isótopos estáveis, como traçadores, em problemas hidrológicos baseiam-se, de uma forma ou outra, nas características da distribuição de isótopos pesados na atmosfera e nas águas superficiais e subterrâneas. A característica e distinta composição isotópica de águas de diferentes origens geográficas, ou de uma natureza hidrológica diferente, por um lado, e a conservação do conteúdo isotópico da água em aqüíferos, por outro, formam a base de aplicações teóricas. Como regra, águas subterrâneas mudam a sua composição isotópica apenas quando ocorre mistura com outras águas (Gat, 1981).

Em sistemas de baixa temperatura, isótopos estáveis de hidrogênio e oxigênio têm um comportamento conservativo e qualquer interação com o oxigênio e hidrogênio nos materiais orgânicos e geológicos terá um efeito imperceptível nas razões isotópicas da molécula de água (Sidle, 1998).

Os isótopos estáveis, O e H, têm numerosas aplicações hidrogeológicas, devido à sua grande abundância e simplicidade de determinação analítica. Como são parte da molécula de água, constituem traçadores naturais que têm um comportamento químico como o da própria água (Andreo *et al.*, 2004).

Quando a água muda de estado através da condensação ou evaporação, acontece um fracionamento isotópico devido às diferenças, nas pressões do vapor e velocidades de difusão no ar, das diferentes espécies isotópicas da água. O vapor de água em equilíbrio com a água líquida, é empobrecido em espécies isotópicas pesadas em relação à fase líquida (Payne, 1981). Contrastando com o processo de condensação, a evaporação não acontece em condições de equilíbrio. A evaporação na superfície da água do mar produz vapor que não está em equilíbrio com essa água. Numerosas experiências sobre evaporação (Craig et al., 1963; Gat & Carmi, 1970; Mervilat, 1978) verificaram não existir esse equilíbrio em condições naturais.

Quando a água sofre evaporação, as espécies isotópicas mais leves saem, preferencialmente, da superfície, fazendo com que as águas que ficam, se tornem gradativamente enriquecidas em espécies isotópicas mais pesadas.

O fracionamento isotópico é uma reação dependente da temperatura, como prova a correlação existente entre  $\delta^{18}$ O na chuva e a temperatura ambiental (Dansgaard, 1964: Siegenthaler & Oescher, 1980). Logo, quanto mais elevada a temperatura, maior será o conteúdo de isótopos pesados.

Existem outros fatores que determinam a abundância isotópica de uma amostra de água, alguns relacionados com a temperatura, que são (Dansgaard, 1964; Rozanski *et al.*, 1992; Eriksson, 1983; Fritz & Fontes, 1980): umidade atmosférica (quanto mais baixo for este parâmetro, maiores serão as concentrações de <sup>18</sup>O e D na fase de vapor), quantidade de precipitação (quanto maior for a taxa de precipitação, menor serão os conteúdos em isótopos pesados), latitude (maiores latitudes apresentam menores conteúdos de isótopos pesados), e altitude (quanto mais elevado, menor o conteúdo de isótopos pesados).

As maiores mudanças na composição isotópica das águas naturais ocorrem na parte atmosférica do ciclo da água, em águas superficiais que estão expostas à atmosfera. As águas subterrâneas "herdam" as características isotópicas das águas meteóricas e superficiais (Yurtsever & Gat, 1981).

Desde 1960, têm sido cada vez mais aplicadas técnicas isotópicas a estudos hidrológicos (Longinelli & Selmo, 2003). Como exemplos, podem-se citar estudos sobre: dinâmica entre mistura de rios (Krouse & Mackay, 1971), vazamento de canais de irrigação (Sibray et al., 1997), recarga de aqüíferos (Mathieu & Bariac, 1996; Stimson *et al.*, 1993), determinação dos efeitos da evaporação na água subterrânea (Clark & Fritz, 1997; Hendry, 1988), interação de água superficial com água subterrânea (Krabbenhoft *et al.*, 1990). No entanto,

todos estes estudos hidrogeológicos necessitam do conhecimento da composição isotópica de hidrogênio e oxigênio da precipitação, pois é o fator principal de entrada no ciclo hidrológico (Harvey & Welker, 2000).

É necessário o entendimento da variabilidade temporal e espacial dos isótopos ambientais na precipitação para interpretar os seus valores passados e atuais na água subterrânea. De fato, o conhecimento da composição isotópica (oxigênio e hidrogênio) da precipitação atmosférica é uma ferramenta de extrema importância para pesquisas hidrológicas, hidrogeológicas e climatológicas. O conhecimento preciso da distribuição da composição isotópica da precipitação local e da sua relação com as condições ambientais locais é essencial para estudos hidrológicos regionais (Quijano & Dray, 1983).

Desde 1953, razões isotópicas da água da chuva têm sido registradas por várias estações pelo mundo, pela "International Atomic Energy Agency" (Simpkins, 1995). No Brasil dados de valores de  $\delta D$  e  $\delta^{18}O$  são escassos e não existe nenhuma estação da IAEA em São Paulo.

Como muitas propriedades atmosféricas, a composição isotópica do vapor de água atmosférico e da precipitação é muito variada. No entanto, chuvas individuais deixam poucas marcas na maior parte dos sistemas hidrológicos devido à pouca quantidade e inércia (Yurtsever & Gat, 1981). Desta forma, é necessário obter dados de séries longas de coletas de amostras de precipitação (no mínimo, ao longo de um ano) para verificar a sua participação no ciclo hidrológico.

A determinação das características e origem das águas subterrâneas está entre as áreas de maior sucesso dos isótopos estáveis naturais. Em grande parte, deve-se à natureza conservadora da composição dos isótopos estáveis da água num aqüífero, e por isso é possível caracterizar, na maioria dos casos, a origem das águas. As águas subterrâneas "permanecem" com a composição isotópica da sua origem, durante períodos consideravelmente longos, na ordem dos 10.000 anos, se não forem expostas a temperaturas acima dos 60-80 °C (Gat, 1980).

Na maioria dos casos, os valores de  $\delta D$  e  $\delta^{18}O$  da água subterrânea coincidem, com razoável aproximação, com os observados da média da

precipitação na área de recarga. Há que ter em atenção que, nem toda a precipitação atinge um corpo de água subterrânea, já que pode haver perda por escoamento superficial ou por evaporação, especialmente através da ação das plantas (transpiração). Por isso, esta semelhança entre a composição isotópica da precipitação e da água subterrânea que dela deriva, não é, no entanto, perfeita. São conhecidos casos em que a água subterrânea é, ou mais enriquecida ou mais empobrecida em isótopos pesados. Esta distorção torna-se maior sob condições mais áridas, normalmente na direção do enriquecimento (por evaporação) de isótopos pesados na água subterrânea.

Colocando os valores de  $\delta^{18}$ O em abscissas e os valores de  $\delta$ D em ordenadas, podem-se correlacionar os dois valores. Foi o que fez Craig (1961) introduzindo o conceito de Reta Meteórica Global ou "Global Meteoric Water Line" (GMWL).

## A Reta Meteórica Global

Tendo em consideração a complexidade do ciclo hidrológico, é surpreendente o comportamento previsível do  $\delta^{18}$ O e do  $\delta$ D. A correlação destes dois, a nível global, em águas naturais superficiais foi definida por Craig (1961), através da "reta meteórica global" (GMWL):

$$\delta D = 8 \, \delta^{18} O + 10 \, \% \, SMOW$$

note-se o uso do padrão SMOW como referência. O padrão VSMOW só foi introduzido uma década depois. Contudo, a importância da observação de Craig (1961) é que as águas meteóricas têm um comportamento previsível.

Observações subseqüentes da composição isotópica de precipitações em todo o mundo, já relativas ao padrão VSMOW, redefiniram uma nova relação entre o  $\delta^{18}$ O e o  $\delta$ D (figura 3.1).



Figura 3.1 – Relação entre  $\delta^2$ H ( $\delta$ D) e  $\delta^{18}$ O na precipitação. Os dados são de valores de médias ponderadas de precipitação monitorada por estações da rede global da IAEA, compilados por Rozanski et al. (1993).

Esta reta é, na verdade, uma média de muitas retas meteóricas locais ou regionais, que diferem da reta global devido aos variados parâmetros geográficos e climáticos. Elas terão diferentes inclinações e interseções em deutério. Mesmo assim, o trabalho de Craig (1961) é provavelmente o mais citado em estudos hidrológicos, pois a sua GMWL serve de referência para interpretar a proveniência de águas subterrâneas. Uma observação muito importante efetuada por Craig (1961) é a de que águas isotopicamente empobrecidas estão associadas a regiões frias, enquanto que águas enriquecidas são encontradas em regiões quentes.

A GMWL representa a água que não foi sujeita à intensa evaporação. Aquelas que foram submetidas a uma significativa evaporação, são representadas

28

numa reta com declive menor que 8, e o ponto de interseção desta com a GMWL representa a composição da água superficial antes da evaporação.

Mais tarde, a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), em colaboração com a Organização Meteorológica Mundial (WMO), estabeleceram a Rede Global de Isótopos na Precipitação (GNIP), uma seleção mundial de estações meteorológicas onde são coletadas amostras para monitorar a composição de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D na precipitação. A reta de regressão para as médias de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D medidas na precipitação nestas estações (219), trouxe uma pequena alteração à reta elaborada por Craig (1961):

 $\delta D = 8.17 (\pm 0.07) \delta^{18}O + 11.27 (\pm 0.65) \%$  VSMOW (Rozanski et al. 1993)

Um outro parâmetro importante a retirar da expressão da reta é o valor d (excesso de deutério), onde d =  $\delta D - 8 \delta^{18}O$  (Dansgaard, 1964), que no caso da GMWL é igual a 10 ‰. Não é mais do que a interseção de uma hipotética reta de declive 8, a partir de qualquer ponto, com o eixo  $\delta D$ . No entanto, quando o declive da reta de regressão do  $\delta D$  e  $\delta^{18}O$  for consideravelmente diferente, este valor não terá valor interpretativo.

Como dito anteriormente, a GMWL de Craig (1961) é essencialmente uma média global de muitas retas meteóricas locais, em que cada uma delas é controlada por fatores climáticos locais, incluindo a origem da massa de vapor, evaporação secundária durante a queda de chuva e a sazonalidade da precipitação. Estes fatores afetam quer o declive da reta quer o excesso de deutério. Em estudos regionais é importante comparar os dados das águas superficiais e subterrâneas com a reta meteórica local. Cada área estudada terá uma reta meteórica local, que pode ser semelhante, ou não, à GMWL. É por isso uma ferramenta muito útil em estudos hidrológicos em geral, e de recarga em particular, a obtenção de uma reta meteórica local através dos valores de  $\delta D$  e  $\delta^{18}O$ .

#### 3.2. Hidrogeoquímica

A hidrogeoquímica parte da composição química da água e respectiva caracterização para explicar, entre outras coisas, sua evolução temporal e espacial e as relações com o meio ambiente. O seu uso é geralmente de grande importância no apoio a outros métodos e a interpretação cuidadosa dos respectivos dados, pode conduzir a conclusões importantes que corroborem esses métodos, ajudando a selecionar a solução mais correta entre várias possíveis.

## Composição das águas subterrâneas

Numa água subterrânea natural, a maioria das substâncias dissolvidas encontra-se ionizada. Alguns destes íons são muito freqüentes e representam a maior parte das espécies dissolvidas. Por isso são considerados íons fundamentais e é normal que o seu estudo seja a base de uma grande quantidade de trabalhos hidrogeoquímicos (Stumm, 1981). São eles: cloreto, sulfato, bicarbonato, nitrato, sódio, cálcio, magnésio e potássio.

Em quantidades muito inferiores à dos íons fundamentais há outras espécies chamadas íons menores e, ainda, os elementos traço, por vezes dificilmente medidos por métodos químicos usuais.

# Propriedades geoquímicas principais dos íons das águas subterrâneas Cloreto (Cl<sup>-</sup>)

O fato principal deste íon é o de que mais de <sup>3</sup>/<sub>4</sub> do total existente na crosta superior, atmosfera e hidrosfera, se encontram em solução nos oceanos. Também tem origem na própria água das chuvas, principalmente junto à costa, e da posterior concentração na parte superficial do terreno, devido à evaporação. Os sais "cloretos" são geralmente muito solúveis e raramente chegam a saturar. São muito estáveis, dificilmente alteráveis por fenômenos modificadores (intercâmbio iônico, precipitações, oxidações e reduções, etc.) pelo que constituem excelentes traçadores naturais. Portanto, a circulação de íons de cloreto no ciclo hidrológico acontece, na sua esmagadora maioria, através de processos físicos (Hem, 1970).

As concentrações mais comuns em águas doces variam entre 10 e 250 ppm. A água do mar tem entre 18.000 e 21.000 ppm.

# Sulfato $(SO_4^{2-})$

Procede principalmente de terrenos de origem árida ou marinha. Também provém da oxidação de sulfetos (como a pirita) existentes em todos os tipos de rochas.

Os sulfatos são moderada a muito solúveis na água, excetuando os de estrôncio e de bário. O sulfato mais comum é o de cálcio (SO<sub>4</sub>Ca).

Podem ser um bom indicador de poluição, pois as atividades industriais, urbanas e mesmo agrícolas podem originar sulfatos em quantidades apreciáveis.

Concentrações de sulfato nas águas de chuvas sobre os continentes excedem, normalmente, 1 ppm e têm normalmente maiores concentrações que o cloreto, exceto nas chuvas próximas aos oceanos. Não é incomum obter concentrações de sulfato acima dos 10 ppm (O'Neill, 1993).

Em águas doces normais os sulfatos aparecem em concentrações entre 2 e 150 ppm. Em águas mineralizadas com Ca podem chegar a 5.000 ppm e em certas salmouras, quando associados ao Mg e Na, podem atingir 200.000 ppm. No mar os sulfatos apresentam concentrações em torno de 3.000 ppm.

## <u>Nitrato</u> (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

É resultante de processos de nitrificação natural, de decomposição de matéria orgânica, de contaminações urbana, industrial, agrícola, pecuária, etc.. É muito pequena a quantidade proveniente de minerais nitrogenados (azotados), emanações vulcânicas ou da própria água da chuva.

É relativamente estável por ser muito solúvel e de precipitação difícil. Pode ser fixado pelo terreno em solo vegetal ou, em ambientes redutores, passar a  $N_2$ ,  $NH_4^+$  ou, excepcionalmente, a  $NO_2^-$ . A maioria dos compostos azotados passam a  $NO_3^-$  em meio oxidante, ainda que o amônio ( $NH_4^+$ ) possa perder-se, em parte, como  $N_2$ . É um indicador de contaminação, estando muitas vezes estratificado predominando as concentrações mais elevadas na parte alta dos aqüíferos livres (O'Neill, 1993).

As concentrações em águas doces normais variam entre os 0,1 e 10 ppm, ainda que possam subir até 30-40 ppm. Em águas contaminadas os teores atingem por vezes 200 e, até mesmo, 1.000 ppm. A água do mar raramente tem teor de nitratos acima de 1 ppm (Stumm, 1981).

## Sódio (Na+)

Resulta do ataque a feldspatos, feldspatóides e outros silicatos, lavado de sedimentos de origem marinha e intercâmbio de bases com argilas também marinhas. Também pode provir da contaminação com água do mar, de dissolução de sal-gema e outros evaporitos. Ainda pode ter origem por contaminação urbana e industrial e da própria água da chuva, principalmente no litoral (Hem, 1970).

É altamente solúvel e difícil de precipitar. Aparece muitas vezes associado ao cloreto.

Em águas doces os teores situam-se entre 1 e 150 ppm, mas podem aparecer concentrações muito mais elevadas. A água do mar tem à volta de 10.000 ppm, mas há salmouras naturais que chegam a ter 100.000 ppm.

#### Potássio (K+)

Provém do ataque a silicatos (como o ortoclásio, microclínio, minerais argilosos, micas, etc.) e da dissolução de certos evaporitos. Também pode ter origem em contaminações urbana, industrial e agrícola (adubos).

É muito solúvel e difícil de precipitar, mas é fortemente retido pelas argilas. Esta saturação faz com que a relação rK/rNa (r – miliequivalente) seja muito inferior a 1, exceto em águas muito diluídas em que esse valor é próximo a 1 (Krauskopf, 1967).

As concentrações mais comuns em águas doces situam-se entre 0,1 e 10 ppm, embora possam aparecer valores muito mais elevados (há salmouras com mais de 100.000 ppm). A água do mar tem em torno de 400 ppm.

## Cálcio (Ca2+)

Resultante da dissolução de rochas carbonatadas, do ataque a feldspatos e outros silicatos cálcicos.

Os sais de cálcio são moderada a muito solúveis. A sua estabilidade em solução depende do equilíbrio  $CO_2 - CO_3H^2 - CO_3^2$ , podendo precipitar-se e dissolver-se facilmente por mudança do pH ou da pressão parcial do  $CO_2$ . É muito afetado por intercâmbio iônico (Krauskopf, 1967).

As águas doces têm concentrações entre 10 e 250 ppm e a água do mar tem valores da ordem dos 400 ppm.

## Magnésio (Mg<sup>2+</sup>)

Resultante também da dissolução de dolomitos e calcários dolomíticos e do ataque a minerais magnesianos (silicatos ou evaporitos). Também provém da contaminação com água do mar, bem como de certas indústrias e minas.

Tem propriedades idênticas às do cálcio, mas é mais solúvel embora se dissolva mais lentamente e seja também mais difícil de precipitar.

As concentrações mais comuns em águas doces situam-se entre 1 e 100 ppm. A água do mar tem à volta de 1200 ppm.

## 4. Materiais e métodos aplicados

## 4.1. Pontos de coleta

Amostragens distintas foram realizadas em vários pontos no município de São Paulo. Dependendo do tipo de água a ser coletado, existem diferentes locais de coleta.

Para a determinação da reta meteórica (água de chuvas), foram instalados coletores em quatro locais diferentes, denominados, zonas norte, sul, leste e oeste, a fim de se obter, uma ampla amostragem e observar possíveis variações espaciais. Outra condicionante do local destes coletores era o fato de terem de ficar num local onde se garantisse a sua integridade e bom funcionamento. Na zona oeste foi colocado no telhado do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (USP); os demais ficaram em residências.

Uma vez que um dos objetivos deste estudo é a relação das águas meteóricas com as águas do aqüífero freático, os locais escolhidos para os poços de monitoramento teriam de se situar próximos aos dos coletores e obedecerem a um critério muito importante, que a infiltração da recarga seja direta e em áreas não impermeabilizadas.

No que se refere às amostras de água do Sistema Aquífero Cristalino (SAC) e do Sistema Aquífero Sedimentar (SAS), foram selecionados 20 poços profundos (>50m) dispersos pela cidade de São Paulo.

Como dito anteriormente, para se ter uma boa representatividade da água de chuva da cidade de São Paulo, instalou-se um coletor em cada uma das zonas: norte (Tucuruvi), sul (Campo Grande), leste (Vila Matilde) e oeste (Cidade Universitária da USP) (Figura 4.1). Procuraram-se locais próximos aos coletores, que obedecessem ao critério referido anteriormente, para obter amostras de água do aqüífero freático. Na zona Norte (Tremembé) e Sul (Parque do Estado) foram perfurados dois poços. Na zona Leste utilizou-se um poço (P2) situado no Centro de Lazer Engenheiro Goulart – Parque Ecológico do Tietê (PET-EG), construído pelo projeto intitulado "Modelamento Inverso Tridimensional de Fluxo e Transporte

em Aqüífero Livre e Raso: Aplicação no Parque Ecológico do Tietê – São Paulo", sob coordenação do Professor Ricardo César Aoki Hirata. Na zona Oeste utilizase o poço da Cidade Universitária construído pelo projeto "Os Impactos da Urbanização na Recarga da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê – SP", sob coordenação do mesmo Professor.



Figura 4.1 - Mapa do município de São Paulo com os pontos de coleta de água de chuva e subterrânea.

## 4.2. Metodologia de coleta, preparação e conservação das amostras

Foram coletadas águas da chuva, do aqüífero superficial e dos Sistemas Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC). Cada tipo de água teve o seu processo de coleta, preparação e conservação diferenciado, como exposto a seguir.

## 4.2.1. Água da chuva

Para obter valores de δ18O e δD na água pluvial, a maior preocupação na coleta é a de evitar a perda de isótopos mais leves por evaporação. Para isto, foi montado um sistema, testado com êxito em 2002, pelo Laboratório de Hidrologia Isotópica do GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation), onde a evaporação, e conseqüente perda de isótopos leves, é desprezível. O sistema consiste no acoplamento de um funil a um recipiente de plástico (10L ou 5L, conforme fosse época de muita ou pouca chuva, respectivamente), com a particularidade de existir um tubo que liga a base do funil ao fundo do recipiente, cuja função é impedir o contato da água do recipiente com a atmosfera, onde só a superfície no interior do tubo está em contato com o ar exterior. Existe uma mangueira, de pequeno diâmetro ( $\emptyset \approx 10$  mm), que equilibra a pressão e que tem aproximadamente 6 metros de comprimento para impedir troca de ar atmosférico (Figuras 4.2 e 4.3). O contato da mangueira e do tubo ao recipiente é vedado com silicone. O recipiente encontra-se envolto em papel de alumínio e protegido do sol por uma pequena caixa de madeira, para manter o mais baixa possível a temperatura da água que se encontra no seu interior (Figuras 4.2 e 4.3).







Figura 4.3 - Sistema de coleta de água da chuva, envolto em papel de alumínio, e proteção de madeira.

Em cada um dos quatro locais escolhidos, instalou-se um sistema de coleta, sendo que as partes do sistema (recipiente, funil, tubo e mangueira) foram previamente lavadas com água e detergente, e enxaguadas com água destilada. Antes da instalação do sistema, foi verificado que não havia resquícios de água utilizada na limpeza.

Para a coleta seguinte, o sistema é trocado por outro, previamente descontaminado, enquanto que o retirado passa pelo processo de limpeza para ser usado na próxima coleta.

No final de cada mês registra-se a quantidade de precipitação acumulada e são coletadas amostras em quatro frascos de vidro âmbar com *batock*, de 25 mL, não necessitando filtragem ou adição de conservantes. Duas amostras são destinadas às determinações dos valores de  $\delta D$  e as outras duas para  $\delta^{18}O$ . Utilizam-se duas alíquotas, para manter uma de garantia, no caso de ocorrerem problemas analíticos.

Além da utilização deste tipo de frascos, foi necessário enchê-lo completamente para garantir a inexistência de espaço livre no interior, evitando os processos de fracionamento advindo da evaporação. As alíquotas coletadas têm validade superior a um ano e são armazenadas a temperatura ambiente, longe da incidência de luz direta.

Foi igualmente coletado e armazenado num frasco de Polietileno de Alta Densidade (PAD), um volume de 100 mL, destinado à determinação de ânions (F-, CI-, NO<sub>3</sub>- e SO<sub>4</sub>-), não sendo necessária a adição de conservante. A utilização de frascos de PAD visa evitar possíveis perdas dos elementos através das paredes do frasco, assim como processos de adsorção em suas paredes.

Seguidamente, a fim de eliminar a presença de colóides e outros materiais em suspensão e ou particulados, a amostra foi filtrada, com a ajuda de uma bomba a vácuo manual da marca Nalgene, numa caneca de filtragem a vácuo da MILLIPORE, com membrana de celulose (ou policarbonato) de 45 µm.

As amostras foram armazenadas em geladeira, em temperatura inferior a 5°C, e enviadas para o laboratório para as determinações dos ânions (F-, Cl-,  $NO_3$ - e  $SO_4$ -).

## 4.2.2. Água do aqüífero freático

Como referido anteriormente, foi necessário fazer dois poços de monitoramento em cada uma das zonas onde estes ainda não existiam (norte e sul). Foram executados dois para o caso de um deles ficar inutilizado (por falta de água em época de estiagem). Na zona norte a profundidade foi de cerca de 3,0 m, enquanto que na zona sul essa profundidade foi de cerca de 5,5 m. Os poços foram perfurados, com trado manual, até se atingir 1,5 m abaixo do nível freático. Na base do poço foi instalado um filtro de cerca de 1,0 m de altura. O furo é de três polegadas de diâmetro, sendo que foi realizada amostragem das diferentes litologias perfuradas (Anexo 1). O material dos tubos e das seções filtrantes é em PVC , com uma polegada de diâmetro (Figura 4.4).

Estas águas foram coletadas mensalmente, desde fevereiro de 2004 (mês de conclusão da construção dos poços) até outubro de 2004, tendo o cuidado de esgotar os poços 3 vezes, antes de efetuar a coleta, para garantir a água do aqüífero. Este procedimento é essencial para evitar a coleta de água estagnada dentro do poço. Nos poços de maior diâmetro (zona oeste e zona leste) este procedimento, bem como a coleta da água, é efetuado com bailer, enquanto que nos de menor diâmetro (zona norte e zona sul) é usada uma válvula de pé numa das extremidades de uma mangueira. Tanto o bailer como a válvula de pé têm como função reter a água, permitindo apenas a sua circulação num sentido. Cada poço tem a sua própria mangueira de coleta.

A partir deste ponto, as amostras sofrem os mesmo procedimentos que as de água de chuva, referidas no capítulo anterior.



Figura 4.4 - Esquema dos poços perfurados para a coleta de água subterrânea.

4.2.3. Água do Sistema Aqüífero Cristalino (SAC) e Sedimentar (SAS)

Devido à enorme desconfiança por parte dos possuidores de poços profundos, quer estejam eles situados em residências, shoppings, hospitais, clubes, etc., foi extremamente difícil encontrar pontos para a coleta de águas do SAS e SAC. Ainda assim foram coletadas amostras de 20 poços profundos, com uma boa dispersão por todo o Município de São Paulo e representatividade dos Sistemas Aqüíferos (Figura 4.5).

A coleta destas águas foi efetuada uma única vez, diretamente na boca dos poços. Quando estes não se encontravam em bombeamento contínuo, foi acionado o bombeamento por um período de duas horas. Na ocasião da coleta foram medidos o pH, Eh, temperatura, condutividade elétrica e alcalinidade total.

A partir daqui os procedimentos para a coleta e armazenamento de água para análise de isótopos e ânions são iguais aos da água de chuva.

Para a análise de cátions, de igual forma como se fez em relação aos ânions, é coletado, filtrado e armazenado um volume de 100 mL de água num frasco de Polietileno de Alta Densidade (PAD), mas desta feita é necessário acidificar as amostras com ácido nítrico ultrapuro, para minimizar a oxidação, precipitação e adsorsão dos íons presentes na água. Este efeito consegue a máxima eficiência a pH inferior a 2. Para tal juntou-se 0,1 mL de ácido aos 100 mL da amostra. Por fim preserva-se na geladeira, à temperatura < 4°C, para análise o mais rápido possível.



Figura 4.5 – Localização dos poços profundos, onde se realizaram as coletas de águas do Sistema Aqüífero Sedimentar (SAS) e do Sistema Aqüífero Cristalino (SAC) no município de São Paulo.

## 4.3. Métodos analíticos

As amostras coletadas das águas da chuva, poços superficiais e poços profundos, perfazem um total de 103 (47 de água da chuva; 36 de águas de poços superficiais; e 20 de águas de poços profundos), as quais foram submetidas a determinações analíticas. O amplo espectro analítico inclui determinações de isótopos estáveis ( $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D) e hidroquímica (ânions e cátions).

## 4.3.1. Isótopos estáveis

### Isótopos de oxigênio

Os valores de  $\delta^{18}$ O foram obtidos no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) do Instituto de Geociências da USP.

A análise de  $\delta^{18}$ O em amostras de água baseia-se na troca isotópica que ocorre entre a água e o gás CO<sub>2</sub> de composição isotópica conhecida, de acordo com a reação: H<sub>2</sub><sup>18</sup>O + C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>  $\leftrightarrow$  H<sub>2</sub><sup>16</sup>O + C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O. Para tal, coleta-se uma alíquota de 3 mL da amostra com uma seringa de polipropileno com capacidade para 10 mL. É retirado o ar que possa haver e, em seguida, completa-se a seringa com gás CO<sub>2</sub> e tampa-se a ponta da agulha com uma rolha de borracha. As amostras são então colocadas em banho-maria a 25 °C, onde ficam durante 24 horas. Em seguida as amostras são submetidas à extração e purificação de CO<sub>2</sub>. O gás recolhido é analisado no espectrômetro de massa (Geo 20-20, da Europa) para a determinação das razões <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ( $\delta^{18}$ O). Os resultados são apresentados em relação ao padrão SMOW. O erro analítico é de ± 0,2‰.

### Isótopos de Hidrogênio

Os valores de δD foram obtidos no Laboratório de Física Nuclear Aplicada, pertencente ao Departamento de Geofísica Nuclear do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

O método de análise de deutério em amostras de água baseia-se na reação da água com o cromo a alta temperatura (800 °C), vaporizando quase instantaneamente a água, que é usada para a análise.

São introduzidas alíquotas das amostras de água (entre 0,5 e 2  $\mu$ L) num aparelho (H/Device da Finnigan MAT) que está conectado diretamente ao espectrômetro de massa. Nesse aparelho elas são colocadas em contato com o cromo quente; a reação é feita em vácuo para evitar a interferência do vapor de água atmosférico. As amostras são então analisadas no espectrômetro de massa da Finnigan MAT, modelo DELTA<sup>plus</sup>, onde são obtidos os valores da razão <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H ( $\delta$ D). Os resultados são apresentados em relação ao padrão SMOW. O erro analítico é de ± 1‰.

4.3.2. Hidroquímica

## Ânions

A maioria dos ânions (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2<sup>-</sup></sup>) foi analisada no Laboratório de Hidroquímica do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS) do Instituto de Geociências da USP, que utiliza a cromatografia iônica desenvolvida no cromatógrafo de íons 2010i da DIONEX. As restantes análises foram efetuadas em laboratório privado.

A cromatografia de íons consiste, basicamente, da análise de espécies iônicas em meio aquoso, através da separação destas espécies em colunas de resina de baixa capacidade de troca iônica.

A amostra, injetada sob a pressão atmosférica no sistema, é carreada para a coluna de troca iônica juntamente com o eluente (soluções de hidróxido de sódio). Nesta coluna separadora, os ânions são separados de acordo com a sua relativa afinidade com a resina. A separação dos ânions e seus tempos de retenção na coluna são controlados pela força e composição do eluente, combinado com a natureza da resina de troca iônica. A detecção é feita através de uma célula de condutividade, no entanto, para não haver interferências de cátions na determinação dos ânions e ampliar seus valores de condutividade, estes primeiros íons são retirados por uma coluna supressora. Os valores de condutividade são registrados por meio de "picos" (em relação a um "background") no registrador elétrico. Através do cálculo de área ou altura deste pico em relação a um padrão, são computadas as concentrações de cada elemento aniônico.

O tempo de processamento de análise dos ânions por amostra é de cerca de 7 minutos, e o volume utilizado, em torno de 0,25 mL.

Os limites de detecção do aparelho para o laboratório são os seguintes (valores em mg/L):  $F^-$  (0,016);  $CI^-$  (0,07);  $NO_3^-$  (0,011) e  $SO_4^{2-}$  (0,02). Os limites de detecção fornecidos pelo laboratório privado, onde foram realizadas algumas análises são os seguintes:  $F^-$  (0,5);  $CI^-$  (0,5);  $NO_3^-$  (0,5) e  $SO_4^{2-}$  (0,5).

#### Cátions

Os cátions (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>) foram determinados por absorção atômica no Laboratório de Química, do Departamento de Mineralogia e Geotectônica, Instituto de Geociências da USP.

O princípio básico deste método de análise, a espectrometria de absorção atômica, consiste na medição da energia absorvida de elétrons excitados, que é correlacionável com a quantidade total de átomos (concentração) de um elemento.

O equipamento de absorção atômica é composto, principalmente, pelas seguintes partes:

 fonte de emissão: constituída por uma lâmpada de vapor espectral, para os elementos mais voláteis;

 atomização: aqui a amostra é vaporizada diretamente na chama e os elementos são dissociados através da ação da temperatura;

- monocromador: tem a função de eliminar eventuais radiações parasitas;

- sistema óptico: é um conjunto de lentes de quartzo, ou de espelhos côncavos, que tem a função de focalizar o feixe emitido pela fonte de radiação, no centro da chama e depois na fenda do monocromador;

– detector-leitor: nesta parte do aparelho, a radiação absorvida é detectada e transformada por um sinal elétrico proporcional à intensidade luminosa em um tubo fotomultiplicador, depois amplificado e medido. Os resultados são expressos em absorbância (log  $I_0/I$ , onde  $I_0$  = intensidade incidente e I = intensidade transmitida) que é função linear da concentração (Trescases, 1984)

Os valores obtidos de cada elemento, em absorbância, são então convertidos em ppm através das regressões lineares entre as concentrações dos elementos dos padrões e da respectiva absorbância.

Os limites de detecção do equipamento são (em ppm): Ca<sup>2+</sup> (0,1), Mg<sup>2+</sup> (0,1), Na<sup>+</sup> (0,1) e K<sup>+</sup>(0,5).

### 5. Apresentação e discussão dos resultados obtidos

Os resultados das observações meteorológicas e das análises isotópicas e hidroquímicas obtidos neste estudo vão ser apresentados a seguir, tentando estabelecer relações entre eles, a fim de proporcionar uma ampla e eficaz discussão destes resultados.

#### 5.1. Meteorologia

O estudo teve a duração de um ano, de novembro de 2003 a outubro de 2004, durante o qual foram registrados os valores de precipitação acumulada por mês nos quatro locais onde foram instalados os coletores de água de chuva. Adicionalmente foram obtidos os valores da temperatura, direção do vento e precipitação de uma estação meteorológica instalada no teto do Instituto Astronômico e Geofísico (IAG) da USP. Esta estação encontra-se muito próxima ao coletor de água de chuva instalado na zona oeste (teto do Instituto de Geociências da USP), sendo útil para validar o sistema de coleta e para comprovar que não houve evaporação significativa.

A temperatura média neste período de um ano foi de 20,9°C, variando entre 9,4°C e 35,2°C (amplitude de 25,8°C). O mês mais frio foi o de junho, com uma média mensal de 16,9°C, enquanto que o mais quente foi o de dezembro, com média mensal de 24,1°C (Tabela 5.1).

Os valores da precipitação mensal medidos na estação localizada no IAG variaram entre o máximo de 198,0 mm em fevereiro de 2004 e o mínimo de 3,3 mm em agosto de 2004. Os restantes valores mensais são apresentados na Tabela 5.1, enquanto que a Figura 5.1 mostra a semelhança dos valores registrados no IAG e no IGc, cujo coeficiente de correlação (r) é igual a 0,97. Este valor só não é mais próximo de um porque nos meses de março e junho de 2004, a estação do IAG não coletou informações durante 5 e 7 dias, respectivamente, registrando valores mais baixos de precipitação que o coletor instalado no teto do IGc.

A direção preferencial do vento foi, na grande maioria (à exceção de três meses), SSE. No entanto existem pequenas diferenças em relação à direção mensal do vento com a direção diária do vento em dias de chuva, como pode ser observado na Tabela 5.1.

Mês -	Temperatura (°C)			Precipitação (mm)		Direção do Vento	
	Média	Máx.	Min,	Média	Máx. Dia	Média	Chuva
novembro	22,5	33,4	13,4	72,8	45,0	NNW	NNW
dezembro	24,1	35,2	16,6	128,2	43,2	SE	NW
janeiro	22,8	31,5	16,6	190,4	33,8	SSE	SSE
fevereiro	22,9	32,6	17,6	198,0	71,4	SE	SSW
março *	22,6	31,7	16,6	120,3	30,6	SSE	S
abril	22,6	29,8	16,4	83,6	21,0	SSE	SSE
maio	18,4	27,7	12,4	109,6	34,8	SSE	S
junho *	16,9	24,2	9,8	38,8	11,6	SSE	S
julho	17,0	25,3	10,8	89,5	34,2	SSE	SSE
agosto	18,4	28,6	9,4	3,3	3,6	SSE	S
setembro	22,1	33,2	14,3	19,0	13,8	SSE	E
outubro	20,3	31,7	12,7	137,0	29,8	SSE	WNW SE
Média	20.9	30.4	13.9				<u>t</u>

Tabela 5.1 - Valores mensais da temperatura, precipitação e direção do vento, obtidos na Estação Meteorológica do IAG.

\* Durante os meses de março e junho não foram recolhidas informações durante 5 e 7 dias, respectivamente.

A precipitação mensal nos quatro locais (ZN, ZS, ZL e ZO) teve o seu valor máximo de 464,7 mm em fevereiro de 2004 (ZN) e o mínimo em agosto de 2004 (ZL), onde não choveu. Os demais valores encontram-se na Tabela 5.2, onde se pode verificar que os valores máximos de precipitação ocorreram em todos os locais no mês de fevereiro de 2004 e os menores no mês de agosto de 2004.

Os valores totais acumulados de precipitação ao longo no período do estudo foram para a ZN, ZS, ZL e ZO, respectivamente 1546,5, 1222,5, 1535,5 e 1250,8 mm.



Figura 5.1 – Correlação entre os valores da precipitação mensal observados na estação meteorológica do IAG e no coletor instalado no IGc/USP.

Dete	Precipitação (mm)					
Data	Zona Norte	Zona Sul	Zona Leste	Zona Oeste		
novembro 2003	100,7	97,5	79,6	71,5		
dezembro 2003	195,0	81,2	120,2	126,7		
janeiro 2004	204,7	143,0	263,2	162,5		
fevereiro 2004	464,7	221,0	458,2	234,0		
março 2004	97,5	126,7	100,7	130,0		
abril 2004	156,0	159,2	178,7	81,2		
maio 2004	66,6	58,5	55,3	109,2		
junho 2004	71,5	91,0	71,5	48,8		
julho 2004	96,8	104,0	92,6	102,4		
agosto 2004	1,6	6,5	0,0	3,3		
setembro 2004	16,3	26,6	22,8	22,1		
outubro 2004	78,0	107,2	92,6	159,2		
TOTAL	1546,5	1222,5	1535,5	1250,8		

Tabela 5.2 - Valores mensais e totais anuais (mm) da precipitação nos quatro locais de coleta no município de São Paulo. Valores máximos a azul e mínimos a vermelho.

Nota: Zona Leste: Vila Matilde; Zona Norte: Tucuruvi; Zona Oeste: USP; e Zona Sul: Campo Grande.

Outro dado importante é a diferença, dentro do mesmo mês, entre as precipitações acumuladas dos vários locais. A maior diferença observada foi relativa ao mês de fevereiro, onde a zona norte tem um valor igual a 464,7 mm e na zona sul o valor é de 221,0 mm. Na Figura 5.2 podem ser observadas todas estas diferenças relativas aos 12 meses em estudo.



Figura 5.2 - Precipitação mensal relativa aos quatro locais de coleta no município de São Paulo.

	ZN	ZS	ZL	ZO
ZN	1,000	0,847	0,966	0,818
ZS		1,000	0,896	0,812
ZL			1,000	0,800
ZO				1,000

Tabela 5.3 – Diagrama de correlação de Pearson entre os valores deprecipitação mensais dos quatro locais de coleta em São Paulo.

Correlacionando os valores mensais das quatro zonas (ZN, ZS, ZL e ZO) num diagrama de correlação de Pearson (Tabela 5.3), verifica-se que a melhor 8

correlação existe entre a Zona Norte e a Zona Leste. A menor correlação entre os quatro locais dá-se entre a Zona Leste e a Zona Oeste. Também é possível verificar que a menor correlação entre cada zona é nos extremos opostos, ou seja, entre a Zona Norte e a Sul e entre a Zona Oeste e a Leste.

A média dos valores mensais dos quatro locais de monitoramento é apresentada na Figura 5.3.





De acordo com os dados recolhidos na Climanálise (2003, 2004), durante os 12 meses do estudo, a precipitação em São Paulo deveu-se principalmente à formação de sistemas frontais e à sua passagem sobre o território.

A seguir são descritos os principais processos responsáveis pelas precipitações mensais no território, entre novembro de 2003 e outubro de 2004:

 Novembro de 2003 – seis atuações de sistemas frontais e a presença de nuvens de grande desenvolvimento, proporcionaram chuvas intensas na região de São Paulo. A fraca intensidade das mesmas proporcionou chuvas abaixo da média climatológica. Destes seis sistemas frontais, cinco deles entraram no continente pelo Rio Grande do Sul, o outro entrou pelo litoral do Paraná.

• Dezembro de 2003 – as chuvas ficaram abaixo da média histórica em São Paulo, onde decorreram principalmente da atuação das Frentes Frias (7). Como sucedido no mês anterior, a fraca intensidade das frentes proporcionou totais de precipitação abaixo da média climatológica. A entrada de quase todos os sistemas frontais ocorreu no sul do país (dois no Paraná e quatro no Rio Grande do Sul), à exceção de um, que atuou somente no litoral de São Paulo.

 Janeiro de 2004 – as chuvas continuaram abaixo da média histórica, no entanto, o desenvolvimento de áreas de instabilidade e a configuração de três episódios de Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) favoreceram a chuva na região. Este sistema meteorológico (ZCAS) é típico dos meses de verão e caracteriza-se pela formação de uma banda de nuvens que se estende desde o Brasil Central até ao Oceano Atlântico. Foi o 3º episódio, que provocou a maior parte das chuvas intensas e isoladas em São Paulo. Essas chuvas foram na forma de pancadas, típicas de verão.

 Fevereiro de 2004 – neste mês as chuvas ficaram acima da média histórica. O avanço das cinco Frentes Frias e a configuração de dois episódios de ZCAS foram os principais geradores de chuva na região. Os sistemas frontais tiveram quase todos a sua entrada no Rio Grande do Sul, onde apenas um teve a sua atuação no litoral de São Paulo. O 2º episódio de ZCAS foi o causador do máximo de precipitação diária do ano (71,4 mm). As chuvas foram na sua maioria, como é típico do verão, em forma de pancadas.

 Março de 2004 – três sistemas frontais atuaram na região. O seu avanço rápido contribuiu pouco para o regime de chuvas, que se situou abaixo da média histórica. A entrada destes sistemas frontais deu-se em São Paulo, no Paraná e no Rio Grande do Sul. Chuvas isoladas foram observadas devido à passagem destas Frentes Frias.

 Abril de 2004 – as chuvas estiveram acima da média histórica, decorreram isoladas e devido à passagem de sistemas frontais, três no total. Dois deles entraram pelo Rio Grande do Sul e o 3° por Santa Catarina.  Maio de 2004 – as chuvas estiveram ligeiramente abaixo da média histórica. A entrada de massas de ar frio (seis no total) foi a responsável pela precipitação. Cinco delas entraram pelo Rio Grande do Sul e a outra por São Paulo.

 Junho de 2004 – as chuvas estiveram um pouco acima da média histórica. Houve a passagem rápida de dois sistemas frontais que entraram pelo Rio Grande do Sul.

 Julho de 2004 – foi um mês que voltou a chover acima da média histórica.
A atuação de seis sistemas frontais, alguns deles com rápido deslocamento meridional, favoreceram a ocorrência de chuvas.

 Agosto de 2004 – chuvas abaixo da média histórica, fenômeno associado ao rápido deslocamento dos sistemas frontais (seis neste mês) para latitudes mais ao norte.

 Setembro de 2004 – novo mês com precipitação abaixo da média histórica, onde os cinco sistemas frontais que atuaram na região foram de fraca intensidade e com rápido deslocamento.

• Outubro de 2004 – os totais acumulados estiveram um pouco abaixo da média histórica. A atuação de sistemas frontais foi o principal fator responsável pelas chuvas. Foram quatro sistemas frontais que atuaram na região, dois deles entraram no continente pelo Rio Grande do Sul, um outro por Santa Catarina e o último por São Paulo.

Durante o ano do estudo o regime de chuvas foi o habitual, com inverno seco (20 de junho a 22 de setembro) e verão chuvoso (21 de dezembro a 20 de março), sendo a primavera e o outono, estações de transição entre as outras duas. Foi um ano em que os totais anuais de precipitação foram muito próximos à média histórica e que apesar de algumas diferenças mensais, é considerado um ano hidrológico normal.

Na média dos quatro locais de recolha de água da chuva, os meses de janeiro e fevereiro foram os de maior registro de precipitação (Tabela 5.2), no entanto, o mês de fevereiro destaca-se dos demais, principalmente devido à

precipitação ocorrida nas zonas Leste e Norte, onde esta foi aproximadamente 100% maior do que nas outras duas zonas, Sul e Oeste. Este fenômeno que acontece comumente nos meses de maior pluviosidade, é chamado "ilha de calor" e ocorre em certas áreas da cidade onde há maior retenção de calor devido a: (1) altas concentrações de edifícios, vias pavimentadas e superfícies como o asfalto e o concreto; (2) muitos carros consumindo combustíveis e liberando energia; (3) poluição atmosférica; e (4) falta de vegetação e de espelhos de água. Estas ilhas de calor são áreas densamente urbanizadas aonde as temperaturas chegam a ser até 10°C superiores às encontradas em regiões menos ocupadas, mais arborizadas ou rurais (Ribeiro, 1997).

Como acontece normalmente nas tardes de verão, a brisa marítima, cheia de umidade, costuma entrar na cidade pelo sudeste, vinda da Serra do Mar. Devido à "atração" causada pela ilha de calor, a umidade não costuma chegar na mesma intensidade às diferentes regiões da área metropolitana. As regiões centro-norte e centro-leste são as que possuem temperaturas maiores (Figura 5.4), tendo por isso, maiores precipitações no verão.

Da análise dos dados obtidos acerca dos principais processos geradores de precipitação, percebe-se que a grande maioria das chuvas que afetam a cidade é decorrente da passagem de sistemas frontais, dependendo também da intensidade e rapidez da passagem das mesmas. No entanto, agora se entende a causa dos meses de janeiro e fevereiro serem os de maior acúmulo de precipitação. Esse fato deve-se à formação da ZCAS que, como foi dito anteriormente, ocorreu apenas nesses dois meses.

53



Figura 5.4 – Temperatura aparente da superfície na cidade de São Paulo, em 03/09/1999 às 09:57h. Modificado de Atlas Ambiental do Município de São Paulo (SVMA, 1999).

## 5.2. Água da chuva

Os resultados das águas de chuva são apresentados relativamente aos valores de isótopos ( $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D) e de ânions (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2<sup>-</sup></sup>).

## Isótopos estáveis

As de amostras de água de chuva coletadas todos os meses nos quatro locais, durante o ano de duração do estudo, apresentam valores de  $\delta^{18}$ O que variam entre o valor máximo de 0,9‰ no mês de agosto de 2004 (Zona Norte) e o mínimo de -7,8‰ no mês de fevereiro de 2004, também no mesmo local. A média aritmética é de -4,3 ± 2,0‰, enquanto a média ponderada, em relação à quantidade de precipitação, é de -5,5 ± 2,0‰. Este valor de  $\delta^{18}$ O está de acordo com os dados mundiais de precipitação da IAEA, resumidos por Rozanski *et al.* (1993), que dão para esta zona um valor compreendido entre -4 e -6‰. Os valores de  $\delta$ D têm um valor máximo de 13‰ no mês de agosto de 2004 (ZO) e um mínimo de -59‰ no mês de fevereiro de 2004 (ZN). A média aritmética é de -30 ± 17‰, enquanto a média ponderada é de -40 ± 17‰. Todos os valores encontram-se na Tabela 5.4.

Além destes valores, também estão indicados na Tabela 5.4 os valores de excesso de deutério, "d", parâmetro que foi definido por Dansgaard (1964). É o termo independente da Reta Meteórica, de equação  $\delta D = 8 \delta^{18}O + d$ . O excesso de deutério é normalmente considerado como uma propriedade mais ou menos conservativa na parte atmosférica do ciclo da água, começando na formação do vapor de água pela evaporação até à queda de chuva (Ciais & Jouzel, 1994). Foi estabelecido que os valores de excesso de deutério para eventos de precipitação continental provenientes da umidade oceânica são próximos a +10‰ (Craig, 1961; Dansgaard, 1964).

Neste estudo, os valores calculados de excesso de deutério das chuvas mensais variam entre -9,6‰ e +12,3‰. No entanto, como as amostras de água de chuva são mensais (coleta de 30 dias), este parâmetro não é muito útil, pois ele visa essencialmente determinar diferentes origens de umidade de cada evento de chuva (Harvey & Welker, 2000). No caso do presente trabalho, pode ter havido várias fontes de umidade a produzir chuvas no mesmo mês.

Tabela 5.4 - Valores de  $\delta^{18}$ O,  $\delta$ D e excesso de deutério "d" =  $\delta$ D - 8  $\delta^{18}$ O obtidos em amostras (compostas) mensais de água de chuva provenientes de quatro locais da cidade de São Paulo. Valores em ‰ SMOW.

N° Campo	Referência Geográfica	Data da coleta	δ <sup>18</sup> Ο	δD	d
ZL1		novembro 2003	_4 1		4 0
ZL2	7	dezembro 2003	-5.2	-39	28
ZL3		ianeiro 2004	-5.6	-43	17
ZL4		fevereiro 2004	-7.5	-57	2.8
ZL5		marco 2004	-4.9	-37	2,0
ZL6		abril 2004	-6.9	-47	78
ZL7	Zona Leste	maio 2004	-3.6	-21	2.0
ZL8		iunho 2004	-4.3	-26	83
ZL9	-	julho 2004	-4 1	-20	10.9
ZL10		agosto 2004	Não	se registrou preci	itação
ZL11		setembro 2004			7 1
ZL12		outubro 2004	-35	_31	20
7N1	1	novembro 2003	-0,0	-51	-2,9
ZN2	pan.	dezembro 2003	<u>_</u>	-33	-1.5
ZN3		ianeiro 2003	67	-32	2,8
7N4		fevereiro 2004	-0,7	-49 E0	5,1
ZN5	-	marca 2004	-1,0	-59	3,1
ZN6		narço 2004	-4,0	-34	2,8
7N7	<u>Zona Norte</u>	april 2004	-0,3	-45	5,9
2187 7N8		maio 2004	-3,8	-30	0,2
7N0		Junno 2004	-4,3	-21	7,8
7110		juino 2004	-4,4	-23	12,3
		agosto 2004	0,9	9	1,4
	•	setempro 2004	0,4	8	4,8
<u>ZN12</u>		Outubro 2004	-3,3	-36	-9,6
<u> </u>		novembro 2003	-4.9	-35	4,6
202		dezembro 2003	-5,5	-41	2,9
203		janeiro 2004	-6,1	-45	4,0
204	-	tevereiro 2004	-7,4	-55	3,8
205		março 2004	-4,9	-35	4,4
206	Zona Oeste	abril 2004	-7,1	-50	6,6
207		maio 2004	-3,4	-18	9,6
208		junho 2004	-3,9	-24	7,2
209		julho 2004	-4,3	-24	10,7
2010		agosto 2004	0,2	13	11,3
2011		setembro 2004	-1,8	-3	11,6
2012		outubro 2004	-3,4	-26	0,9
<u>ZS1</u>		novembro 2003	-4.0	-27	4,8
ZS2		dezembro 2003	-4,3	-32	2,4
ZS3		janeiro 2004	-5,2	-39	3,0
ZS4		fevereiro 2004	-6,3	-50	0,0
ZS5	Zona Sul	março 2004	-4,4	-32	3.5
ZS6		abril 2004	-7,2	-53	4,8
ZS7		maio 2004	-4,2	-23	10.7
ZS8		junho 2004	-4.3	-26	8.5
ZS9		julho 2004	-4.4	-23	11.8
ZS10		agosto 2004	-3.1	-19	61
ZS11		setembro 2004	-1.7	-4	9.8
ZS12		outubro 2004	-3.1	-29	-4 0

Analisando os valores isotópicos obtidos em amostras de água da chuva (Tabela 5.4), verifica-se que os padrões gerais de  $\delta^{18}$ O das quatro zonas em estudo mostram claramente os valores mais baixos na época de chuvas que, no ano do estudo, são os meses de janeiro, fevereiro e abril. Os valores mais altos foram verificados nos meses de pouca chuva, ou seja, os meses de agosto, setembro e outubro. Os valores de  $\delta^{18}$ O observados para o mês mais chuvoso (fevereiro) estão de acordo com o chamado "efeito de quantidade" (Dansgaard, 1964). O efeito da quantidade, isto é, a correlação do empobrecimento de isótopos pesados, no caso, baixos valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D, com o aumento de precipitação, pode ser explicado pela preferencial troca isotópica de gotas menores, que são predominantes em chuvas fracas, com a umidade próxima à superfície.

Esse efeito foi observado com muita nitidez em todas as regiões de coleta de precipitação (Figuras 5.5, 5.6, 5,7 e 5.8).



Figura 5.5 – Relação entre a precipitação e o valor de δ18O na Zona Norte da cidade de São Paulo.



Figura 5.6 – Relação entre a precipitação e o valor de δ18O na Zona Sul da cidade de São Paulo.



Figura 5.7 - Relação entre a precipitação e o valor de δ18O na Zona Leste da cidade de São Paulo.

ź


Figura 5.8 – Relação entre a precipitação e o valor de  $\delta^{18}$ O na Zona Oeste da cidade de São Paulo.



Figura 5.9 – Relação entre a média da precipitação e a média dos valores de  $\delta^{18}$ O nas quatro Zonas da cidade de São Paulo.

59

A relação da média dos valores de precipitação com a média dos valores de  $\delta^{18}$ O das quatro zonas da cidade de São Paulo é apresentado na Figura 5.9. Na Figura 5.10 torna-se bem evidente esta relação inversamente proporcional.

Quando ocorre precipitação, a água da chuva é enriquecida em <sup>18</sup>O, enquanto que a umidade residual é empobrecida. Desta forma, a água de chuva de eventos mais tardios de queda de chuva, sendo originária de massas de ar de composição mais empobrecida, é progressivamente mais deplecionada em <sup>18</sup>O, devido ao mecanismo de fracionamento (Dansgaard, 1964). Consequentemente, como mostram os resultados em São Paulo, os meses mais chuvosos produzem valores menores de  $\delta^{18}$ O.



Figura 5.10 – Correlação entre a precipitação mensal e os valores de  $\delta^{18}$ O nas quatro Zonas da cidade de São Paulo.

Os gráficos de correlação entre os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D obtidos em amostras de água de chuva nas zonas norte, sul, leste e oeste são apresentados, respectivamente nas Figuras 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14, onde foram calculadas as Retas Meteóricas para cada zona da cidade de São Paulo.

60

# INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - USP - BIBLIOTECA -T4250



Figura 5.11 - Relação entre os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D das amostras de água de chuva coletadas na Zona Norte da cidade de São Paulo e a respectiva Reta Meteórica (tracejada). A linha contínua representa a GMWL (Global Meteoric Water Line) de Craig (1961).



Figura 5.12 - Relação entre os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D das amostras de água de chuva coletadas na Zona Sul da cidade de São Paulo e a respectiva Reta Meteórica (tracejada).



Figura 5.13 - Relação entre os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D das amostras de água de chuva coletadas na Zona Leste da cidade de São Paulo e a respectiva Reta Meteórica (tracejada).



Figura 5.14 - Relação entre os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D das amostras de água de chuva coletadas na Zona Oeste da cidade de São Paulo e a respectiva Reta Meteórica (tracejada).



Figura 5.15 - Relação entre os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D das amostras de água de chuva coletadas na cidade de São Paulo e a respectiva Reta Meteórica Local – LMWL - para a cidade de São Paulo (tracejada).

O resultado da junção de todos os dados num único gráfico está representado na Figura 5.15, que representa a Reta Meteórica Local da cidade de São Paulo.

Os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D da precipitação geralmente situam-se ao longo da Reta Meteórica Global – Global Meteoric Water Line (GMWL), definida por Craig (1961) como  $\delta$ D = 8  $\delta^{18}$ O + 10. A Reta Meteórica Local – Local Meteoric Water Line (LMWL) apresentada neste estudo para a cidade de São Paulo, tem a seguinte equação:

$$\delta D = 8.2 (\pm 0.3) \delta^{18}O + 5.8 (\pm 1.6) \qquad (r = 0.93)$$

O declive da reta é muito próximo a 8, o que sugere que: (1) os processos de formação de chuvas ocorrentes na cidade se deram sob condições de

63

equilíbrio isotópico (Dansgaard, 1964); (2) as composições isotópicas da precipitação não foram modificadas por evaporação durante a queda das gotas de chuva (Njitchoua et al., 1999). No entanto a LMWL posiciona-se ligeiramente abaixo da GMWL, mantendo o declive, mas com um menor excesso de deutério. Desvios deste tipo são comuns quando existem diferenças em fatores climáticos, como a temperatura do ar, valores sazonais diferentes de precipitação e origem da umidade (Clark & Fritz, 1997), as quais podem ter ocorrido neste estudo.

Com relação à temperatura do ar, foram relacionados os valores da temperatura com os de  $\delta^{18}$ O e verificou-se que a correlação entre estes é inexistente (Figura 5.16). No entanto, não se determinou a temperatura exata de um específico evento de chuva, desta forma a amostra da precipitação representa a média de todas as chuvas que aconteceram no mês.



Figura 5.16 – Correlação entre as médias mensais da temperatura e a média dos valores de  $\delta^{18}$ O determinados em amostras de águas de chuva coletadas nas quatro Zonas da cidade de São Paulo.

Adicionalmente, uma vez que as amostras de água da chuva são amostras compostas de todas as chuvas que aconteceram num determinado mês, estas poderão conter precipitação com umidade de origens diferentes.

Para melhor demonstrar a existência de diferença sazonal nos valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D ao longo dos 12 meses de estudo, foi elaborado um gráfico com os mesmo dados utilizados para construir a LMWL, mas onde são especificados os meses ao longo do ano (Figura 5.17).



Figura 5.17 – Relação entre os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D obtidos em amostras de água de chuva coletadas nos 12 meses do estudo, na cidade de São Paulo. A linha contínua representa a GMWL (Global Meteoric Water Line) de Craig (1961).

No gráfico da Figura 5.18, onde são relacionados os valores médios mensais de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D das amostras de água de chuva, é possível observar que estes se deslocam ao longo da LMWL para valores menores ou maiores conforme o mês é mais ou menos chuvoso, respectivamente.



Figura 5.18 – Relação das médias mensais entre os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D obtidos nas amostras de água de chuva, na cidade de São Paulo.

Nesse gráfico (Figura 5.18) é possível destacar três grupos. O Grupo 1 caracteriza-se por possuir os valores mais negativos de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D, o Grupo 3 tem os valores menos negativos de  $\delta^{18}$ O e valores positivos de  $\delta$ D e, finalmente, os valores do Grupo 2 situam-se entre os dois grupos anteriores. Como analisado anteriormente, estes valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D estão relacionados com a quantidade de precipitação, ou seja, o Grupo 1 é constituído por amostras coletadas nos meses mais chuvosos, o Grupo 3 por amostras coletadas em meses de pouca chuva e o Grupo 2 por amostras com valores intermediários de precipitação.

Uma vez que os valores de  $\delta^{18}$ O têm uma correlação negativa com a quantidade mensal de precipitação, foi estabelecida essa correlação através de regressão linear e obtida uma equação do tipo y = a + bx, onde x são os valores de  $\delta^{18}$ O (‰) e y são os valores de precipitação por mês (mm). Desta forma a equação fica:

$$p = -33,87 - 35,19 \delta^{18}O$$
 (r = -0,73)

Assim, é possível com base no valor de precipitação mensal (mm), estimar os valores de  $\delta^{18}$ O de cada mês.

# Ânions

As amostras de águas de chuva coletadas nos quatro locais da cidade de São Paulo (ZN, ZS, ZL e ZO), do período de novembro de 2003 a outubro de 2004, apresentaram os seguintes valores para a concentração de ânions (Tabela 5.5):

- fluoreto, entre <0,016 a 0,690 mg/L;</li>
- cloreto, entre 0,17 a 8,80 mg/L;
- nitrato, entre 0,070 a 7,730 mg/L;
- sulfato, entre 0,930 a 30,810 mg/L.

Em relação aos valores de concentração dos íons medidos, verifica-se que os valores de fluoreto, nitrato, cloreto e sulfato nas águas de chuva coletadas em todas as quatro zonas de São Paulo (Tabela 5.5) tiveram um comportamento idêntico ao longo do ano. Os valores não mostraram grande variação, no entanto, verifica-se que durante o inverno, quando a precipitação é muito pouca (agosto e setembro), esses mesmos valores têm um aumento brusco (Figuras 5.19, 5.20, 5.21 e 5.22). Tal fato é devido à enorme quantidade destes elementos que se vão concentrando na atmosfera devido à queima de combustíveis fósseis e à atividade de indústrias. Durante o resto do ano, quando as chuvas são mais freqüentes, elas se encarregam de "limpar" o excesso destes elementos do ar, o que não acontece durante os períodos secos. Com o retorno das chuvas esses elementos vão ser trazidos juntamente com a precipitação, mantendo-se depois com os valores mais estáveis e baixos durante o resto do ano.

Os valores de fluoreto, sulfato e cloreto no mês de novembro de 2003, na Zona Norte, também têm valores anômalos, o que pode indicar que tenha chovido pouco no mês anterior naquela zona. No entanto, uma vez que não houve coleta de água de chuva no mês anterior (a coleta foi de novembro de 2003 a outubro de 2004), essa suposição carece de dados que a comprovem. No entanto, na Estação Meteorológica do Horto Florestal (E3-071), que é a mais próxima do local, os valores de precipitação em outubro de 2003 foram de apenas 5,0 mm, ainda que estes valores sejam referentes a apenas os vinte primeiros dias do mês.

Amostra	Referência Geográfica	Data	F'	CI	. NO <sub>3</sub> *	SO4 <sup>2-</sup>
ZL1		11/2003	0,06	0,8	1,88	2,48
ZL2		12/2003	0,04	0,84	1,76	2,74
ZL3		01/2004	0,02	0,42	1,19	1,59
ZL4		02/2004	0,03	0,36	1,55	1,7
ZL5		03/2004	0,04	0,58	1,62	1,84
ZL6	Zona Leste	04/2004	0,03	0,45	1,15	1,73
ZL7	Long Loole	05/2004	0,08	0,62	1,95	3,26
ZL8		06/2004	0,07	0,88	1,46	3,01
ZL9		07/2004	0,05	0,44	0,95	1,67
ZL10		08/2004	Na	ão ocorreu	precipitad	ção
ZL11		09/2004	0,23	3,5	7,73	8,94
ZL12		10/2004	<0,5	1,2	7,7	3,2
ZN1		11/2003	0,69	6,56	1,3	7,95
ZN2		12/2003	0,14	1,53	0,14	1,32
ZN3		01/2004	0,016	0,17	0,89	1,2
ZN4		02/2004	0,018	0,23	1,13	1,37
ZN5		03/2004	0,03	0,44	1,98	1,74
ZN6	Zona Norte	04/2004	0,02	0,27	0,28	1,12
ZN7		05/2004	0,03	0,33	1,15	1,97
ZN8		06/2004	0,03	0,48	0,07	1,66
ZN9		07/2004	0,02	0,28	0,78	1,24
ZN10		08/2004	Valore	s insuficie	ntes para	análise
ZN11		09/2004	0,15	2,28	7,1	8,18
ZN12		10/2004	<0,5	<0,5	0,75	1,30
Z01		11/2003	<0,016	0,36	0,97	1,14
Z02		12/2003	<0,016	0,27	1,3	1,07
Z03		01/2004	<0,016	0,24	0,78	1,02
ZO4		02/2004	<0,016	0,19	0,95	0,93
Z05		03/2004	<0,016	0,3	1,14	1,23
Z06	Zona Oeste	04/2004	0,03	0,21	1,07	1,14
Z07		05/2004	0,06	0,32	0,9	1,42
208		06/2004	<0,5	<0,5	<0,5	1,10
209		07/2004	0,02	0,2	0,77	1,13
2010		08/2004	Valore	s insuficier	ites para	análise
2011		09/2004	U,1	0,95	3,16	5,19
2012		10/2004	<0,5	<0,5	0,99	0,99
251		11/2003	0,04	1,36	1,38	1,89
202		12/2003	0,05	0,74	1,63	2,03
203		01/2004	0,02	0,29	<u>U,//</u>	1,37
204		02/2004	0,02	1,29	1,15	1,4
200		03/2004	0,02	0,45	1,35	1,52
200	<u>Zona Sul</u>	05/2004	0,017	0,18	0,94	1,04
201		06/2004	0.05	0,0	1,04	2,00
200		07/2004	0.04	0,0	0,9	1,03
7810		08/2004	0.04	0,32	0,09	1,23
Z010 ZS11		00/2004	0.40	0,0	0,07	<u>30,01</u>
ZS12		10/2004	<0.10	0 72	0,00 <0.5	1 50
			~U,U	0,70	~0.0	E.UU

Tabela 5.5 - Determinações dos ânions em amostras de água de chuva provenientes dos quatro locais de coleta, durante o ano do estudo, na cidade de São Paulo. Valores em mg/L.

.





Figura 5.19 – Valores da concentração de fluoreto nas amostras de águas de chuva nos quatro locais de recolha da cidade de São Paulo.



Figura 5.20 – Valores da concentração de nitrato nas amostras de águas de chuva nos quatro locais de recolha da cidade de São Paulo.



Figura 5.21 – Valores da concentração de sulfato nas amostras de águas de chuva nos quatro locais de recolha da cidade de São Paulo.



Figura 5.22 – Valores da concentração de fluoreto nas amostras de águas de chuva nos quatro locais de recolha da cidade de São Paulo.

### 5.3. Água do aqüífero freático

Os resultados das águas do aqüífero freático serão apresentados da mesma forma que os da água de chuva.

### lsótopos estáveis

As amostras de água coletadas do aqüífero freático nos quatro locais, desde 10/02/2004 até 16/10/2004, apresentam valores de  $\delta^{18}$ O que variam entre o valor máximo de -4,4‰ no mês de fevereiro de 2004 (ZO) e o mínimo de -6,6‰ no mês de junho de 2004 (ZS). A média aritmética é de -5,2 ± 0,6‰. Os valores de  $\delta$ D têm um valor máximo de -30‰ no mês de junho de 2004 (ZO) e um mínimo de -54‰ no mês de setembro de 2004 (ZL). A média aritmética é de -41 ± 5‰. Os resultados são apresentados na Tabela 5.6.

Em muitas águas subterrâneas, principalmente em águas do aqüífero freático, a composição isotópica é igual à composição da média ponderada anual da precipitação. Em outras, existem importantes diferenças que na sua maioria são devido à infiltração da água subterrânea sofrer influência dos diferentes tipos de solo e vegetação, fluxo em zona não saturada através de porosidade heterogênea, perdas através da evaporação e transpiração e ainda variações sazonais na recarga (Clark & Fritz, 1997).

O conhecimento dos valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D médios por mês ajuda a entender a recarga subterrânea, uma vez que essa recarga natural pode estar limitada a apenas alguns meses do ano, como acontece na cidade de São Paulo (Wahnfried, 2004).

Os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D das águas coletadas em poços superficiais (Tabela 5.6) variam muito menos comparados àqueles observados nas águas de chuva (Tabela 5.4). As Figuras 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26, referentes aos valores de  $\delta^{18}$ O destas duas águas, mostram essa relação.

Tabela 5.6 - Valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D obtidos em amostras de água de poços superficiais provenientes de quatro locais da cidade de São Paulo. Valores em ‰ SMOW.

Nº Campo	Referência Geográfica	Data da coleta	δ <sup>18</sup> Ο	δD
P2ZL1		10/02/2004	-5.1	-41
P2ZL2		16/03/2004	-5,3	-40
P2ZL3		16/04/2004	-5,1	-41
P2ZL4		13/05/2004	-5,3	-44
P2ZL5	Zona Leste	16/06/2004	-5,7	-39
P2ZL6		15/07/2004	-5,4	-39
P2ZL7		18/08/2004	-5,7	-37
P2ZL8		13/09/2004	-5,3	-54
P2ZL9		16/10/2004	-5,3	-31
P2ZN1		10/02/2004	-5,2	-38
P2ZN2		08/03/2004	-5,5	-40
P2ZN3		16/04/2004	-5,9	-43
P2ZN4		13/05/2004	-5,6	-41
P2ZN5	<u>Zona Norte</u>	16/06/2004	-6,0	-41
P2ZN6		15/07/2004	-6,1	-46
P2ZN7		18/08/2004	-6,3	-47
P2ZN8		13/09/2004	-6,0	-37
P2ZN9		16/10/2004	-5,4	-46
P2Z01		11/02/2004	-4.4	-42
P2ZO2		08/03/2004	-5,2	-40
P2ZO3		16/04/2004	-4,9	-39
P2ZO4		13/05/2004	-5,0	-39
P2ZO5	<u>Zona Oeste</u>	16/06/2004	-5,3	-30
P2Z06		15/07/2004	-5,1	-32
P2Z07		18/08/2004	-5,1	-50
P2ZO8		13/09/2004	-4,9	-35
P2ZO9		16/10/2004	-5,1	-40
P2ZS1	•	10/02/2004	-6,3	-44
P2ZS2		09/03/2004	-6,1	-45
P2ZS3		16/04/2004	-6,1	-45
P2ZS4		13/05/2004	-6,3	-45
P2ZS5	<u>Zona Sul</u>	16/06/2004	-6,6	-44
P2ZS6		15/07/2004	-6,4	-44
P2ZS7		18/08/2004	-6,5	-50
P2ZS8		13/09/2004	-6,4	-44
P2ZS9		16/10/2004	-6.3	-34



Figura 5.23 – Valores de  $\delta^{18}$ O nas amostras de águas de chuva e de poços superficiais, coletadas na Zona Norte da cidade de São Paulo.



Figura 5.24 – Valores de  $\delta^{18}$ O nas amostras de águas de chuva e de poços superficiais, coletadas na Zona Sul da cidade de São Paulo.



Figura 5.25 – Valores de  $\delta^{18}$ O nas amostras de águas de chuva e de poços superficiais, coletadas na Zona Leste da cidade de São Paulo. No mês de agosto de 2004 não ocorreu precipitação.



Figura 5.26 – Valores de  $\delta^{18}$ O nas amostras de águas de chuva e de poços superficiais, coletadas na Zona Oeste da cidade de São Paulo.

O gráfico de correlação entre os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D obtidos em amostras de água de poços superficiais coletadas nas zonas Norte, Sul, Leste e Oeste, entre fevereiro de 2004 e outubro de 2004, está representado na Figura 5.27, onde também se encontram os valores medidos em amostras de água da chuva coletadas ao longo de 12 meses, de novembro de 2003 a outubro de 2004.

Existe um agrupamento dos valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D pelas várias zonas de estudo, os valores da Zona Sul são os mais negativos, seguidos pelos da Zona Norte, Zona Leste e finalmente pelos da Zona Oeste (Figura 5.27), que são os menos negativos. Desta forma é visível uma diferença espacial, em São Paulo, entre os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D dos vários locais do estudo apresentado.

As médias ponderadas e aritméticas dos valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D, respectivamente das amostras coletadas em água de chuva e poços superficiais, são muito próximos, com valores menores para as águas da chuva em todos os lugares, à exceção da zona Sul, onde esses valores são maiores que os das águas dos poços superficiais (Tabela 5.7 e Figura 5.28). Estas relações vão ser melhor analisadas adiante, quando forem apresentados e discutidos os valores de concentração de anions nestas águas, uma vez que as águas subterrâneas podem estar contaminadas.

Tabela 5.7 – Médias ponderadas dos valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D determinados em amostras de água da chuva e das médias aritméticas das amostras em poços superficiais. Valores em ‰ SMOW.

Local	Zona	Norte	Zona Sul		Zona Leste		Zona Oeste	
Água	Chuva	Poços	Chuva	Poços	Chuva	Poços	Chuva	Poços
δ <sup>18</sup> Ο	-5,8	-5,8	-5,0	-6,3	-5,7	-5,4	-5,2	-5,0
δD	-43	-42	-37	-44	-42	-41	-37	-34



Figura 5.27 - Relação entre os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D das águas da chuva (pontos pretos) e os das águas de poços superficiais (pontos coloridos) das quatro zonas em estudo na cidade de São Paulo (ZS=Zona Sul, ZN=Zona Norte, ZO=Zona Oeste e ZL=Zona Leste).

# Ânions

As amostras de águas do aqüífero freático, coletadas nos quatro locais em São Paulo (ZN, ZS, ZL e ZO), no período de fevereiro de 2004 a outubro de 2004, apresentaram os seguintes valores para a concentração de ânions (Tabela 5.8):

- fluoreto, entre <0,016 e 3,010 mg/L;
- cloreto, entre 2,030 e 150,310 mg/L;
- nitrato, entre 0,040 e 33,120 mg/L;
- sulfato, entre 0,260 e 59,850 mg/L.

Tabela 5.8 – Determinações dos ânions em amostras de água dos poços superficiais dos quatro locais de coleta, de fevereiro a outubro de 2004, na cidade de São Paulo. Valores em mg/L.

Amostra	Referência Geográfica	Data	F	CI	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO42-
P2ZN1		16/02/2004	0,02	5,73	32,53	0,72
P2ZN2		16/03/2004	0,69	8,62	33,12	0,99
P2ZN3		13/04/2004	0,05	5,20	16,19	0,80
P2ZN4	Zona Norte	16/05/2004	0,04	7,20	21,32	1,07
P2ZN5		15/06/2004	0,03	6,82	20,43	1,18
P2ZN6		18/07/2004	0,02	6,46	21,21	1,50
P2ZN7		13/08/2004	0,04	7,21	16,31	1,16
P2ZN8		16/09/2004	0,04	10,01	20,54	2,01
P2ZS1		10/02/2004	0,02	3,08	7,64	1,30
P2ZS2		08/03/2004	0,06	1,31	0,93	0,36
P2ZS3		16/04/2004	0,27	3,33	1,64	0,66
P2ZS4	Zona Sul	13/05/2004	0,016	2,48	1,62	0,45
P2ZS5	<u>zona oui</u>	16/06/2004	0,02	2,22	1,68	0,39
P2ZS6		15/07/2004	<0,016	2,70	1,33	0,68
P2ZS7		18/08/2004	<0,016	2,03	1,44	0,26
P2ZS8		13/09/2004	<0,016	3,30	1,54	0,27
P2ZL1		16/02/2004	0,42	14,92	0,09	15,96
P2ZL2		11/03/2004	0,14	13,13	0,06	27,15
P2ZL3		08/04/2004	0,30	13,38	0,06	27,16
P2ZL4	Zona Losto	16/05/2004	0,36	11,82	0,09	28,63
P2ZL5	ZUNA LESIE	13/06/2004	0,30	18,37	1,18	25,90
P2ZL6		16/07/2004	0,29	21,50	0,06	29,57
P2ZL7		15/08/2004	0,31	20,41	2,39	28,32
P2ZL8		18/09/2004	0,33	21,78	1,92	30,85
P2Z01		16/02/2004	0,19	46,29	0,17	22,86
P2ZO2		10/03/2004	1,05	56,35	0,09	15,45
P2ZO3		09/04/2004	1,71	108,83	0,06	33,10
P2ZO4	Zona Oeste	16/05/2004	3,01	150,31	0,04	59,85
P2ZO5	Lona Ceale	13/06/2004	1,31	52,95	2,55	20,54
P2ZO6		16/07/2004	1,72	65,12	2,72	26,85
P2Z07		15/08/2004	2,82	76,64	0,15	40,00
P2Z08		18/09/2004	1,89	61,58	1,01	32,15

A presença de nitrogênio nas águas subterrâneas reveste-se de particular interesse porque é o principal indicador de poluição de origem urbana, gerada por sistemas de fossas sépticas, fuga de esgoto, atividades industriais e agrícolas com fertilizantes (Foster & Hirata, 1998). Os compostos nitrogenados como o amônio (NH<sub>4</sub>), existentes no solo, podem oxidar-se para nitrito (NO<sub>2</sub>) que em seguida passam a nitrato, que é a fase final estável do nitrogênio, geralmente encontrado

ŗ

com teores elevados em águas subterrâneas poluídas. As fontes de nitrogênio nas águas naturais são diversas. Os esgotos sanitários constituem em geral a principal fonte, lançando nas águas nitrogênio orgânico devido à presença de proteínas e nitrogênio amoniacal, pela hidrólise da uréia na água, etc. Alguns efluentes industriais também concorrem para as descargas de nitrogênio orgânico e amoniacal nas águas, como algumas indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgicas, farmacêuticas, conservas alimentícias, matadouros, frigoríficos e curtumes. Também nas áreas urbanas, a drenagem das águas pluviais, associadas às deficiências do sistema de limpeza pública, constitui fonte difusa de difícil caracterização (CETESB, 2005).

As águas da Zona Norte são as únicas que possuem valores relativamente altos de nitrato (entre 16,31 e 33,12 mg/L). Uma vez que o ponto de coleta de água subterrânea se encontrava próximo a um local de cultivo de vegetais, inicialmente pensou-se que estes valores altos poderiam ter origem em alguns produtos químicos utilizados para fertilizar o solo. Uma amostra coletada a montante do local, teoricamente sem influência de algum fertilizante, forneceu valores de nitrato muito próximos aos medidos para a água do poço (20,01 mg/L), indicando que os valores de nitrato medidos mensalmente estariam relacionados a outras fontes.

O sulfato também pode ser um bom indicador de poluição, pois as atividades industriais, urbanas e mesmo agrícolas podem originar sulfatos em quantidades apreciáveis. As águas das zonas Leste e Oeste têm valores altos para águas de recarga naturais, indicando possíveis contaminações.

O cloreto nas águas da Zona Oeste também tem valores altos, o que retira a possibilidade de serem consideradas somente águas de recarga pela chuva. No entanto, o local de coleta é próximo do Centro Residencial da Universidade de São Paulo (CRUSP), que pode ser responsável pelo vazamento de esgotos sanitários. É sabido que cada pessoa expele através da urina cerca 6 g de cloreto por dia, o que faz com que amostras de água contaminadas com esgotos apresentem concentrações de cloreto relativamente altas (CETESB, 2005). Ainda na Zona Oeste foram observados altos teores de fluoreto, que podem estar relacionados com o provável vazamento de esgotos do CRUSP, uma vez que uma das grandes fontes locais de fluoreto são as pastas de dente.

As águas da Zona Sul são as únicas que mantêm os valores de concentração dos íons dentro de uma faixa de valores que podem ser considerados provenientes de águas naturais de recarga pela chuva.

Se forem comparados, na Zona Sul, os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D em amostras destas águas (Tabela 5.5) com os valores médios ponderados de amostras de água da chuva dos meses de janeiro, fevereiro e abril de 2004 (precipitação >150 mm), observa-se que os valores de  $\delta^{18}$ O são iguais (-6,3‰) e os de  $\delta$ D muito próximos (-48‰ para amostras de água dos poços e -44‰ para amostras de água de chuva), evidenciando que a recarga foi natural.

De tudo o que foi dito anteriormente verifica-se que, em São Paulo, mesmo em locais onde se poderia julgar não haver contaminação ou mistura de águas, isso acontece. Pode-se dizer que nas áreas de afloramento das formações geológicas, ou seja, onde a rocha está exposta ou recoberta apenas por camadas de solo, a recarga dos aqüíferos, isso é, a infiltração de água, é direta. Por isso, nessas áreas a vulnerabilidade ao risco de poluição é maior (Foster & Hirata, 1988).

Foram elaboradas quatro tabelas (Tabelas 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12) uma para cada zona analisada, com valores do coeficiente de correlação de Pearson, a fim de determinar as relações entre os vários íons e o valor de  $\delta^{18}$ O nas águas subterrâneas superficiais. Foi considerado um valor superior a 0,700 para se considerar uma correlação forte entre as variáveis, valores esses que foram assinalados a cor azul, enquanto que os demais estão a cor vermelha.

A primeira análise que é feita é a de que nenhum dos quatro locais tem o mesmo padrão de correlações entre os vários parâmetros. A Zona Leste destacase por não ter correlação alguma entre as variáveis (Tabela 5.11). A Zona Oeste mantém uma boa correlação entre os íons, mas nenhuma entre estes e os valores de  $\delta^{18}$ O (Tabela 5.12). A Zona Sul também não apresenta correlação entre os íons, mas o Cl- e o F- correlacionam-se com o  $\delta^{18}$ O (Tabela 5.10). Por fim, a Zona Norte apresenta uma boa correlação entre os íons F-, Cl- e NO<sub>3</sub>-, já o íon SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tem uma excelente correlação negativa (-0,966) com o  $\delta^{18}$ O (Tabela 5.9).

Tabela 5.9 – Valores do coeficiente de correlação de Pearson, na Zona Norte, dos íons e  $\delta^{18}$ O.

Zona Norte	Cl	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO42-	δ <sup>18</sup> Ο
Cl	1,000	0,737	0,798	0,112	-0,286
F		1,000	0,915	-0,301	0,212
NO <sub>3</sub>			1,000	-0,026	-0,106
SO42-				1,000	-0,966
δ <sup>18</sup> Ο					1,000

Tabela 5.10 – Valores do coeficiente de correlação de Pearson, na Zona Sul, dos íons e  $\delta^{18}$ O.

Zona Sul	Cl	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO4 <sup>2-</sup>	δ <sup>18</sup> Ο
Cl	1,000	0,506	0,199	0,420	0,722
F		1,000	0,303	0,117	0,743
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			1,000	0,197	0,218
SO42-				1,000	0,443
δ <sup>18</sup> Ο					1,000

Tabela 5.11 – Valores do coeficiente de correlação de Pearson, na Zona Leste, dos íons e  $\delta^{18}$ O.

Zona Leste	Cl	F	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO42-	δ <sup>18</sup> Ο
CI	1,000	0,086	0,676	0,352	-0.535
F		1,000	0,095	-0,442	0,186
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			1,000	0,333	-0,660
SO4 <sup>2-</sup>				1,000	-0,357
δ <sup>18</sup> Ο					1,000

Tabela 5.12 – Valores do coeficiente de correlação de Pearson, na Zona Oeste, dos íons e  $\delta^{18}$ O.

Zona Oeste	Cl	F <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub>	SO4 <sup>2-</sup>	δ <sup>18</sup> Ο
Cl	1,000	0.648	-0,751	0,897	-0,555
F <sup>-</sup>		1,000	-0,713	0,909	-0,176
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			1,000	-0,747	-0,099
SO42-				1,000	-0,475
δ <sup>18</sup> Ο					1,000

## 5.4. Água dos Sistemas Aqüíferos Cristalino (SAC) e Sedimentar (SAS)

### Parâmetros Medidos no Campo

Os valores da temperatura, pH, Eh e condutividade elétrica, por serem instáveis, foram obtidos in-situ através de equipamentos portáteis de precisão WTW Multiline P3 pH/LF-set.

A temperatura é muito importante na coleta de amostras, pois este parâmetro influencia os processos biológicos, químicos e bioquímicos, bem como a solubilidade dos gases dissolvidos.

A condutividade elétrica representa a capacidade da água em transmitir corrente elétrica. Depende das concentrações iônicas e da temperatura e indica a quantidade de sais existentes na coluna de água, e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, níveis superiores a 100 μS/cm indicam ambientes impactados (CETESB, 2005). A condutividade também fornece uma boa indicação das modificações na composição de uma água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. À medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade da água aumenta.

O pH representa a atividade do hidrogênio na água, de forma logaritmizada, resultante, numa primeira fase, da dissociação da própria molécula da água e, posteriormente, acrescida pelo hidrogênio proveniente de outras fontes, tais como efluentes industriais (ácidos sulfúrico, clorídrico, nítrico, etc.) e dissociação de ácidos orgânicos (ácido acético).

As condições de oxidação e redução são controladas pela atividade dos elétrons livres em solução, expressa em mV e denominada Eh.

As águas do SAC, retiradas de 12 poços profundos, e do SAS, coletadas em 8, apresentam valores de temperatura entre 21,0 e 25,6°C, pH de 6,0 a 7,7, Eh entre -37 e 436mV e condutividade elétrica (CE) entre 33 a 542  $\mu$ S/cm (Tabela 5.13). De acordo com os valores de CE destas águas, com valores inferiores a 360  $\mu$ S/cm, elas são fracamente mineralizadas, à exceção da água retirada no poço 16, onde esse valor é de 542  $\mu$ S/cm, indicando uma maior salinização.

N° Campo	T (°C)	рH	Eh (mV)	CE (µS/cm)	Aqüífero
Pp02				33	
Pp04	24,9	6,8	11	339	
Pp06	24,3	7,4	-35	526	
Pp07	23,3	7,1	167	178	SAC
Pp09	22,9	7,7	172	95	<u>343</u>
Pp11	22,5	6,5	262	37	
Pp12	24,3	6,7	200	94	
Pp17	22,6	7,3	-37	98	
Pp01				538	
Pp03	24,1	6,9	220	72	
Pp05	23,3	6,3	138	492	
Pp08	21,0	7,2	137	84	
Pp10	25,6	7,6	166	n.d.	
Pp13	24,7	6,3	254	277	SAC .
Pp14	24,9	7,0	225	298	SAC
Pp15	23,7	6,7	20	356	
Pp16	22,5	6,8	38	542	
Pp18	22,0	6,0	13	47	
Pp19	23,2	6,5	436	71	
Pp20	22,3	6,5	242	76	

Tabela 5.13 - Valores da temperatura, pH, Eh e condutividade elétrica (CE) de águas de poços dos Sistemas Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC).

### Isótopos estáveis

As coletas de água do SAC, efetuadas em 12 poços profundos, apresentam valores de  $\delta^{18}$ O que variam entre o valor máximo de –5,6‰ e o mínimo de –7,2‰. A média aritmética é de –6,1 ± 0,5‰. Os valores de  $\delta$ D têm um valor máximo de -41‰ e um mínimo de -54‰, com média aritmética de -47 ± 3,9‰. As coletas de água do SAS efetuadas em 8 poços profundos, apresentam valores de  $\delta^{18}$ O que variam entre o valor máximo de –4,8‰ e o mínimo de –7,0‰. A média aritmética é de –5,9 ± 0.8‰. Os valores de  $\delta$ D têm um valor máximo de -56‰, tendo uma média aritmética de -48 ± 6,9‰ (Tabela 5.14).

O gráfico de correlação entre os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D obtidos em amostras coletadas em águas de poços dos SAS e SAC, na cidade de São Paulo, está representado na Figura 5.28, onde também se encontram os valores obtidos em amostras de água da chuva coletadas ao longo de 12 meses, de novembro de 2003 a outubro de 2004.

<u>N° Campo</u>	Data	δ <sup>18</sup> Ο	δD	Aqüífero
Pp02	março	-4,8	-43	1018
Pp04	maio	-5,1	-42	
Pp06	outubro	-5,5	-39	
Pp07	outubro	-6,5	-56	646
Pp09	outubro	-7,0	-52	<u> 040</u>
Pp11	outubro	-6,0	44	
Pp12	outubro	-5,7	-56	
Pp17	outubro	-6,9	-54	
Pp01	março	-7,1	-52	
Pp03	maio	-5,9	-47	
Pp05	outubro	-6,0	-42	
Pp08	outubro	-6,0	-47	
Pp10	outubro	-7,2	-54	
Pp13	outubro	-5,8	-51	840
Pp14	outubro	-6,5	-48	<u>3AC</u>
Pp15	outubro	-6,0	-46	
Pp16	outubro	-5,6	-41	
Pp18	outubro	-5,8	-45	
Pp19	outubro	-5,9	-45	
Pp20	outubro	-5,7	-45	1

Tabela 5.14 - Valores de  $\delta^{18}$ O,  $\delta$ D medidos em águas de poços dos Sistemas Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC). Valores em ‰ SMOW.



Figura 5.28 – Relação entre os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D das águas da chuva (em preto) e os das águas de poços dos Sistemas Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC) na cidade de São Paulo.

.

Analisando os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D, verifica-se que existem dois grupos relativamente às águas do SAC (Figura 5.28). O Grupo I possui valores menos negativos de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D relativamente ao Grupo II, sendo este último mais empobrecido em isótopos pesados. Relativamente ao SAS, alguns dos valores das amostras de água encontram-se dentro destes dois grupos, porém existem outras que não se encontram englobadas por eles.

Esta situação vai ser revista com mais detalhe mais adiante, após a análise da composição química destas águas, para determinar a possível existência de contaminações em algumas delas.

## Ânions

As águas do SAC, retiradas de 12 poços profundos, e do SAS, coletadas em 8, apresentaram os seguintes valores para a concentração de ânions (Tabela 5.15):

 $\sim$ 

	SAC	SAS
– fluoreto,	entre 0,02 e 1,69 mg/L;	entre 0,05 e 0,75 mg/L;
- cloreto,	entre 0,93 e 28,00 mg/L;	entre 0,60 e 22,04 mg/L;
– nitrato,	entre 0,14 e 12,00 mg/L;	entre 0,12 e 1,94 mg/L;
– suifato,	entre 0,41 e 67,13 mg/L.	entre 0,38 e 12,00 mg/L.

0 4 0

### Cátions

As águas de do SAC, retiradas de 12 poços profundos, e do SAS, coletadas em 8, apresentaram os seguintes valores para a concentração de cátions (Tabela 5.16):

	SAC	SAS
<i>–</i> cálcio,	entre 1,9 e 64,0 mg/L;	entre 0,6 e 47,0 mg/L;
<ul> <li>magnésio,</li> </ul>	entre 0,5 e 13,2 mg/L;	entre 0,4 e 10,5 mg/L;
– sódio,	entre 3,1 e 117,5 mg/L;	entre 1,7 e 72,0 mg/L;
– potássio,	entre 1,5 e 12,1 mg/L;	entre 1,6 e 6,9 mg/L.

Amostra	F	Cľ	NO <sub>3</sub>	SO42-
Pp02	0,06	3,61	0,69	0,38
Pp04	0,75	14,47	0,12	2,93
Pp06	0,16	22,04	0,46	6,98
Pp07	0,43	21,59	1,94	6,44
Pp09	0,29	0,89	0,17	0,57
Pp11	0,05	0,60	0,31	12,00
Pp12	0,21	1,80	0,22	3,60
Pp17	0,07	0,97	0,41	4,80
Pp01	1,69	17,25	0,30	67,13
Pp03	0,02	0,93	0,46	0,41
Pp05	0,83	23,00	0,20	10,35
Pp08	0,06	2,00	0,14	5,10
Pp10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pp13	0,31	28,00	12,00	3,30
Pp14	0,24	6,40	7,20	3,90
Pp15	0,55	23,00	0,21	12,00
Pp16	0,49	19,00	0,17	3,80
Pp18	0,07	2,40	0,84	1,30
Pp19	0,09	1,80	2,10	3,00
Pp20	0,11	1,60	1,90	1.00

Tabela 5.15 – Determinações de ânions da água dos poços dos Sistemas Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC) na cidade de São Paulo. Valores em mg/L.

Tabela 5.16 – Determinações de cátions da água dos poços dos Sistemas Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC) na cidade de São Paulo. Valores em mg/L.

Amostra	Ca <sup>2+-</sup>	Mg <sup>2+-</sup>	Na <sup>+-</sup>	K⁺
Pp02	1,7	0,5	2,0	2,7
Pp04	4,2	1,2	23,0	2,9
Pp06	47,0	10,5	72,0	6,9
Pp07	5,9	3,3	28,0	5,2
Pp09	4,5	2,4	14,0	3,7
Pp11	0,6	0,4	1,7	4,3
Pp12	4,3	0,5	9,7	1,6
Pp17	5,1	1,5	8,3	6,4
Pp01	14,6	5,95	117,5	2,8
Pp03	4,2	1,4	7,1	2,7
Pp05	64,0	13,2	66,0	5,2
Pp08	4,4	2,8	9,0	2,8
Pp10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pp13	14,5	6,8	21,0	2,9
Pp14	32,0	10,3	11,0	1,5
Pp15	26,0	5,4	29,0	12,1
Pp16	54,0	6,4	42,0	5,5
Pp18	1,9	1,0	3,1	1,9
Pp19	3,9	1,7	10,0	3,3
Pp20	3,7	0,5	5,9	2,9

85

À medida que a água infiltra por entre as camadas de rocha, ela arrasta elementos químicos e altera sua composição. A principio, a água subterrânea tende a aumentar as concentrações de substâncias dissolvidas. No entanto, muitos outros fatores interferem, tais como, clima, composição da água de recarga, tempo de contato água/meio físico, além da contaminação causada pelo homem (CPRM, 2000).

Na generalidade, as águas subterrâneas adquirem a respectiva composição química por interação com as formações geológicas com que estiveram em contacto durante o seu percurso subterrâneo. Todavia, os fenômenos de interação água-rocha não são tão lineares como assumidos. Com efeito, há que contar com ações bioquímicas e ainda com reações químicas que vão se processando no decurso do processo de percolação das águas subterrâneas, desde as áreas de recarga até às nascentes.

O nitrogênio de origem mineral ocorre em rochas denominadas evaporitos que não têm registro de ocorrência no Estado de São Paulo. Dessa forma, podese dizer que o nitrato observado nas águas subterrâneas tem origem no ciclo biológico desse elemento na natureza. Entretanto, concentrações de nitrato acima de 5,0 mg/L indicam uma alteração do equilíbrio natural, principalmente por influência antrópica sobre a qualidade das águas subterrâneas (CETESB, 2004). Assim, essa concentração foi adotada como um valor de alerta. Desta forma, as amostras Pp13 e Pp14, com valores de 12 e 7,2 mg/L respectivamente, encontram-se contaminadas.

Na Figura 5.29 encontram-se discriminados todos os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D das amostras de água coletadas nos poços profundos do SAC e do SAS. Para tentar perceber melhor os resultados apresentados anteriormente na Figura 5.28 foram distinguidas as águas com CE <100 µS/cm, e por isso pouco mineralizadas, daquelas com CE ≥100 µS/cm, mais mineralizadas, uma vez que em geral, níveis superiores a 100 µS/cm indicam ambientes impactados.



Figura 5.29 – Relação entre os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D das águas de poços dos Sistemas Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC) com CE <100  $\mu$ S/cm e com CE >100  $\mu$ S/cm, na cidade de São Paulo.

Na Figura 5.29 é possível verificar com maior detalhe a posição dos pontos ao longo da LMWL. Os círculos cheios azuis são poços com água não contaminada do SAC, pois a sua CE é inferior a 100  $\mu$ S/cm e não possuem altas concentrações de íons indicativos de poluição, enquanto que os círculos vazados azuis são poços com água não contaminada do SAS. O mesmo acontece para os círculos vazados e os cheios de cor vermelha, só que desta vez representam águas possivelmente contaminadas, com CE superior a 100  $\mu$ S/cm, com valores anômalos de íons relativamente às águas de chuva. No entanto, estas últimas não são necessariamente águas contaminadas, pois como foi dito anteriormente, podem conter ânions em concentração maior devido à interação com as formações geológicas com que estiveram em contato durante o seu percurso subterrâneo.

Em relação ao gráfico da Figura 5.28, o Grupo II permanece inalterado, pois é constituído por poços do SAC e SAS com águas naturais. No entanto, o Grupo I sofreu uma redução no número de poços que o constituem porque alguns deles, que se encontravam mais afastados do centro, apresentam valores anormais de íons para águas naturais.

Um outro gráfico, correlacionando os valores de  $\delta^{18}$ O e a cota do nível freático (Anexo 2), foi construído (Figura 5.30). Nele é notória a correlação existente entre os dois parâmetros, mostrando que águas com menor cota do nível freático têm valores de  $\delta^{18}$ O mais negativos, enquanto que os de maior cota têm valores menos negativos.



Figura 5.30 – Relação entre os valores de  $\delta^{18}$ O e da cota do nível freático das águas de poços dos Sistemas Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC), na cidade de São Paulo.

Usando os valores ponderados de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D das águas de chuva dos meses de recarga efetiva (precipitação >150 mm), verifica-se que estes valores estão muito próximos entre si e próximos do Grupo II (Figura 5.31), ou seja, mais negativos e de maior profundidade do nível freático, indicando que tiveram a água da chuva como recarga.

Em relação ao Grupo I, também da Figura 5.31, uma vez que ele é constituído por águas de poços com o nível freático mais próximo da superfície, são mesclas de águas de chuva com águas de fuga da rede da SABESP

(Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo), uma vez que estas têm valores menos negativos de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D (valores inéditos de J.B. Viviani e V.T. Martins).



Figura 5.31 – Relação entre os valores de δ<sup>18</sup>O e δD das águas de poços dos Sistemas Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC), das águas de chuva, nos quatro locais (Zonas Norte, Sul, Este e Oeste), dos meses de maior precipitação mensal (>150 mm) e das águas da rede de abastecimento da SABESP coletadas nas Zonas Leste e Oeste da cidade de São Paulo (dados inéditos de J.B. Viviani e V.T. Martins).

A influência destas águas no processo de recarga, na cidade de São Paulo, é muito importante. A recarga na Bacia do Alto Tietê tem o valor de 345 mm/a, onde 67% do total são de áreas não urbanizadas, 7% de áreas urbanizadas e 26% de fugas da rede da SABESP e de redes de esgoto (Hirata *et al.*, 2002). Este valor de recarga representa uma coluna de água de aproximadamente 0,35 m que penetra num material com porosidade total de 0,2 (Hirata *et al.*, 2001); isto significa que a água de recarga avança cerca de 1,8 m/ano.

Todos os poços do Grupo II têm mais de 150 m de profundidade, o que levaria aproximadamente 80 anos para a água superficial atingir essa

profundidade. Há 80 anos atrás a cidade não possuía recarga antrópica. No caso particular do poço Pp01 (1-ZO na Figura 5.29), pelo fato da sua salinidade estar aumentando com o tempo, sugere-se que a sua recarga tenha sido natural, mas ocorreu em tempo pretérito ao atual (Prof. Ricardo Hirata, comunicação verbal). Somente na década de 1940 é que se inicia o grande crescimento da cidade e alguns anos mais tarde (1954) foi criado o DAE (Departamento de Água e Esgotos). Diferentemente, os poços do Grupo I já sofrem os impactos da recarga antrópica, pois têm no máximo 50 a 60 m de profundidade, o que levaria cerca de 30 anos para a água percorrer a zona não saturada e atingir o nível freático.

Usando os valores médios de  $\delta^{18}$ O das águas de chuva de recarga (>150 mm/mês) coletadas nas Zonas Norte, Sul, Leste e Oeste (-6,7‰), das águas da SABESP (-5,1‰) e das águas do Grupo I (-5,8‰), mescla das duas anteriores, é possível determinar a proporção com que cada uma atua no processo de recarga, da seguinte forma:

-5,1x + -6,7y = -5,8 e x + y = 345

onde x é o valor da recarga por fugas da SABESP, y é o valor da recarga natural e 345 mm/a é o valor total da recarga na Bacia do Alto Tietê, segundo Hirata et al. (2002).

Resolvendo as equações chega-se a um valor de recarga de 194,1 mm/a proveniente de águas de fugas da SABESP e 150,9 mm/a da água da chuva, correspondendo, respectivamente, a 56,3 e 43,7% do total da recarga.

Estes resultados indicam que atualmente a maior parte da recarga dos aqüíferos da cidade de São Paulo não é feita por águas naturais (precipitação), e sim por águas de origem antrópica, na sua maioria provenientes de redes de distribuição.

### 6. Conclusões

×.

As análises isotópicas de O e H ( $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D) e de hidroquímica realizadas em amostras de águas de chuva e subterrâneas, coletadas no período de novembro de 2003 a outubro de 2004, permitiram concluir que:

 Nos quatro locais da cidade de São Paulo (Zonas Norte, Sul, Leste e Oeste) foram registradas leves diferenças na precipitação mensal, exceção feita aos meses de maior pluviosidade, janeiro e fevereiro de 2004 (sob influência da ZCAS – Zona de Convergência do Atlântico Sul), onde essa diferença foi significativa, principalmente nas Zonas Norte e Leste.

Nas águas da chuva é notório o "efeito de quantidade" (Dansgaard, 1964), ou seja, a correlação entre o empobrecimento de valores de δ<sup>18</sup>O e δD com o aumento da precipitação. Usando a correlação negativa dos valores de δ<sup>18</sup>O com a quantidade mensal de precipitação, foi estabelecida a equação:

 $p = -33,87 - 35,19 \delta^{18}O$  (r = -0,73) onde p são os valores de precipitação mensal (mm). Assim, é possível com base no valor de precipitação mensal (mm), estimar os valores de  $\delta^{18}O$  de cada mês.

 Os valores de δ<sup>18</sup>O e δD, das águas de chuva, permitiram construir a Reta Meteórica Local para a cidade de São Paulo, cuja equação é a seguinte:

 $\delta D = 8,2 (\pm 0,3) \delta^{18}O + 5,8 (\pm 1,6)$  (r = 0,93)

 As águas de chuva apresentaram baixas concentrações de cloreto, fluoreto, nitrato e sulfato, com exceção daquelas coletadas nos meses de estiagem (agosto e setembro) onde esses íons acumularam-se na atmosfera e foram removidos durante as primeiras chuvas seguintes.

• Os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D das amostras de águas coletadas em poços superficiais não apresentaram variações significativas ao longo do ano. Em relação aos ânions, as águas das Zonas Norte, Leste e Oeste apresentaram valores anormais, indicando poluição das mesmas. Na Zona Sul isso não foi observado, já que elas apresentaram concentrações de ânions muito próximas às da água de chuva, indicando ser esta a sua recarga.

• Nas amostras de águas coletadas em poços profundos, dos Sistemas Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC), a grande maioria dos valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D posicionou-se ao longo da Reta Meteórica Local. Formaram-se dois Grupos (I e II), um com valores mais negativos (Grupo II) em relação ao outro. O Grupo II, formado por valores mais negativos, também se caracteriza por ter as menores cotas do nível freático. Águas provenientes de dois poços (SAC) apresentaram valores de nitrato acima de 5,0 mg/L, indicando influência antrópica.

• Os valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D obtidos nas amostras de água dos poços profundos (SAC e SAS) do Grupo II se mostraram muito próximos dos valores determinados nas amostras de precipitação dos meses de maior pluviosidade (>150 mm), evidenciando que as águas de chuva são responsáveis pela recarga destes aqüíferos.

Os valores de δ<sup>18</sup>O e δD das águas dos poços profundos (SAS e SAC)
 com cota de nível freático maior e mais próxima à superfície (Grupo I),
 posicionam-se entre os valores das águas de chuva e os valores de águas da rede
 de abastecimento (SABESP), indicando ser uma mistura de águas com estas
 proveniências. Neste caso, a recarga é representada tanto por águas de chuva
 quanto por águas provenientes de fugas de rede de abastecimento.

• Utilizando composições isotópicas obtidas em amostras de precipitação, de água de rede de abastecimento (SABESP) e de águas de poços profundos, e considerando a recarga da Bacia do Alto Tietê igual a 345 mm/a (Hirata et al., 2002), foi possível elaborar um modelo onde a recarga dos aquíferos da cidade de São Paulo é composta por 43,7% de águas de origem natural (precipitação) e por 56,3% de águas de fugas da rede de abastecimento da SABESP.

#### Referências Bibliográficas

Andreo B., Liñán C., Carrasco F., Jiménez de Cisneros C., Caballero F., Mudry D., 2004. Influence of rainfall quantity on the isotopic composition (<sup>18</sup>O and <sup>2</sup>H) of water in mountainous areas. Application for groundwater research in the Yunquera-Nieves karst aquifers (S Spain). *Applied Geochemistry* 19, 561-574.

Atlas Ambiental do Município de São Paulo, http://atlasambiental.prefeitura.sp.gov.br/

- Baertschi P., 1976. Absolute <sup>18</sup>O contente of Standard Mean Ocean Water. *Earth and Planetary Science Letters* 31, 41-344.
- CETESB Companhia de tecnologia de Saneamento Ambiental, 2004. *Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2001-2003*, CETESB, São Paulo, 137pp.
- CETESB Companhia de tecnologia de Saneamento Ambiental, 2005. *Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo 2004*, CETESB, São Paulo, 307pp.
- Ciais P., Jouzel J., 1994. Deuterium and Oxygen 18 in precipitation: an isotopic model including mixed cloud processes. *Journal of Geophysical Research* 99, 16793-16803.

Clark I. D., Fritz P., 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology, Lewis, New York, 328pp.

Climanálise, http://www.cptec.inpe.br/

- Coimbra A. M., Riccomini C., Melo M. S., 1983. A Formação Itaquaquecetuba: evidências de tectonismo no quaternário paulista. In: *Simpósio Regional de Geologia*, SBG/SP, São Paulo, pp. 253-266.
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), 2000. Serviço Geológico do Brasil. *Hidrogeologia - Conceitos e Aplicações.* 2ª ed. Feitosa, A. C e Filho, J. M. (Eds.), Fortaleza.
- Coutinho J. M. V., 1980. Relações litológicas e estruturais da Bacia de São Paulo com o Pré-Cambriano Vizinho. In: *Mesa Redonda ABGE e Sociedade Brasileira de Geologia*, São Paulo. Publicação Especial, São Paulo, pp. 15-23.

.

Craig H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. Science 133, 1702-1703.

Craig H., Gordon L.I., Horibe Y., 1963. Isotopic exchange effects in the evaporation of water, 1. Low temperature experimental results. *Journal of Geophysical Research* 68, 5079-5087.

Dansgaard W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436-467.

- De Wit J. C., Van der Straaten C. M., Mook W. G., 1980. Determination of the absolute D/H ratio of VSMOW and SLAP. *Geostandards Newsletters* 4, 33-36.
- Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE), 1975. Estudo de Águas Subterrâneas, Região Administrativa 1 - Grande São Paulo. São Paulo, 3 vol.
- Eriksson E., 1983. Stable isotopes and tritium in precipitation. In: *Guidebook on nuclear techniques in hydrology*, IAEA, Vienna, pp. 19-27.
- Figueroa S. N., Satyamurty P., Dias P. L., 1994. Simulations of the summer circulation over the South American region with an ETA coordinate model. *Journal of Atmospheric Sciences* 52, 1573-1584.
- Foster S., Hirata R., 1988. *Grondwater pollution risk evaluation: the methodology using available data*. CEPIS/PAHO/WHO, Lima, 78pp.
- Foster S., Morris B., Chilton J., 1999. Groundwater in urban development a review of linkages and concerns. In: *Impacts of urban growth on surface water and groundwater quality*. Ellis J.B. (Eds.), IAHS, 259, pp. 3-12.
- Fritz P., Fontes J. Ch., 1980. Handbook of Environmental isotope Geochemistry. The terrestrial Environment. *Elsevier* v. 1, pp 21-47.
- Gat J. R., Carm, I., 1970. Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. *Journal of Geophysical Research* 75, 3039-3048.
- Gat J. R., 1980. The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation. In: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Fritz P., Fontes J.C. (Eds.), Elsevier, New York, pp. 21-47.
- Gat J. R., 1981. Groundwater. In: Stable Isotope Hydrology: Deuterium an Oxygen-18 in the Water Cycle, IAEA Technical Report Series, 210, Gat J. R., Gonfiantini R. (Eds.), IAEA, Vienna, pp. 223-238.
- Global Network of Isotopes in Precipitation, 2002. A new device for monthly rainfall sampling for GNIP. *Water & Environmental News* 16, 5.
- Hagemann R., Nief G., Roth E., 1970. Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus* 22, 712-715.
- Harvey F. E., Welker J. M., 2000. Stable isotopic composition of precipitation in the semi-arid northcentral portion of the US Great Plains. *Journal of Hydrology* 238, 90-109.
- Hem J. D., 1970. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. Washington, 2nd ed., *Geological Survey Water Supply Paper* 1473, 363pp.

Hendry M. J., 1988. Hydrology of clay till in a prairie region in Canada. Ground Water 26, 607-614.

- Hirata R., Ferreira L. M. R., 2001. Os aqüíferos de la Bacia Hidrográfica do Alto Tietê: disponibilidade hídrica e vulnerabilidade a poluição. *Revista Brasileira de Geociências*, 31(1), 43-50.
- Hirata R., Ferrari L., Ferreira L., Pede M., 2002. La explotación de las aguas subterráneas en la Cuenca Hidrográfica del Alto Tietê (São Paulo, Brasil): crónica de una crisis anunciada. *Boletín Geológico Minero*. 113(3), 273-282.
- IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, http://www.ibge.gov.br/
- Kodama Y. M., 1992. Large-scale common features of sub-tropical precipitation zones (the Baiu Frontal Zone, the SPCZ, and the SACZ). Part I: characteristics of subtropical frontal zones. *Journal of Meteorological Society Japan.* 70, 813-835.
- Krabbenhoft D. P., Bowser C. J., Anderson M. P., Valley J. W., 1990. Estimating groundwater exchange with lakes: The stable isotope mass balance method. *Water Resources Research* 26 (10), 2445-2453.

Krauskopf K. B., 1967. Introduction to Geochemistry. New York, Mc. Graw Hill, 721pp.

- Krouse H. R., Mackay J. R., 1971. Application of H<sub>2</sub><sup>18</sup>O/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O abundances to the problem of lateral mixing in the Liard-Mackenzie River system. *Journal of Earth Sciences.* 8, 1107-1109.
- Lerner D. N., 1990. Groundwater recharge in urban areas. *Atmospheric Environment* 24B (1), 29-33.
- Lerner D. N., 2002. Identifying and quantifying urban recharge: a review. *Hydrogeology Journal* 10, 143-152.
- Longinelli A., Selmo E., 2003. Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *Journal of Hydrology* 270, 75-88.
- Mathieu R., Bariac T., 1996. An isotopic study (<sup>2</sup>H and <sup>18</sup>O) on water movements in clayey soils under a semiarid climate. *Water Resources Research* 32, 779-789.
- Merlivat L., 1978. Molecular diffusivities of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, HD<sup>16</sup>O and H<sub>2</sub><sup>18</sup>O in gases. *Journal of Chemical Physics* 69, 2864-2871.
- Monteiro C. A. F., 1973. *A Dinâmica Climática e as Chuvas no Estado de São Paulo*, São Paulo, 130 pp.
- Nier A. O., 1950. A Redetermination of the Relative Abundances of the Isotopes of Carbon, Nitrogen, Oxygen, Argon, and Potassium. *Physical Review* 77, 789-793.
- Nimer E., 1989. *Climatologia do Brasil*. Rio de Janeiro, IBGE Departamento de Recursos Naturais e Estudos Ambientais. 422 pp.
- Njitchoua R., Sigha-Nkamdjou L., Dever L., Marlin C., Sighpmnou D., Nia P., 1999. Variations of the stable isotopic compositions of rainfall events from the Cameroon rain forest, Central Africa. *Journal of Hydrology* 223, 17-26.
- Nobre C. A., 1988. Ainda sobre a Zona de Convergência do Atlântico Sul: A importância do Oceano Atlântico. *Climanálise* 3(4), 30-33.

O'Neill P., 1993. Environmental Chemistry, London, 2nd ed., Chapman & Hall, 268 pp.

- Payne B. R., 1981. Practical applications of stable isotopes to hydrological problems. In: Stable Isotope Hydrology: Deuterium an Oxygen-18 in the Water Cycle, IAEA Technical Report Series, 210, Gat J. R., Gonfiantini R. (Eds.), IAEA, Vienna, pp. 303-334.
- Quijano L., Dray M., 1983. Origin of Groundwater. In: *Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology* – *1983 Edition*, IAEA Technical Report Series, 91, IAEA, Vienna, pp. 273-283.
- Ribeiro H., 1997. Ilha de Calor na Cidade de São Paulo: sua dinâmica e efeitos na saúde. In: *Seminário Ciência e Desenvolvimento Sustentável.* Anais do Seminário Ciência e Desenvolvimento Sustentável. S. Paulo, Instituto de Estudos Avançados USP, 1997. pp. 13-14.
- Riccomini C., 1989. *O Rift Continental do Sudeste do Brasil*. São Paulo, 256p. Tese. (Doutoramento) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Riccomini C., Coimbra A. M., 1992. Geologia da Bacia de São Paulo. In: Aspectos Geológicos e Geotécnicos da Bacia Sedimentar de São Paulo, ABMS, São Paulo, 59pp.
- Riccomini C., Coimbra A. M., Takyia H., 1992. Tectônica e sedimentação na Bacia de São Paulo. In: *Problemas Geológicos e Geotécnicos na região Metropolitana de São Paulo*, ABAS/ABGE/SBG-SP, São Paulo, pp.21-45.
- Rozanski K., Araguás-Araguás L., Gonfiantini R., 1992. Relation between long-term trend of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science* 258, 982-985.
- Rozanski K., Araguás-Araguás L., Gonfiantini R., 1993. Isotopic patterns in global modern precipitation. Geophysical Monography, *American Geophysical Union* 78, 1-36.
- Sibray S. S., Harvey F. E., Heinen D. E., 1997. Determining recharge sources and the impact of unlined irrigation canals in Western Nebraska, using stable isotope and major ion chemistry and tritium and carbon-14 dating. *Geological Society of America*, Annual Meeting, Salt Lake City, Utah, October 20-23, 29(6), A-382.
- Sidle W. C., 1998. Environmental isotopes for resolution of hydrology problems. *Environmental Monitoring and Assessment* 52, 389-410.

- Siegenthaler V., Oeschger H., 1980. <sup>18</sup>O in precipitation: correlation with temperature and altitude on a regional scale. *Nature* 285, 314-316.
- Simpkins W. W., 1995. Isotopic composition of precipitation in central lowa. *Journal of Hydrology* 172, 185-207.
- Sood D. D., 2003. IAEA activities for the production and utilization of isotopes: Some examples of recent work. *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry* 257, 219-227.
- Stimson J., Rudolph D., Farvolden F., Frape S., Drimmie R., 1993. Causes of groundwater salinization in a low lying area of Cochabamba Valley, Bolivia. Isotope techniques in the study of past and current environmental changes in the hydrosphere and the atmosphere, *IAEA-SM-*329/26, pp. 185-198.

Stumm W., Morgan J. J., 1981. Aquatic Chemistry, New York, 2nd ed., Wiley-Interscience, 780 pp.

- Trescases J. J., 1984. Análise Química por Espectrometria de Absorção Atômica. In: *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia.* Edgard Blucher, São Paulo, pp. 44-83.
- Tse R. S., Wong S. C., Yuen C. P., 1980. Determination of deuterium/hydrogen ratios in natural waters by Fourier transform nuclear magnetic resonance spectrometry. *Analytical Chemistry* 52, 2445-2448.
- Wahnfried I. D., Hirata R., 2004. A Recarga do Aqüífero Sedimentar na Cidade Universitária da USP (São Paulo). In: XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2004, Cuiabá. Livro de Resumos, ABAS - Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, pp. 232-232.
- Yurtsever Y., Gat J. R., 1981. Atmospheric waters. In: *Stable Isotope Hydrology. Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*, Gat J. R., Gonfiantini R. (Eds.), IAEA, Vienna, pp. 103-139.

Anexo 1 – Perfis dos poços de monitoramento





Solo com matéria orgânica,

Areia média a fina, siltosa, de coloração marron claro, inconsolidada e imatura



Areia silto-argilosa de coloração marron escuro, compacta



Areia siltosa, de cor cinza claro compacta

Areia

Areia média a grossa, com argila, mal selecionada, imatura, branca

Anexo 1. Perfil do poço P2ZS de diâmetro igual a 1", localizado na Zona Sul da cidade de São Paulo.



Anexo 1. Perfil do poço P2ZN, de diâmetro igual a 1", localizado na Zona Norte da cidade de São Paulo.

Anexo 2 – Parâmetros dos poços profundos

·	T	····			
Poço	Profundidade	Cota	Profundidade Nível Estático	Cota do nível freático	Aqüífero
Pp03	156	750	40,4	709,6	SAC
Pp05	258	720	29,2	690,9	
Pp01	300	730	95,2	634,8	
Pp10	220	740	98,2	641,9	
Pp13	280	725	75,0	650,0	
Pp14	266	730	59,5	670,5	
Pp15	250	720	23,4	696,6	
Pp16	236	720	6,8	713,2	
Pp19	300	740	21,4	718,7	
Pp20	262	740	22,5	717,5	
Pp08	192	730	28,1	701,9	
Pp18	314	740	14,6	725,5	
Pp06	66	725	9,0	716,0	SAS
Pp12	350	720	25,6	694,4	
Pp04	250	760	15,0	745,0	
Pp02	50	730	8,0	722,0	
Pp07	163	730	53,4	676,6	
Pp09	167	765	97,0	668,0	
Pp11	165	790	64,0	726,0	
Pp17	202	735	96,7	638,3	

Profundidades (m) dos poços profundos e dos seus níveis de água.